

0 10267

N° D'ORDRE :
616.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. HENRI BECQUEREL,

Ingénieur des Ponts et Chaussées.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ABSORPTION DE LA LUMIÈRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mars 1888, devant la Commission d'examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DEBRAY, }
LIPPMANN, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1888

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

MM.

DOYEN	HÉBERT, Professeur.....	Géologie.
PROFESSEURS HONORAIRES	PASTEUR. DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	DEBRAY.....	Chimie.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
PROFESSEURS	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUGLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expérimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
PROFESSEURS ADJOINTS	WOLF.....	Physique céleste.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
SECRETARE	PHILIPPON.	

A LA MÉMOIRE DE MON GRAND-PÈRE

ANTOINE-CÉSAR BECQUEREL,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
PROFESSEUR-ADMINISTRATEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE.

A MON PÈRE

ALEXANDRE-ÉDMOND BECQUEREL,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
PROFESSEUR-ADMINISTRATEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE
ET PROFESSEUR AU CONSERVATOIRE DES ARTS ET MÉTIERS.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR LES

VARIATIONS DES SPECTRES D'ABSORPTION

DANS LES CRISTAUX.

AVANT-PROPOS.

On sait qu'un certain nombre de cristaux naturels ou artificiels ont la propriété de manifester, par transparence, des colorations différentes suivant la direction dans laquelle la lumière les traverse. Lorsqu'on analyse la lumière transmise, au moyen d'un prisme biréfringent, on voit que les deux images sont diversement colorées.

La première observation de ce phénomène a été faite par Arago sur certains échantillons de sulfate de baryte. Quelque temps après, en 1816, Biot ⁽¹⁾ reconnut des phénomènes de coloration analogues à travers des lames minces de tourmaline, et il montra qu'ils étaient produits par l'absorption très inégale que la tourmaline fait subir aux deux rayons, ordinaire et extraordinaire. Brewster ⁽²⁾, l'année suivante, observa le même phénomène dans un

(¹) BIOT, *Traité de Phys.*, t. IV, p. 314; 1816.

(²) BREWSTER, *Edinb. Phil. Journ.*, n° IV, p. 348; 1817. — *Phil. Trans.*; 1819.

grand nombre de cristaux et indiqua également, comme cause du polychroïsme, les absorptions inégales que peut subir chacun des rayons polarisés suivant les directions dans lesquelles ils traversent les cristaux.

Par raison de symétrie, on reconnaît que le phénomène ne doit pas se produire dans les cristaux monoréfringents, que dans les cristaux biréfringents à un axe on peut observer deux teintes différentes, et dans les cristaux à deux axes, trois couleurs distinctes. Telles sont en effet les apparences observées par Haidinger avec sa loupe dichroscopique.

Depuis cette époque les manifestations du polychroïsme ont été signalées dans un très grand nombre de cristaux, et, en outre, de Senarmont ⁽¹⁾ a montré qu'on pouvait obtenir artificiellement des cristaux polychroïques, en faisant cristalliser, dans diverses teintures, des sels donnant naturellement des cristaux incolores.

Dans ces divers travaux, les auteurs s'étaient généralement contentés d'indiquer les teintes différentes observées avec la lumière blanche au moyen de la loupe dichroscopique. Babinet avait fait la remarque importante que, dans la tourmaline et dans la plupart des cristaux polychroïques, le rayon le plus absorbé était celui qui avait la moindre vitesse de propagation. Cette observation, que certains auteurs ont érigée en loi, est loin de s'appliquer à tous les cristaux, et, s'il existe un grand nombre d'exemples où l'absorption inégale des deux rayons a lieu comme dans la tourmaline, on en trouve beaucoup d'autres pour lesquels le rayon le plus absorbé est celui qui a le plus petit indice de réfraction. Ainsi Haidinger ⁽²⁾ a montré que l'ordre des coefficients d'absorption n'était pas le même dans la variété jaune et dans la variété bleue de béryl,

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLI, p. 319; 1854.

⁽²⁾ *Pogg. Ann.*, t. LXV.

qui toutes deux sont négatives. D'après M. Beer (1), le bichromate de potasse, la cyanite, la topaze font exception à la règle de Babinet; l'idocrase et l'acétate de cuivre présentent une inversion des coefficients d'absorption pour les rayons bleus et pour les rayons jaunes et rouges.

On peut ajouter encore les exceptions signalées par M. Grailich (2), dans les variétés colorées d'apatite, et les nombreux exemples que l'on trouvera dans la suite de ces recherches.

Parmi les observateurs que nous venons de citer, M. Beer, le premier, a étudié les phénomènes en les rapportant à des couleurs homogènes définies par leur position dans le spectre. Plus tard, M. Hagen (3), au moyen d'une disposition qui constitue un véritable spectrophotomètre, a étudié, pour des épaisseurs variables et pour des radiations lumineuses de longueur d'onde bien définie, le rapport entre l'absorption du rayon ordinaire et celle du rayon extraordinaire. Il a vérifié que, pour des épaisseurs variables, z , le rapport en question était représenté par une fonction de la forme $e^{-\alpha z}$, et il en a conclu que l'absorption de chaque rayon suivait une loi analogue, l'intensité lumineuse pouvant être représentée par l'expression

$$I = I_0 e^{-\alpha z},$$

α étant un coefficient spécifique de chaque corps pour une radiation déterminée se propageant dans une direction donnée.

Dans ses recherches intitulées : *Krystallographisch optische Untersuchungen* (p. 52), M. Grailich pose en principe que, dans un même cristal, pour une épaisseur $z = 1$, les amplitudes des vibrations lumineuses se propa-

(1) *Pogg. Ann.*, t. LXXXII.

(2) *Krystallographisch optische Untersuchungen*, p. 56; 1858.

(3) *Pogg. Ann.*, t. CVI, p. 33.

geant dans les diverses directions et proportionnelles à $e^{-\frac{\alpha}{2}}$ peuvent être représentées par les rayons vecteurs d'un ellipsoïde dont les axes seraient parallèles aux axes d'élasticité optique pour la radiation étudiée; mais il ne développe pas davantage ces considérations et ajoute seulement que, l'absorption dépendant essentiellement de la direction de la vibration lumineuse, il convient de rapporter les observations du pléochroïsme aux directions des axes d'élasticité optique du cristal, comme l'avait fait du reste Haidinger; puis il fait suivre ces remarques d'une série d'observations de divers cristaux avec la loupe dichroscopique.

Les résultats des recherches les plus récentes sur le pléochroïsme ont été résumées par M. Mallard dans son *Traité de Cristallographie* (t. II, p. 350), et je ne saurais mieux faire que de renvoyer à cet Ouvrage. M. Mallard y développe notamment des considérations générales sur l'absorption et en déduit que, pour les diverses directions des vibrations lumineuses à l'intérieur d'un même cristal, l'expression $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$, dans laquelle α représente le coefficient d'absorption de la formule rappelée plus haut, peut être représentée par les rayons vecteurs d'un ellipsoïde, cet ellipsoïde devant être soumis aux conditions de symétrie intérieure du milieu cristallin.

Dans les divers travaux qui viennent d'être énumérés, les auteurs paraissent s'être attachés à déterminer par des mesures photométriques, généralement très difficiles, les variations d'intensité de radiations bien déterminées.

Des recherches, entreprises depuis plusieurs années sur l'absorption et sur l'émission de la lumière m'ont conduit à étudier le polychroïsme des cristaux à un point de vue différent, et à déterminer non seulement les variations d'intensité d'une radiation donnée, mais principalement

la variation qualitative de l'absorption des radiations de diverses longueurs d'onde, pour les diverses directions de propagation dans un même cristal.

Bunsen (¹), en 1866, avait observé que, si l'on fait traverser un cristal de sulfate de didyme par un rayon de lumière polarisée dans un plan faisant, avec la diagonale horizontale du cristal, un angle de 20°, le spectre d'absorption était légèrement différent de celui qu'on obtient lorsque le rayon incident est polarisé dans un plan rectangulaire. Le Mémoire de Bunsen est accompagné de figures montrant quelques différences entre les deux spectres.

Cette observation ne paraît pas avoir été considérée autrement que comme une manifestation curieuse du polychroïsme; cependant, en 1869, M. Sorby (²) rapprocha l'observation de Bunsen d'une observation analogue qu'il venait de faire au travers de certains jargons ou zircons uranifères. Le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire, dans ces cristaux, ne présentaient pas les mêmes bandes d'absorption.

Ces deux faits, dont l'importance ne semble pas avoir été suffisamment appréciée, sont les seuls qui, à ma connaissance, aient été signalés jusqu'au moment où j'ai eu l'occasion de montrer (³) que tous les cristaux biréfringents donnant des bandes d'absorption présentaient le même phénomène.

Les variations des spectres d'absorption sont, comme on le verra dans la suite de ces recherches, éminemment propres à l'étude des lois de l'absorption, et constituent une méthode nouvelle d'analyse spectrale donnant sur la

(¹) *Pogg. Ann.*, t. CXXVIII, p. 100; 1866.

(²) SORBY, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 58; 1869. — *Phil. Mag.*, t. XXXIX, p. 35; 1870.

(³) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, p. 198; t. CIV, p. 165.

constitution moléculaire des cristaux les renseignements les plus intéressants.

CHAPITRE I.

MÉTHODES D'OBSERVATION.

Les recherches qui vont être exposées ont nécessité deux sortes d'observations optiques :

1° La détermination aussi exacte que possible des positions relatives des régions absorbées, et des bandes plus ou moins fines que présentent les spectres d'absorption des divers cristaux lorsque la lumière les traverse dans différentes directions et la mesure des longueurs d'onde correspondantes ;

2° La mesure des intensités relatives d'une même région du spectre dans les deux rayons réfractés, lorsque la direction des radiations incidentes varie par rapport aux directions principales d'élasticité optique des cristaux.

1. Observation des positions relatives des bandes dans les spectres d'absorption.

Plusieurs dispositions ont été employées pour ces déterminations, suivant que l'on se proposait de faire des observations qualitatives rapides, ou, au contraire, des pointés aussi exacts que le comportaient les instruments.

La plus simple de ces dispositions consiste à substituer à l'oculaire d'un spectroscopie une loupe dichroscopique, et à placer en avant de la fente du spectroscopie la lame cristalline, en lui donnant des orientations convenables et en l'éclairant par des rayons parallèles. On voit alors deux spectres correspondant aux deux rayons qui proviennent du dédoublement du rayon incident par la lame cristalline, et l'on peut aisément en comparer les simili-

tudes et les différences. Si l'on éclaire le micromètre du spectroscopie, on voit l'image de ce micromètre dans chacun des deux spectres donnés par la loupe dichroscopique, ce qui permet de préciser les comparaisons. Cependant, si l'on veut amener les deux spectres à être exactement superposés l'un au-dessus de l'autre, on éteint l'une des images du micromètre, la lumière étant polarisée dans un plan horizontal par suite de sa réflexion sur la face antérieure du prisme.

On peut, au lieu de placer un rhomboèdre de spath à l'oculaire, disposer ce rhomboèdre ou un prisme biréfringent dans le corps de la lunette du collimateur, et le régler une fois pour toutes, de telle sorte que les raies communes des deux spectres soient exactement dans le prolongement l'une de l'autre, pour une région déterminée.

Cette disposition a été employée dans des mesures photométriques dont il sera question plus loin. Un des inconvénients qu'elle présente est que, par suite de la dispersion inégale des deux rayons dans le spath, les deux images ne sont pas ensemble au point, et que les raies communes ne peuvent pas être amenées à coïncider toutes en même temps. C'était là une très grave perturbation pour l'étude des variations de bandes dont il importait de constater la fixité de position.

La disposition suivante, qui a été le plus généralement employée dans ces recherches, permet de faire des comparaisons bien plus précises. On place la lame cristalline que l'on se propose d'étudier en avant de la fente d'un spectroscopie ordinaire à vision directe, et l'on polarise, dans un azimut convenable, la lumière incidente.

Dans ce cas on n'observe plus à l'oculaire qu'un seul spectre à la fois; mais, en disposant convenablement le plan de polarisation de la lumière incidente et la lame cristalline elle-même, on peut obtenir les spectres corres-

pendant à des directions diverses des vibrations lumineuses à l'intérieur du cristal, et les bandes sont rapportées rigoureusement à la même échelle.

Entre la lame cristallisée et la source de lumière, qui était un chalumeau oxyhydrique enfermé dans une lanterne à projections, on avait disposé un prisme de Nicol, mobile autour d'un axe horizontal et monté sur un cercle divisé. On pouvait donc faire tomber sur la lame cristalline des vibrations lumineuses dont l'orientation était très exactement connue, et faire varier cette orientation par rapport aux sections principales de la lame.

Cette lame était généralement fixée dans une pince montée sur un goniomètre identique à celui dont on fait usage pour la mesure de l'angle des axes optiques, de sorte qu'on pouvait la faire tourner d'un angle connu autour d'un axe vertical, et lui donner diverses inclinaisons sur la direction des rayons incidents ; en outre, on pouvait la plonger dans un liquide convenable, généralement l'huile.

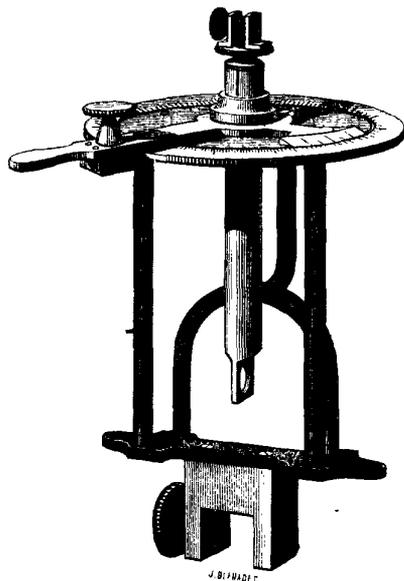
Enfin, lorsqu'il était nécessaire de faire tourner la lame sur elle-même autour d'un axe horizontal, on substituait à la pince du goniomètre un tube en cuivre, terminé par une sorte de tambour formé d'une bague verticale (*fig. 1*), tournant sur elle-même au moyen d'un fil manœuvré par un petit treuil placé à la partie supérieure. La lame était fixée au centre de cette bague et pouvait être plongée dans la cuve à huile.

Les positions des bandes d'absorption des divers spectres étaient relevées aussi exactement que possible au moyen de l'échelle du spectroscopie. On repérait ensuite sur la même échelle les positions d'un grand nombre de raies connues du spectre solaire, ou les raies d'émission de métaux, tels que le lithium, le sodium, le thallium.

Les positions, sur l'échelle, de ces raies dont les longueurs d'onde sont connues, permettaient de construire

une courbe au moyen de laquelle on a pu déduire la longueur d'onde approchée d'une bande, connaissant la position sur l'échelle du spectroscopie.

Fig. 1.



Dans les conditions des expériences présentes, les longueurs d'onde ne pouvaient être déterminées à plus de $0^{mm},0000001$ près, de sorte que, dans les Tableaux qu'on trouvera plus loin et où les longueurs d'onde sont évaluées en millièmes de millimètre, on ne peut en général répondre de l'exactitude du premier chiffre décimal, à une unité près.

On a eu également recours à la photographie pour fixer les images des spectres dans la région lumineuse et dans la région ultra-violette; puis, pour la région infra-rouge, on a utilisé les phénomènes de phosphorescence; mais ces procédés ne permettent pas encore d'obtenir la pré-

B.

3

sion des observations faites avec l'œil ; aussi la plupart des déterminations ont-elles été limitées à la région visible comprise entre les raies C et G du spectre solaire.

2. *Mesures photométriques.*

Les mesures photométriques tiennent une place secondaire dans ces recherches ; cependant quelques-unes ont été nécessaires pour contrôler des déductions tirées des observations spectroscopiques.

Comme ces vérifications demandaient une grande exactitude, les mesures photométriques ont été l'objet de précautions toutes spéciales. La description des méthodes expérimentales et des causes d'erreurs diverses qu'il importe d'éviter offre donc un intérêt particulier, non seulement pour le but présent, mais encore en vue des observations analogues que l'on peut se proposer de faire ultérieurement.

Pour mesurer le rapport des intensités de radiations de longueur d'onde déterminée dans les deux rayons polarisés donnés par une lame cristalline biréfringente à faces parallèles, on a fait usage des dispositions suivantes :

1° Les rayons lumineux émanés soit du soleil, soit de la chaux incandescente d'un chalumeau oxyhydrique, traversaient horizontalement un prisme de Nicol mobile autour d'un axe horizontal, et monté sur un cercle divisé. Ces rayons venaient ensuite tomber sur la fente d'un spectroscopie, à vision directe, dans le collimateur duquel était un prisme biréfringent donnant deux spectres superposés, dont les raies étaient dans le prolongement l'une de l'autre et dont les plans de polarisation étaient rectangulaires.

On déterminait exactement, au moyen du nicol mobile, en éteignant l'une ou l'autre des deux images spectrales,

les azimuts correspondant aux plans principaux du prisme biréfringent; puis, lorsque les vibrations lumineuses polarisées incidentes faisaient avec ces plans un angle θ , le rapport des intensités des deux spectres était donné par la loi de Malus et égal à $\cot^2 \theta$.

Cela posé, on interposait la lame cristalline à étudier entre le nicol mobile et la fente du spectroscope, en ayant soin de régler très exactement la position de la lame, de telle sorte que ses plans principaux fussent exactement parallèles à ceux du prisme biréfringent. Cette condition s'obtenait en éteignant l'un des deux spectres avant d'interposer la lame cristalline; puis, après l'avoir placée sur le trajet de la lumière, en tournant cette plaque sur elle-même de façon à rétablir l'extinction.

Ce réglage préalable une fois fait, on tournait le nicol polariseur jusqu'à ce que les deux images spectrales eussent la même intensité dans la région que l'on se proposait d'étudier. On pouvait même, au moyen d'un écran présentant une ouverture plus ou moins étroite et placé près du diaphragme de l'oculaire, ne laisser arriver à l'œil que la région lumineuse étudiée.

Soit θ l'angle dont il a fallu tourner le nicol pour obtenir l'égalité des deux images; on a

$$\frac{I_e}{I_o} = \cot^2 \theta.$$

Cette méthode, qui a l'avantage de permettre d'étudier facilement une région bien déterminée des spectres d'absorption des substances diverses, présente une cause d'erreur qu'il importe d'éliminer, et qui est la suivante :

Les faces extrêmes du système des prismes à vision directe et les autres faces de ces prismes sont toutes verticales; mais leurs normales font avec la direction des rayons incidents des angles qui atteignent et dépassent 45° . Les radiations incidentes polarisées, suivant qu'elles

vibrent verticalement ou horizontalement, sont réfléchies ou réfractées sur ces diverses faces en inégale proportion, ce qui influe sur la position du nicol dans laquelle on observe l'égalité de teinte. Les vibrations verticales sont plus affaiblies que les vibrations horizontales.

On peut éliminer cette cause d'erreur en faisant deux observations d'égalité de teinte des deux images spectrales pour deux positions rectangulaires de la lame étudiée ; en effet, soit m le coefficient d'affaiblissement de l'intensité des vibrations verticales par rapport à l'intensité des vibrations horizontales, après leur passage au travers du spectroscopé : si, dans la position où la lame a été réglée, la vibration extraordinaire est verticale, on aura

$$\cot^2 \theta' = \frac{m I_e}{I_o} ;$$

en tournant la lame de 90° sur elle-même, la vibration ordinaire devient verticale, et l'observation de l'égalité de teinte donne

$$\cot^2 \theta'' = \frac{I_e}{m I_o} ,$$

et l'on voit que l'on aura

$$\frac{I_o}{I_e} = \sqrt{\cot^2 \theta' \cot^2 \theta''} .$$

En prenant la racine carrée du produit des rapports obtenus dans les deux positions rectangulaires, on aura le rapport cherché, et l'erreur due à l'inégale proportion de lumière polarisée transmise par le spectroscopé est ainsi éliminée.

2° La deuxième disposition employée est fondée sur le même principe, mais le spectroscopé n'est plus placé entre le polariseur et l'analyseur. La source de lumière était, soit une flamme monochromatique, soit la lumière solaire ou la lumière Drummond réfractée par un prisme et donnant un spectre qu'on recevait sur un écran ; une

petite ouverture pratiquée dans cet écran ne laissait passer qu'une région étroite du spectre, dont on pouvait préalablement connaître les longueurs d'onde extrêmes. Ces rayons, sensiblement homogènes et parallèles, traversaient le nicol mobile, puis la lame cristalline à étudier, et enfin un prisme biréfringent qui les séparait en deux faisceaux. Ceux-ci étaient reçus sur un verre dépoli et leur image diffuse examinée à la loupe.

On pouvait ainsi, après avoir exactement réglé le parallélisme des plans principaux de la lame cristalline, du prisme biréfringent et du polariseur, comme il a été dit plus haut, amener les deux images à avoir même intensité, en tournant le nicol d'un angle convenable. La formule rappelée plus haut donne le rapport des intensités.

Cette méthode a fourni des résultats contrôlant les mesures faites au moyen de la première disposition. Elle a notamment permis de constater l'influence de la diffusion qui se produit dans un grand nombre de cristaux, soit par suite de réflexions sur des clivages intérieurs, soit par la constitution même du cristal, et dont les effets perturbateurs ne peuvent souvent être éliminés des observations.

CHAPITRE II.

CRISTAUX UNIAXES.

Les phénomènes d'absorption, observés au travers des cristaux uniaxes, ne sont qu'un cas particulier de ceux que présentent les cristaux biaxes. Cependant, comme l'absorption a une relation intime avec la constitution moléculaire des milieux cristallisés, il convient d'aborder l'étude que nous poursuivons par les cristaux uniaxes qui présentent des conditions de symétrie particulièrement simples.

Lorsqu'un cristal biréfringent uniaxe manifeste une absorption élective des radiations lumineuses, cette ab-

sorption n'est pas la même pour le rayon ordinaire et pour le rayon extraordinaire.

Si les spectres d'absorption présentent des bandes plus ou moins fortes, plus ou moins fines, plus ou moins nombreuses, il est aisé de vérifier que le spectre du rayon ordinaire reste le même pour la même épaisseur de cristal traversé, quelle que soit la direction de la propagation de la lumière au travers de celui-ci. Le rayon extraordinaire, au contraire, donne un spectre variable avec la direction de propagation de ce rayon par rapport à l'axe du cristal.

On avait pensé (1) que les variations observées par Bunsen étaient fonction de la vitesse de propagation des divers rayons et pouvaient se rapprocher de ceux qu'on observe quand on dissout une même substance colorante dans des liquides d'indices variés ; les spectres d'absorption de ces substances ainsi dissoutes se composent d'un même nombre de bandes occupant des positions différentes dans le spectre, et d'autant plus déplacées vers la région la moins réfrangible, que les indices des dissolvants sont plus grands.

Depuis que cette opinion a été émise, il a été reconnu que le déplacement des bandes dans les divers dissolvants était probablement dû à des modifications chimiques des substances absorbantes ; les expériences exposées à la suite de ce Mémoire, et relatives aux spectres d'absorption des divers composés du didyme, viennent à l'appui de cette manière de voir.

Si les positions des bandes d'absorption étaient uniquement fonction de la vitesse de propagation des radiations lumineuses correspondantes, on devrait observer, dans les cristaux uniaxes, que les spectres des divers rayons extraordinaires qui se propagent dans des direc-

(1) KUNDT, *Pogg. Ann., Jubelband*, p. 615 ; *Wied. Ann.*, t. IV, p. 34 ; 1878.

tions diversement inclinées sur l'axe seraient composés des mêmes bandes déplacées d'une quantité variable avec l'indice de réfraction correspondant.

Les expériences présentes ont montré que le phénomène était tout autre. Les bandes d'absorption observées dans les diverses directions au travers d'un même cristal *ont des positions fixes dans le spectre*; les longueurs d'onde des radiations absorbées sont constantes, mais l'intensité de l'absorption est variable, et il arrive même que, pour des directions déterminées, certaines bandes disparaissent complètement.

Nous venons de dire que les bandes d'absorption observées au travers d'un même cristal dans des conditions physiques identiques, mais dans des directions différentes, occupaient dans le spectre des positions fixes. Il convient de faire à cette occasion une remarque générale qui s'applique à l'ensemble de ce travail : c'est que, si ces bandes présentent réellement de petits déplacements, ils sont inférieurs à ceux que permettent de constater les appareils dont nous avons fait usage.

Pour le but que nous nous proposons, une dispersion trop grande aurait eu l'inconvénient de ne pas donner dans le champ visuel une portion suffisamment étendue du spectre d'absorption, alors que la présence d'un certain nombre de bandes est favorable à la comparaison des spectres entre eux. Aussi avons-nous le plus généralement fait usage d'un spectroscopie à vision directe dans lequel les raies D_1 et D_2 du sodium étaient nettement dédoublées de façon à occuper environ $\frac{1}{3}$ d'une des divisions de l'échelle micrométrique de l'appareil. On voit donc qu'avec cet instrument on aurait pu apercevoir un déplacement correspondant à une variation de longueur d'onde environ moitié de la différence entre les longueurs d'onde des deux raies D .

En outre, pour bien établir la fixité des bandes au

travers d'un même cristal, nous avons étudié certains spectres avec les appareils les plus dispersifs que l'on possède aujourd'hui, notamment avec un des magnifiques réseaux tracés par la machine de M. Rowland. Ce réseau contient 14436 lignes par pouce anglais, soit 568,35 traits par millimètre. En se plaçant sous une incidence oblique, on peut voir, au minimum de déviation, le quatrième spectre de diffraction, et dans ce spectre les deux raies D_1 et D_2 dispersées de façon à former un angle de $8',5$ environ.

Dans ces conditions, avec une lunette d'ouverture et de distance focale convenables, on pouvait estimer une variation de $1^{\text{mm}} \times 10^{-8}$ dans la longueur d'onde; même avec cette extrême sensibilité les bandes d'absorption, tout en manifestant des variations d'intensité, ont paru *fixes*.

Pour étudier les spectres d'absorption du rayon extraordinaire lorsque celui-ci se propage dans des directions faisant avec l'axe des angles variés, on peut, soit tailler dans le même cristal diverses lames à faces parallèles normales à ces directions, soit prendre une lame parallèle à l'axe, la plonger dans un liquide convenablement réfringent, et lui donner des inclinaisons diverses sur la direction des rayons incidents, en faisant tourner cette lame autour d'une droite perpendiculaire à l'axe.

Si, en même temps, on a soin de disposer le polariseur de manière que la vibration lumineuse incidente soit perpendiculaire à la direction autour de laquelle se fait la rotation de la lame, on observera les diverses apparences que peuvent présenter les spectres extraordinaires. On peut ainsi faire varier la direction de la propagation du rayon extraordinaire à l'intérieur du cristal depuis la direction normale à l'axe jusqu'à une direction très inclinée dont la limite dépend des indices relatifs du cristal et du liquide dans lequel il est plongé.

On reconnaît alors que le spectre d'absorption correspondant à chaque direction est formé par la superposition,

avec des intensités variables, de deux séries de bandes dont les positions sont fixes ; l'une de ces séries, que nous appellerons *spectre ordinaire*, constitue le spectre du rayon ordinaire ; l'autre, que nous appellerons *spectre extraordinaire*, est formée de bandes qui présentent une absorption maximum pour une direction de propagation normale à l'axe et qui présentent une absorption minimum ou même disparaissent complètement lorsque la lumière se propage parallèlement à l'axe.

Si l'on définit la direction de la vibration lumineuse par celle de la section principale du nicol polariseur, on reconnaît que le *spectre ordinaire* d'absorption correspond à des vibrations lumineuses se propageant dans le cristal en restant normales à l'axe, et le *spectre extraordinaire* à des vibrations lumineuses parallèles à l'axe.

Par raison de symétrie, on voit donc que le spectre ordinaire doit être le même dans toutes les directions et subsister seul lorsque la lumière se propage parallèlement à l'axe. Pour cette direction particulière, on peut donc observer le spectre ordinaire sans le secours d'un polariseur.

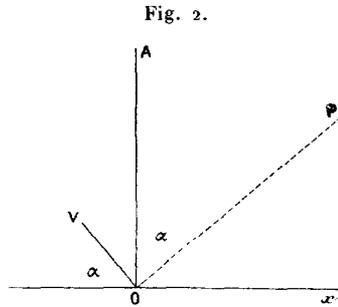
Le spectre extraordinaire n'apparaît isolé que si les vibrations lumineuses qui traversent le cristal vibrent parallèlement à l'axe.

Lorsque ces vibrations font avec l'axe un angle quelconque et sortent du cristal en vibrant parallèlement à la direction des vibrations incidentes, l'expérience nous apprend que le spectre d'absorption observé est la superposition avec des intensités variables du spectre ordinaire et du spectre extraordinaire. Tout se passe donc comme si, dans le rayon extraordinaire, la vibration se décomposait réellement en deux mouvements dirigés l'un suivant l'axe, l'autre normalement à l'axe, et que ces directions fussent les seules suivant lesquelles les mouvements vibratoires se produisent à l'intérieur du cristal. Ces deux mouvements vibratoires se composeraient à leur

sortie du cristal pour donner une vibration résultante parallèle à la direction de la vibration primitive.

Nous avons cherché à vérifier numériquement les conséquences de cette hypothèse.

Soient OA l'axe du cristal (*fig. 2*), OV la direction de



la vibration extraordinaire considérée se propageant suivant OP . Nous supposons que OV se décompose en deux mouvements de même période dont les amplitudes seront $OV \cos \alpha$ et $OV \sin \alpha$, suivant les directions Ox et OA . Posons $OV = 1$: après avoir traversé l'unité d'épaisseur du cristal, chacune des composantes est affectée d'un coefficient d'affaiblissement différent, et les amplitudes deviennent $a \cos \alpha$ et $b \sin \alpha$, a et b étant des coefficients plus petits que l'unité. Ces mouvements composants donneront, en se composant de nouveau suivant OV , une amplitude résultante

$$a \cos^2 \alpha + b \sin^2 \alpha$$

et, l'intensité étant proportionnelle au carré de l'amplitude, on aura, pour valeur de cette intensité,

$$i = (a \cos^2 \alpha + b \sin^2 \alpha)^2.$$

Pour $\alpha = 0$, on a l'intensité du rayon ordinaire

$$I_0 = a^2$$

quand OV est parallèle à OA, on a l'intensité du spectre extraordinaire

$$I_e = b^2;$$

en posant

$$\frac{I_e}{I_o} = \frac{b^2}{a^2} = K^2,$$

on voit que le rapport des intensités du rayon extraordinaire suivant OP et du rayon ordinaire peut s'écrire, pour la radiation considérée,

$$\frac{i}{I_o} = \left(\frac{a \cos^2 \alpha + b \sin^2 \alpha}{a} \right)^2 = (\cos^2 \alpha + K \sin^2 \alpha)^2,$$

et si l'on pose

$$\frac{i}{I_o} = K'^2,$$

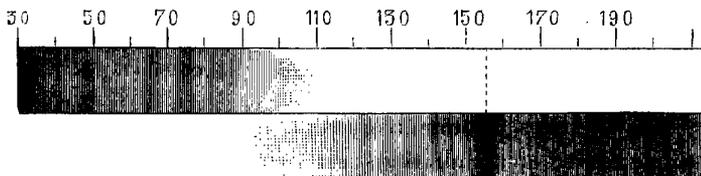
K. et K' pouvant être déterminés par expérience, on aura à vérifier la relation

$$K' = \cos^2 \alpha + K \sin^2 \alpha.$$

La vérification a été faite avec la pennine (silicate hydraté d'alumine et de magnésie, avec fer et chrome), qui cristallise en rhomboédres.

Les deux spectres principaux d'absorption de ce cristal sont représentés dans la figure ci-jointe (*fig. 3*), qui dis-

Fig. 3.



pense d'une description plus détaillée, et les mesures photométriques ont porté sur des radiations comprises entre les raies C et D du spectre solaire et correspondant

environ à la division 70 de l'échelle figurée ci-contre, les raies D coïncidant avec la division 80; l'échelle est du reste la même que celle à laquelle ont été rapportés tous les Tableaux qui suivent et dans lesquels on a établi la correspondance entre cette échelle arbitraire et l'échelle des longueurs d'onde.

Dans un fragment de cristal de pennine on a fait tailler quatre faces, deux à deux, parallèles et presque rigoureusement équidistantes, les premières parallèles à l'axe, les secondes ayant leur normale inclinée de $60^{\circ} 52' 30''$ environ sur l'axe.

Au travers des faces parallèles à l'axe le rapport des intensités de la même région spectrale dans les deux rayons donnait le nombre K^2 . Au travers des deux autres faces on obtenait le rapport K'^2 avec

$$\alpha = 60^{\circ} 52' 30''.$$

La méthode photométrique décrite plus haut, au moyen d'un spectroscopie muni d'un prisme biréfringent et d'un polariseur mobile, a donné les résultats suivants :

		Faces	
		obliques sur l'axe $\alpha = 60^{\circ} 52' 30''$.	
		$K' = \cos^2 \alpha + K \sin^2 \alpha$	
	K observé.	calculé.	observé.
Première position	5,81	»	4,38
Seconde position	4,30	»	3,39
Moyenne géométrique.	5,00	4,04	3,86

Les mesures photométriques faites par la seconde méthode, avec des radiations un peu moins réfrangibles transmises par un verre rouge, ont donné :

K observé.	K' calculé.	K' observé.
5,78	4,63	4,11
5,84	4,69	4,04

Ces nombres donnent une idée du degré d'exactitude que l'on peut attendre de ces mesures.

Si l'on observe que la diffusion intérieure tend à rapprocher les nombres observés de l'unité, on en déduira que la vérification précédente est satisfaisante, surtout lorsqu'il s'agit de décider entre la formule donnée plus haut et les formules entièrement différentes qui peuvent se déduire d'autres hypothèses sur la décomposition et la recomposition des vibrations lumineuses à l'intérieur d'un cristal.

On peut donc se rendre compte des phénomènes d'absorption dans les cristaux uniaxes, en supposant que toute vibration extraordinaire s'est décomposée à l'intérieur du cristal en deux vibrations, l'une parallèle, l'autre normale à l'axe. Ces deux directions sont du reste les seules pour lesquelles la direction de la réaction élastique intermoléculaire coïncide avec la direction du mouvement vibratoire.

Ces considérations fondamentales établies, nous allons donner la description des principaux spectres d'absorption que nous avons étudiés. Les Tableaux et les dessins qui suivent ne représentent pas la totalité des bandes dont on pourrait constater l'existence dans les spectres étudiés, mais seulement les bandes les plus facilement visibles de la région la plus lumineuse entre les raies C et G du spectre solaire. Les longueurs d'onde des bandes les plus intenses sont indiquées par des caractères différents.

La plupart des cristaux présentent dans la région ultraviolette et dans la région infra-rouge des bandes d'absorption plus ou moins nettement observables et qui n'ont pas été rapportées ici en raison de la précision moindre des observations. Pour compléter les Tableaux relatifs à chaque cristal, les spectres les plus remarquables ont été dessinés et reproduits dans les Planches ci-jointes. Les spectres des cristaux uniaxes sont groupés sur la *Pl. I.*

On a déjà vu plus haut les spectres de la pennine, qui présentent de larges régions d'absorption. Les cristaux dont il va être question donnent des spectres tout différents, comprenant des bandes nombreuses et fines.

Schéelite de Traversella.

La schéelite (tungstate de chaux) de Traversella contient du didyme, d'après M. Cossa (1), qui a montré, en outre, que le tungstate de didyme est isomorphe au tungstate de chaux.

Les spectres de ce cristal sont très remarquables et peuvent servir de type pour l'étude présente. Ces spectres sont figurés *Pl. I.* Les positions et les longueurs d'onde approchées des principales bandes sont indiquées dans le Tableau qui suit :

Schéelite de Traversella (Piémont).

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
77,0	594,6	»	»
78,1	592,6	78,1	592,6
80,0	588,8	»	»
80,2	588,5	80,2	588,5
81,2	586,6	81,2	586,6
82,2	584,9	82,2	584,9
85,1	579,7	85,1	579,7
86,2	577,7	»	»
88,2	574,5	88,2	574,5
116,5	533,0	117,4	531,8
119,8	529,0	120,5	528,2
121,8	526,6	»	»

Le spectre ordinaire se compose de bandes fines et peu

(1) COSSA, *Atti della R. Accademia dei Lincei*, 3^e série, vol. III: 1879.

intenses; le spectre extraordinaire est, au contraire, caractérisé par deux très fortes bandes $\lambda = 584,9$ et $\lambda = 574,5$.

Si l'on examine l'absorption au travers d'une lame perpendiculaire à l'axe, même assez épaisse, on distingue avec peine les bandes fines du spectre ordinaire; mais, pour peu que la direction de la propagation s'écarte de l'axe, on voit aussitôt apparaître les deux fortes bandes du spectre extraordinaire.

Apatite jaune d'Espagne et phosphorites vertes diverses.

Certaines variétés d'apatite jaune d'Espagne (fluophosphate de chaux cristallisant en prismes hexagonaux) contiennent du didyme et manifestent quelques bandes d'absorption, ainsi que l'a observé M. Cossa. Les divers échantillons que j'ai recueillis m'ont donné les deux spectres décrits ci-après :

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
»	»	75,0	598,4
79,0	591,8	79,0	591,8
80,5	588,0	80,5	588,0
81,5	586,2	81,5	586,2
»	»	83,0	583,4
84,0	581,6	85,5	579,5
86,8	576,6	86,2	577,7
88,1	574,6	88,1	574,6
»	»	117,5	531,5
»	»	118,7	530,0
121,3	527,0	120,8	527,6
»	»	123,0	525,0
131,2	515,3	134,5	511,6
164,0	482,7	»	»

Des cristaux de phosphorite verte de Jumillac et d'autres cristaux de phosphorite d'Arendal ont donné des spectres d'absorption qui n'ont pas paru différer de celui qui vient d'être décrit.

Parisite.

La parisite (carbonate de cérium, lanthane, didyme avec calcium et fluor) est un cristal très riche en didyme et donnant les spectres qui ont été figurés *Pl. I.*

L'examen de ces dessins permettra de saisir les nombreuses différences qui existent entre les deux spectres.

Les longueurs d'onde approchées des bandes dessinées sont rapportées dans le Tableau suivant :

Parisite.

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
»	»	41,8	682,5
43,7	676,8	43,7	676,8
44,9	673,5	63,0	650,0
60,6	630,0	75,2	597,9
»	»	77,1	594,4
76,5	595,4	77,8	592,7
79,2	590,5	»	»
80,5	587,9	80,5	587,9
82,0	585,2	»	»
83,5	582,5	83,5	582,5
»	»	84,8	580,2
85,3	579,3	»	»
86,5	577,4	86,5	577,4
87,9	575,0	87,9	575,0
»	»	88,6	573,6
»	»	90,2	570,8
»	»	113,9	536,0
»	»	114,8	535,0
116,3	532,7	116,3	532,7
117,2	531,4	117,6	531,4

Spectre ordinaire		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
120,1	528,5	120,1	528,5
122,2	525,9	»	»
124,0	523,7	»	»
125,2	522,7	»	»
126,0	521,2	126,0	521,2
128,5	518,3	127,8	519,2
133,0	513,2	de 133	de 513,2
134,8	511,3	à	à
136,0	510,0	136,0	510,0
141,0	504,6	»	»
163,5	483,2	163,5	483,2
173,0	475,3	»	»
179,8	470,6	179,8	470,6
216,0	445,1	216,0	445,1

Ces spectres, dont l'aspect est tout à fait semblable à celui des spectres d'absorption des sels de didyme obtenus cristallisés artificiellement, seront utilement comparés à ces derniers dans la suite de ces recherches.

Xénotime.

Le xénotime (phosphate d'yttria avec erbine et terres analogues) donne des spectres qui se résolvent en un grand nombre de lignes fines dont l'aspect, très remarquable, a été reproduit *Pl. I.*

Le Tableau suivant donne les longueurs d'onde approchées de ces lignes :

Xénotime.

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
45,8	670,0	38,8	692,0
46,3	669,0	43,0	679,1
47,4	665,5	46,0	669,6
B.			

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
48,9	661,3	47,0	666,7
49,6	659,3	47,4	665,5
50,4	656,6	49,9	658,1
51,1	655,0	50,1	657,5
51,8	653,1	51,0	655,1
52,6	651,0	51,5	653,9
53,5	649,0	52,2	652,3
55,1	644,0	53,9	647,7
55,6	642,9	54,2	646,5
"	"	55,1	644,0
98,5	557,8	55,6	642,9
102,5	551,9	"	"
103,5	550,3	103,5	550,3
104,4	549,1	"	"
105,6	547,5	105,6	547,5
106,4	546,2	106,8	545,7
107,8	544,5	107,8	544,5
108,0	544,2	108,0	544,2
108,8	543,0	"	"
110,0	541,5	110,0	541,5
110,5	540,8	111,2	539,8
111,3	539,6	111,8	539,0
113,1	537,3	118,5	530,4
120,3	528,2	121,1	527,3
123,0	525,0	122,5	525,6
123,5	524,4	123,5	524,4
124,0	523,7	124,0	523,7
125,0	522,5	125,0	522,5
125,7	521,6	"	"
126,2	521,0	126,1	521,2
153,5	492,3	151,6	494,2
157,2	488,9	153,0	492,8
158,1	488,1	158,4	487,8
159,0	487,3	"	"
160,1	486,3	"	"
195,1	458,6	"	"
200,2	455,3	"	"
207,3	450,6	"	"

Zircons-jargons uranifères.

Les zircons ou jargons, qu'on trouve en Norwège et à Ceylan, donnent des spectres à bandes observés par M. Sorby (1) qui, après avoir cru à l'existence d'un corps nouveau, le *jargonium*, a reconnu que l'absorption était due à la présence de l'uranium qu'il pensait devoir former une combinaison spéciale avec la zircone. J'ai eu l'occasion de montrer (2) que ces bandes étaient tout à fait semblables à celles que donnent les composés de protoxyde d'uranium, dont les spectres n'avaient pas été étudiés jusqu'alors, et qu'elles révèlent dans le zircon la présence d'un composé uraneux.

Le Tableau suivant donne les positions et les longueurs d'onde des bandes que j'ai observées dans divers échantillons :

Zircon uranifère.

Spectre ordinaire.		Spectre extraordinaire.	
Micromètre.	Longueurs d'onde.	Micromètre.	Longueurs d'onde.
39,2	691,0	»	»
»	»	42,0	682,0
48,1	668,5	»	»
49,9	658,0	49,5	659,3
51,3	654,4	52,3	652,0
»	»	64,5	621,0
»	»	67,5	614,0
79,2	590,2	79,5	589,1
80,8	587,1	80,8	587,1
95,5	562,1	»	»
»	»	109,0	542,6
112,6	537,8	»	»
130,5	516,0	»	»
132,8	513,4	»	»
135,0	521,0	»	»
163,9	483,0	»	»

(1) SORBY, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 58; *Phil. Mag.*, t. XXXIX, p. 35.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sc.*, t. CI, p. 1252.

A ces exemples, on peut encore ajouter les spectres de l'idocrase (orthosilicate d'alumine et de chaux, des oxydes ferrique, ferreux, de magnésie, quelquefois de potasse, d'oxyde de cuivre et de manganèse). Le spectre ordinaire contient une bande caractéristique à la division 189 du micromètre $\lambda = 462,5$, qui disparaît dans le spectre extraordinaire.

Les phénomènes qui viennent d'être décrits suffisent à montrer comment l'absorption se manifeste dans les cristaux uniaxes. La finesse de certaines bandes rend compte de la précision avec laquelle on a pu constater leur fixité, lorsque la lumière se propage dans diverses directions au travers du cristal. Les aspects si différents du spectre ordinaire et du spectre extraordinaire de certains cristaux ont permis de reconnaître la présence de ces deux groupes de bandes dans le spectre des rayons extraordinaires se propageant dans une direction oblique sur l'axe du cristal.

Les faits fondamentaux qui résultent de ces observations et qu'il convient de rappeler en terminant ce Chapitre sont donc les suivants :

1° Les bandes observées au travers d'un même cristal ont des positions fixes dans le spectre; leur intensité seule varie.

2° Les spectres d'absorption observés dans des directions quelconques au travers d'un cristal uniaxe sont formés par la superposition de deux séries de bandes correspondant l'une à des vibrations normales à l'axe, l'autre à des vibrations parallèles à l'axe.

3° Pour tout rayon ordinaire, c'est-à-dire pour toute vibration normale à l'axe, le spectre d'absorption est le même à égalité d'épaisseur de matière traversée. Pour tout rayon extraordinaire, c'est-à-dire pour toute vibration orientée dans le plan de l'axe du cristal et de la direction de propagation, le spectre d'absorption est le même que si cette vibration se décomposait en deux autres, l'une pa-

rallèle à l'axe, l'autre normale à l'axe, pour se composer de nouveau à la sortie du cristal et former une vibration résultante parallèle à la direction de la vibration lumineuse incidente.

CHAPITRE III.

CRISTAUX BIAxes.

La coïncidence que l'on vient de constater entre les directions de symétrie des phénomènes d'absorption et les directions principales d'élasticité optique dans les cristaux uniaxes permettait de prévoir que des relations du même ordre entre l'absorption et l'élasticité optique se retrouveraient dans les cristaux biaxes.

On sait que les conditions de symétrie cristallographique permettent de classer ces cristaux en trois systèmes :

1° Les cristaux orthorhombiques ayant trois axes de symétrie rectangulaires. Les trois axes principaux d'élasticité optique coïncident pour toutes les couleurs avec ces trois directions. Il paraît évident que, pour ces cristaux, les phénomènes d'absorption doivent également être symétriques par rapport à ces trois mêmes directions.

2° Les cristaux clinorhombiques ayant un seul axe de symétrie et un plan de symétrie. L'axe de symétrie cristallographique est un axe principal d'élasticité optique pour toutes les couleurs ; les deux autres axes rectangulaires d'élasticité optique pour les diverses couleurs peuvent être orientés d'une manière quelconque dans le plan de symétrie.

3° Les cristaux anorthiques pour lesquels il n'y a pas de direction principale d'élasticité optique commune à toutes les couleurs. Les trois directions principales rectangulaires d'élasticité optique peuvent avoir une orientation quelconque dans le cristal.

La dispersion des axes d'élasticité optique pour les

diverses couleurs est en général très faible, de sorte que, si l'on excepte quelques cas singuliers, en se rapportant aux trois directions principales d'élasticité optique pour une certaine couleur, on s'écarte peu des directions principales relatives aux autres couleurs.

Dans les recherches présentes, on a pris comme repères les trois directions principales d'élasticité optique pour les radiations jaunes des raies D de la soude; pour plus de rigueur, il conviendra de considérer dans chaque cas le système trirectangle des directions principales correspondant à chacune des radiations simples dont on se propose d'étudier l'absorption, directions qui, généralement, diffèrent peu les unes des autres.

Ces considérations préliminaires établies, on peut rendre compte, comme il suit, des phénomènes observés.

Lorsqu'on taille, dans un même cristal donnant des bandes d'absorption, diverses lames à faces parallèles, d'égale épaisseur, et prises dans des directions diverses par rapport aux axes cristallographiques, et qu'on examine au travers de ces lames l'absorption des radiations lumineuses polarisées, on observe que le spectre d'absorption varie, soit avec l'orientation de la vibration lumineuse incidente, soit avec la direction suivant laquelle la lame a été taillée.

Ces variations consistent, comme pour les cristaux uniaxes, non en des déplacements, mais en des variations d'intensité de bandes qui apparaissent ou disparaissent à des positions fixes dans le spectre.

Pour une même lame traversée normalement par la lumière polarisée, les spectres d'absorption obtenus en orientant la vibration incidente dans des azimuts divers sont formés par la superposition de deux séries de bandes dont chacune s'obtient isolée lorsque la vibration incidente est parallèle à l'une ou à l'autre des sections principales de la lame.

Si l'on plonge cette même lame dans un liquide convenablement réfringent en lui donnant des orientations diverses par rapport à la direction des radiations incidentes, on observe des variations d'un autre ordre. Chacune des séries de bandes obtenues en faisant tourner le polariseur se modifie avec l'orientation de la lame. Dans ces conditions, la lumière se propage au travers du cristal dans des directions diversement orientées par rapport aux axes cristallographiques.

Des modifications analogues s'observent en substituant à une lame une autre plaque taillée dans une direction différente.

Afin de donner à chaque lame les orientations convenables, il importe de pouvoir faire tourner celle-ci sur elle-même autour d'un axe parallèle à la plaque, et autour d'un axe normal à cette plaque. Les modifications apportées à l'appareil qui sert à mesurer les angles des axes optiques, et qui ont été décrites plus haut (*fig. 1*), ont permis de réaliser ces deux mouvements en maintenant plongée dans l'huile la lame étudiée.

Lorsqu'on opère comme il vient d'être dit plus haut, on observe généralement que, pour tout mouvement de la plaque cristalline, les bandes d'absorption varient d'intensité.

Cependant, si la vibration lumineuse incidente est parallèle à l'axe de rotation de la lame, et si en même temps un des trois axes d'élasticité optique du cristal pour une radiation de longueur d'onde déterminée coïncide avec la direction de cet axe, l'intensité de la bande correspondant à cette longueur d'onde ne subit pas, par le fait de la rotation du cristal, d'autres variations que celles qui résultent de petites différences dans l'épaisseur de la matière traversée.

Si l'axe de rotation coïncide avec un axe d'élasticité commun à toutes les couleurs, le spectre d'absorption tout

entier restera invariable. Si la coïncidence n'est qu'approchée, les variations du spectre seront très faibles.

Lorsqu'une vibration lumineuse se propage au travers d'un cristal en restant parallèle à l'une des directions principales d'élasticité optique, les bandes des spectres d'absorption présentent généralement leur maximum ou leur minimum ; certaines bandes, par exemple, disparaissent et ne reparaissent pas quelle que soit l'obliquité de la lame, c'est-à-dire quelle que soit la direction de la propagation du mouvement vibratoire orienté parallèlement à l'axe d'élasticité optique considéré.

On peut formuler le principe suivant :

L'absorption correspondant à une vibration lumineuse de longueur d'onde déterminée, orientée parallèlement à l'un des axes d'élasticité optique correspondant à cette longueur d'onde, est la même, à égalité d'épaisseur de matière traversée, quelle que soit la direction suivant laquelle se propage cette vibration.

L'absorption ne dépend donc que de la direction de la vibration lumineuse à l'intérieur du cristal.

Considérons, comme nous l'avons fait plus haut, une lame à faces parallèles, taillée dans un cristal. Nous savons qu'une vibration lumineuse tombant normalement sur cette lame, et orientée dans un azimut quelconque, se décompose à l'intérieur de la lame en deux mouvements vibratoires rectangulaires orientés suivant les sections principales de la lame; nous ne devons donc observer au travers de cette lame que deux séries de bandes, ou deux spectres correspondant aux vibrations parallèles aux deux sections principales de la lame.

Les intensités des deux rayons réfractés dans ces conditions sont données par la loi de Malus. La même loi donnera les intensités des spectres observés.

Il importe, avant d'aller plus loin, de définir ce que

nous entendons par intensité d'un spectre d'absorption, ou par intensité d'une bande. L'intensité lumineuse d'une bande est l'intensité lumineuse de la région du spectre recouverte par cette bande. Elle est nulle si l'absorption est complète, et si la bande est la plus noire possible; elle est maximum si la bande disparaît.

Il est parfois commode d'exprimer les apparences observées en disant qu'une bande qui devient de plus en plus sombre devient de plus en plus forte, et de considérer l'*intensité de l'absorption* au lieu de l'intensité lumineuse. On pourra prendre pour mesure de l'intensité de l'absorption la différence entre l'intensité lumineuse de la région absorbée et l'intensité lumineuse de la même région, s'il n'y avait pas d'absorption.

Il est facile de voir que l'une et l'autre de ces deux grandeurs suivent la loi de Malus.

En effet, soit α l'angle que fait la section principale du polariseur avec l'une des directions principales de la lame en question, les intensités des deux rayons réfractés seront $\cos^2 \alpha$, et $\sin^2 \alpha$ s'il n'y a pas d'absorption, en prenant pour unité l'intensité de la vibration incidente. S'il y a absorption inégale de ces rayons, les intensités lumineuses deviendront $a \cos^2 \alpha$ et $b \sin^2 \alpha$, a et b étant des coefficients plus petits que l'unité. L'intensité de l'absorption définie plus haut serait $(1 - a) \cos^2 \alpha$ et $(1 - b) \sin^2 \alpha$.

On peut donc dire que le spectre d'absorption correspondant à une direction déterminée apparaît avec une intensité proportionnelle au carré du cosinus de l'angle que fait cette direction avec la direction de la vibration lumineuse.

Il résulte des faits exposés plus haut que, pour une direction déterminée de propagation de la lumière, on observe seulement deux spectres d'absorption caractéristiques correspondant aux deux seules directions de vibrations pour lesquelles les mouvements vibratoires se propagent

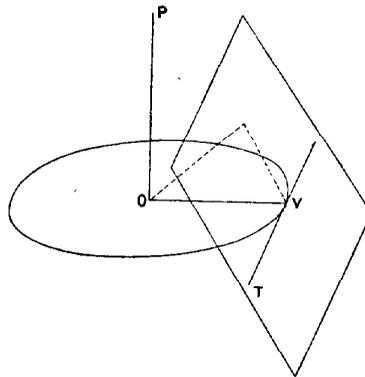
suivant la direction considérée en restant parallèles à leur orientation primitive. Ces directions de vibrations sont, d'après la théorie de Fresnel, parallèles aux axes de la section faite dans l'ellipsoïde inverse d'élasticité optique par le plan normal à la direction de propagation.

Si l'on se propose d'étudier l'absorption correspondant à un mouvement vibratoire dirigé suivant une direction déterminée, il faut donc : 1° orienter les vibrations lumineuses incidentes suivant cette direction ; 2° faire en sorte que la propagation de la lumière au travers du cristal ait lieu parallèlement à la direction, généralement unique, suivant laquelle cette vibration peut se propager en restant parallèle à son orientation primitive.

On peut voir facilement, d'après la théorie de Fresnel, que pour une direction déterminée de la vibration il y a toujours une direction, et en général une seule suivant laquelle la vibration se propage dans un cristal en restant parallèle à elle-même.

Soient, en effet, O (*fig. 4*) le centre de l'ellipsoïde inverse

Fig. 4.



d'élasticité optique, OV la direction de la vibration considérée, et V l'intersection de cette droite avec l'ellip-

soïde. Pour trouver une direction OP , telle que OV se propage sans altération, il suffit de trouver un plan OVT , tel que l'un des axes de la section de l'ellipsoïde par ce plan soit OV , ou, en d'autres termes, tel que la tangente VT à l'ellipse déterminée par le plan cherché sur l'ellipsoïde soit normale à OV . Par le point V , menons le plan tangent à l'ellipsoïde; toute droite menée dans ce plan par le point V sera tangente à l'intersection de l'ellipsoïde et du plan passant par cette droite et la droite OV . Or, par le point V , on peut toujours mener dans le plan considéré une droite VT , et généralement une seule qui soit normale à OV ; il n'y a donc généralement qu'un plan OVT , et par suite qu'une seule direction OP satisfaisant à la question. Dans le cas particulier où la direction OV est normale au plan tangent de l'ellipsoïde, c'est-à-dire si OV coïncide avec un des trois axes de l'ellipsoïde, on voit que la vibration peut se propager sans altération, suivant toutes les directions comprises dans le plan qui lui est perpendiculaire.

Il a paru nécessaire de rappeler ces conséquences de la théorie de Fresnel pour montrer de quelle manière devaient être dirigées les recherches.

Il importait donc d'examiner les spectres correspondant à des vibrations orientées dans des directions diverses, en se plaçant dans les conditions pour lesquelles ces vibrations se propagent en restant parallèles à leur direction primitive. On pouvait y parvenir, soit en faisant tailler de très nombreuses lames à faces parallèles dans les directions les plus diverses; soit, plus simplement, en faisant travailler un petit nombre de plaques, en les plongeant dans un liquide convenablement réfringent, et en donnant à ces lames des inclinaisons diverses sur la direction des rayons incidents, comme on l'a décrit plus haut.

On reconnaît alors que les spectres d'absorption obser-

vés ainsi dans toutes les directions sont formés par des bandes pouvant le plus généralement se grouper en trois séries qui présentent leur maximum d'absorption lorsque la vibration est parallèle à l'un des axes d'élasticité optique, et leur minimum lorsque la vibration est parallèle à l'un des deux autres axes.

Dans les cristaux orthorhombiques, ces trois directions paraissent les mêmes pour toutes les bandes. Avec les cristaux clinorhombiques on ne voit en même temps les bandes d'une même série avec leur intensité maxima ou minima que dans le cas où la vibration est parallèle à l'axe de symétrie binaire du cristal.

Le plus généralement les maxima et les minima de toutes les bandes d'une même série ont lieu pour des directions voisines; cependant il peut arriver, comme on le verra plus loin, que certaines bandes aient des directions principales d'absorption très différentes les unes des autres.

On a fait tailler, pour chacun des cristaux étudiés, des plaques à faces parallèles, d'égale épaisseur et orientées, l'une normalement à la bissectrice aiguë de l'angle des axes optiques, l'autre normalement à la bissectrice de l'angle obtus des mêmes axes, et la troisième parallèle au plan des axes. Ces lames, qui ont été très habilement taillées par M. Werlein, ont été réglées pour la lumière jaune D, mais la faible dispersion des axes d'élasticité optique a permis de les regarder comme sensiblement normales aux directions principales pour les autres radiations: du reste, par de petites inclinaisons des lames, on pouvait corriger l'influence de la dispersion cristalline.

Ces plaques ont donné des spectres caractéristiques, deux à deux identiques et correspondant à des vibrations dirigées suivant la bissectrice aiguë, la bissectrice obtuse ou l'axe moyen. D'après ce qu'on a vu plus haut, ces spectres peuvent généralement recevoir le nom de *spectres princi-*

paux, et nous les désignerons par les noms de *spectre de la bissectrice aiguë*, *spectre de l'axe moyen*, *spectre de la bissectrice obtuse*.

Avant d'aborder la description des spectres obtenus avec les divers cristaux, il convient d'appeler l'attention sur les considérations suivantes :

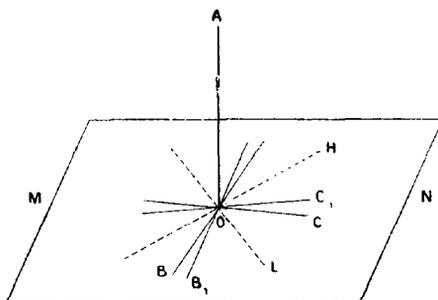
Dans un cristal orthorhombique, tous les phénomènes optiques sont symétriques par rapport à trois axes rectangulaires; prenons une lame de ce cristal parallèle à deux de ces axes, plongeons-la dans l'huile, et faisons-la tourner autour d'une droite parallèle à l'un des axes, en ayant soin que les vibrations lumineuses incidentes soient normales à l'axe de rotation; on observe alors dans le spectre d'absorption des variations qui sont les mêmes pour des positions symétriques de la lame de part et d'autre de la position normale aux radiations incidentes.

Par exemple, si la lame a été taillée normalement à la bissectrice obtuse, et si l'axe de rotation est parallèle à la bissectrice aiguë, le spectre observé quand la lame sera normale aux radiations incidentes sera le spectre moyen, et il tendra progressivement vers le spectre de la bissectrice obtuse quand la lame fera avec sa position primitive un angle de plus en plus grand, quel que soit le sens de la rotation; les variations seront les mêmes de part et d'autre de la position première.

Il pourra n'en être pas de même pour un cristal clinorhombique. Prenons en effet une lame d'un cristal clinorhombique parallèle à deux des axes d'élasticité optique et contenant l'axe de symétrie binaire; puis, après l'avoir immergée, faisons-la tourner autour d'une direction parallèle à l'axe de symétrie. La vibration lumineuse incidente, normale à l'axe de symétrie, se propagera dans le cristal en vibrant successivement suivant les diverses directions contenues dans le plan de symétrie g_1 . Soient MN (*fig. 5*) ce plan et OA l'axe de symétrie binaire.

La symétrie cristallographique impose seulement aux phénomènes d'absorption dus aux mouvements vibratoires lumineux contenus dans le plan MN d'être symétriques par rapport au point O. Pour les diverses couleurs, un des

Fig. 5.



axes d'élasticité optique coïncide toujours avec OA, les autres axes rectangulaires sont dispersés dans le plan g_1 , et généralement la dispersion est faible; soient OB, OB₁, OC, OC₁ ces directions.

On sait d'abord qu'il y a toujours une direction principale d'absorption dirigée suivant l'axe commun OA. Si tous les maxima et minima d'absorption coïncidaient avec les directions OB, OC, les phénomènes ne différeraient pas notablement de ceux que présentent les cristaux orthorhombiques; mais cette coïncidence n'existe pas nécessairement, et, dans certains cristaux, une ou plusieurs bandes ont leurs directions principales d'absorption, toujours dans le plan g_1 , mais orientées dans des directions telles que OL, OH, très différentes des directions principales d'élasticité optique correspondant aux longueurs d'onde des régions absorbées. Dans ce cas, en faisant tourner la lame en question autour de OA, les variations des spectres d'absorption ne seront plus symétriques de part et d'autre des directions moyennes de OB et de OC.

Au contraire, si l'on fait tourner la même lame autour de l'autre axe contenu dans son plan, autour de OB par exemple, les phénomènes d'absorption observés de part et d'autre de la position normale de la lame sur les radiations incidentes seront symétriques, comme pour un cristal orthorhombique. En effet, dans ces conditions, les vibrations lumineuses sont contenues dans le plan AOC, lequel possède deux directions de symétrie rectangulaires, l'axe OA, et la trace OC du plan de symétrie MN.

Les phénomènes d'absorption restent, comme on le voit, soumis aux seules conditions de symétrie qu'impose la forme cristalline.

L'étude détaillée d'un cristal clinorhombique présentant de nombreuses bandes d'absorption montrera toutes les particularités que l'on peut observer dans les phénomènes d'absorption, et permettra de traiter plus rapidement les questions relatives aux autres cristaux.

Phénomènes d'absorption observés avec le sulfate de didyme.

Nous avons choisi pour cette étude détaillée le sulfate de didyme. C'est avec ce corps que Bunsen, ainsi qu'on l'a rappelé plus haut, a observé pour la première fois des changements dans les spectres d'absorption. La propriété de s'altérer relativement peu à l'air a fait choisir ce sel de préférence à d'autres cristaux artificiels de sels de didyme, les nitrates ou les chlorures, qui sont déliquescents.

Je dois à l'obligeance de M. Debray d'avoir pu étudier de très beaux cristaux de sulfate de didyme ayant plusieurs millimètres de côté. Ce sont des prismes clinorhombiques; la formule du composé est $\text{Di}^2(\text{SO}^4)^3 + 8\text{H}^2\text{O}$; au point de vue optique, ces cristaux sont positifs. La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est l'axe de symétrie.

Diverses plaques ont été taillées dans ces cristaux, les unes très minces donnant les courbes isochromatiques, les autres plus épaisses. Ces plaques étaient taillées soit perpendiculairement à l'une des bissectrices des axes, soit parallèles au plan des axes. D'autres plaques ont été taillées normalement à l'un des axes optiques. Je citerai comme exemple les épaisseurs de trois plaques qui ont servi à des mesures spéciales; ces épaisseurs ont été prises à la température de 25° C.

Plaque perpendiculaire à la bissectrice aiguë.....	^{mm} 1,349
Plaque parallèle aux axes.....	1,249
Plaque perpendiculaire à la bissectrice obtuse.....	1,307

Les directions de ces plaques sont relatives à la lumière jaune D.

On a mesuré les angles des axes avec les diverses plaques plongées dans l'huile.

Deux groupes de mesures comprenant chacune de nombreuses séries exécutées les unes l'hiver à une température moyenne de + 6°, l'autre l'été à une température de + 25°, montrent une variation notable des axes optiques par la chaleur.

Chaque série comprenait des observations conjuguées avec des lames perpendiculaires à chacune des bissectrices, afin d'en déduire l'angle vrai des axes. On pouvait en outre déduire des angles apparents le rapport entre l'indice moyen n_m du cristal et l'indice de l'huile n_1 , pour les mêmes radiations D. On a ainsi obtenu comme moyennes de nombreuses séries les résultats suivants :

<i>t.</i>	Angle des axes.				Rapport $\frac{n_m}{n_1}$
	Demi-angle apparent dans l'huile		Demi-angle vrai.		
	aigu.	obtus.			
+ 6°.....	44° 6' 34"	51° 29' 36"	41° 39'	1,047	
+ 25°.....	44° 38'	51° 4' 30"	42° 5' 4"	1,048	

Soit à la température de $+ 25^{\circ}$

$$2\nu = 84^{\circ}10'.$$

Les indices de l'huile pour la raie D, mesurés à diverses températures, sont les suivants :

+ 6.....	1,4803
+ 25.....	1,4771
+ 27.....	1,4769

D'autre part, au moyen des spectres cannelés, en répétant l'expérience classique de MM. Fizeau et Foucault et en relevant les longueurs d'onde moyennes des cannelures, on a obtenu pour les différences des trois indices

$$n_a - n_m = 0,0113,$$

$$n_m - n_o = 0,0087,$$

$$n_a - n_o = 0,0200.$$

On déduit des nombres précédents, pour les trois indices principaux du cristal relatifs aux rayons jaunes D et à la température de 25°

$$n_a = 1,5592,$$

$$n_m = 1,5479,$$

$$n_o = 1,5392,$$

correspondant à des vibrations lumineuses parallèles à la bissectrice aiguë, à l'axe moyen et à la bissectrice obtuse.

Les lames taillées dans les trois directions indiquées plus haut ont donné les trois spectres principaux figurés *Pl. II*. On n'a représenté que les bandes comprises entre les raies C et G du spectre solaire. L'inspection de ces dessins dispense d'une plus longue description. Les longueurs d'onde approchées de ces bandes sont données dans le Tableau suivant :

B.

G

Sulfate de didyme.

Vibrations parallèles

à la bissectrice aiguë.		à l'axe moyen.		à la bissectrice obtuse.	
Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.
»	»	39,5	690,0	39,5	690,0
»	»	40,0	688,5	»	»
41,0	685,5	41,0	685,5	41,0	685,5
»	»	44,0	676,1	»	»
45,1	672,8	45,1	672,8	45,1	672,8
58,5	635,5	»	»	«	»
59,2	633,5	58,8	634,5	58,8	634,5
61,3	628,5	»	»	»	»
62,1	626,7	61,9	627,0	61,9	627,0
63,0	624,5	»	»	»	»
63,8	622,5	63,4	623,5	63,4	623,5
73,4	601,7	»	»	73,4	601,7
74,2	599,8	»	»	74,2	599,8
»	»	»	»	76,0	596,4
»	»	»	»	76,7	595,0
77,2	594,6	77,2	594,6	»	»
78,2	592,3	»	»	78,2	592,3
»	»	78,8	591,0	»	»
79,6	589,5	79,6	589,5	»	»
»	»	»	»	81,2	586,6
81,5	586,0	81,5	586,0	81,8	585,5
82,9	583,5	82,9	583,5	82,9	583,5
84,2	581,3	84,2	581,3	84,2	581,3
85,5	579,0	85,5	579,0	85,5	579,0
»	»	86,1	577,9	86,6	577,2
87,0	576,4	»	»	»	»
87,8	574,8	87,8	574,8	87,8	574,8
88,4	573,9	88,4	573,9	88,4	573,9
89,9	571,7	89,9	571,7	89,9	571,7
115,2	534,5	115,2	534,5	»	»
»	»	116,4	533,0	116,0	533,5
117,0	532,3	117,0	532,3	»	»
»	»	118,1	531,0	118,1	531,0
119,0	530,0	119,0	530,0	119,0	530,0

Vibrations parallèles

à la bissectrice aiguë.		à l'axe moyen.		à la bissectrice obtuse.		
Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.	
120,4	528,2	120,4	528,2	120,4	528,2	
»	»	121,5	527,0	121,2	527,3	
121,9	526,4	122,0	526,3	121,9	526,4	
123,3	524,6	123,3	524,6	123,3	524,6	
»	»	124,0	523,7	»	»	
125,5	521,9	125,5	521,9	125,5	521,9	
127,3	519,7	127,3	519,7	de {	127,0	520
129,5	517,2	129,5	517,2		à	à
132,5	513,8	132,5	513,8		130,0	516,7
»	»	133,6	512,6	»	»	
134,5	511,7	134,5	511,7	134,5	511,7	
142,5	503,2	»	»	»	»	
»	»	143,8	501,8	»	»	
163,0	483,6	»	»	163,0	483,6	
164,7	482,2	164,7	482,2	164,7	482,2	
170,5	477,4	170,5	477,4	170,5	477,4	
171,7	476,4	171,7	476,4	»	»	
»	»	174,1	474,5	»	»	
176,2	472,8	»	»	176,2	472,8	
»	»	177,0	472,2	»	»	
178,0	471,5	178,0	471,5	178,0	471,5	
179,9	470,0	179,9	470,0	179,3	470,3	
185,0	466,0	»	»	»	»	
214,0	446,5	»	»	214,0	446,5	
»	»	216,0	445,2	»	»	
»	»	219,5	443,1	»	»	
237,0	433,0	237,0	433,0	»	»	
245,5	428,7	245,5	428,7	245,5	428,7	

En examinant les dessins de la *Pl. II*, on reconnaît qu'un grand nombre de bandes ont leur minimum ou leur maximum d'absorption pour des directions des vibrations lumineuses très voisines de celles qui sont indiquées dans cette Planche. Il semble donc, pour ces bandes, que les spectres dessinés soient les spectres principaux d'absor-

ption. Le spectre qui correspond à l'axe de symétrie, c'est-à-dire à la bissectrice aiguë, est notamment très riche en bandes très intenses, et l'on sait que cette direction est une direction de symétrie pour toutes les bandes. Il n'en est pas de même pour les autres directions principales d'absorption, qui sont toutes contenues dans le plan g_1 , mais qui ne coïncident pas nécessairement avec les directions principales d'élasticité optique auxquelles nous avons rapporté les dessins des spectres ci-dessus figurés.

On rencontre en effet certaines bandes, la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) par exemple, qui paraît présenter à peu près la même intensité dans les trois spectres principaux. Cette bande a deux de ses directions principales orientées dans le plan g_1 à 42° des axes d'élasticité. Si l'on opère, comme il a été dit plus haut, en faisant tourner une lame de sulfate de didyme plongée dans l'huile, autour de l'axe de symétrie, de façon qu'une vibration lumineuse incidente normale à cet axe se propage dans la lame en vibrant successivement suivant toutes les directions du plan g_1 , on voit, suivant le sens dans lequel on tourne la lame, cette bande 89,9 soit devenir beaucoup plus noire, soit s'affaiblir et disparaître complètement pour une direction déterminée de la lame. D'autres bandes présentent en même temps le même phénomène; telles sont les bandes suivantes :

Micromètre.	Longueur d'onde.
78,2	592,3
84,2	581,3
89,9	571,7
125,5	521,9
163,0	483,6
164,7	482,2
178,0	471,5
179,9	470,0

Le quatrième dessin de la *Pl. II* donne l'aspect du spectre d'absorption obtenu en tournant la lame de façon

que la vibration lumineuse à l'intérieur du cristal fasse, dans le plan g_1 , un angle de 42° avec l'axe moyen.

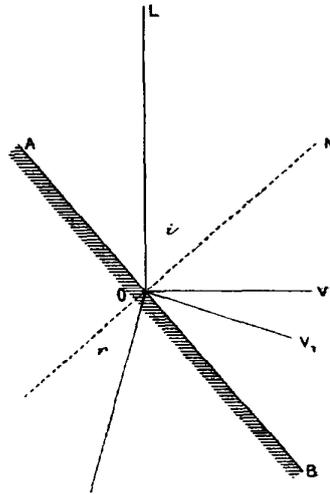
Pour quelques-unes de ces bandes, le phénomène de disparition dans ces directions *anomales* présente une très grande netteté, et, si la fente du spectroscopie est assez fine, on voit la bande, d'abord très large, se réduire à une ligne presque imperceptible, d'une extrême finesse. Les bandes 89,9 et 125,5 sont particulièrement remarquables à ce point de vue.

On peut se proposer de déterminer les directions de ces disparitions de bandes en les rapportant aux axes principaux d'élasticité optique. Si les axes optiques avaient été contenus dans le plan g_1 , comme cela arrive pour d'autres cristaux, il eût été commode de rapporter les diverses directions de disparition à celles des axes optiques ; mais, dans le cas du sulfate de didyme, on a dû les rapporter aux normales aux lames étudiées ; bien que ces lames eussent été travaillées avec soin, les erreurs commises sur l'orientation de ces lames n'ont pu être éliminées complètement et limitent la précision des mesures. Chaque lame était d'abord réglée normalement à la direction des rayons incidents, puis on notait l'angle dont il fallait tourner la lame dans l'huile, pour observer la disparition de la bande étudiée. On observe ainsi une direction apparente dans l'huile, qu'il faut corriger de la réfraction intérieure dans la lame. Soient AB (*fig. 6*) la lame, ON la normale, OV la direction de la vibration incidente dans l'huile : OV_1 est la direction réelle de la vibration. On a rapporté toutes les directions à celle de l'axe moyen ; pour la lame perpendiculaire à la bissectrice obtuse, AB est l'axe moyen ; l'angle observé $\alpha_1 = \text{VOB}$ est égal à l'angle d'incidence i ; l'angle vrai $x = \text{V}_1\text{OB}$ est égal à l'angle de réfraction r et l'on a

$$(1) \quad \frac{\sin x}{\sin \alpha_1} = \frac{n_1}{n_x},$$

n_1 indiquant l'indice de réfraction dans l'huile, et n_x l'indice dans le cristal pour la direction de vibration cherchée.

Fig. 6.



Au contraire, avec la lame perpendiculaire à l'axe moyen, ON sera l'axe moyen; l'angle observé α_2 est égal à $\text{VON} = 90^\circ - i$, l'angle cherché $x = \text{V}_1\text{ON} = 90^\circ - r$, et, comme on a toujours $\frac{n_x}{n_1} = \frac{\sin i}{\sin r}$, on en déduira

$$(2) \quad \frac{\cos x}{\cos \alpha_2} = \frac{n_1}{n_x}.$$

En divisant membre à membre les relations (1) et (2), on élimine l'indice inconnu n_x , et l'on obtient

$$\text{tang } x = \frac{\sin \alpha_1}{\cos \alpha_2}.$$

Le calcul est du reste identique à celui qu'on applique à la mesure de l'angle vrai des axes optiques.

Pour la bande 89,9, on a trouvé, comme résumé de nombreuses observations, les valeurs suivantes :

Angle apparent avec l'axe moyen dans l'huile.

<i>t.</i>	Plaque perpendiculaire	
	à la bissectrice obtuse.	à l'axe moyen.
+ 6°.....	$\alpha_1 = 43^\circ 25'$	»
+ 25°.....	$\alpha_1 = 43^\circ 54'$	$\alpha_2 = 40^\circ 7' 30''$

On en déduirait, pour $t = 25^\circ \text{C.}$,

$$x = 42^\circ 10',$$

et l'on tirerait de cette valeur le rapport

$$\frac{n_x}{n_1} = 1,032.$$

Comme vérification, on peut calculer dans le plan g_1 quels seraient, d'après la théorie de Fresnel, les indices correspondant à diverses directions, car on connaît les deux indices principaux, pour les rayons D. Pour

$$x = 42^\circ 10'$$

on trouverait $n_x = 1,5440$, et, comme on sait que

$$n_1 = 1,4771,$$

on en déduirait

$$\frac{n_x}{n_1} = 1,0453.$$

La différence entre la valeur calculée et la valeur 1,032, déduite de l'expérience, montre l'ordre de grandeur des erreurs. Le Tableau suivant contient les valeurs calculées du rapport $\frac{n_x}{n_1}$ à la température de 25° pour diverses directions du plan g_1 que nous aurons à considérer plus loin.

Angles avec l'axe moyen.	$\frac{n_r}{n_i}$
0	1,0480
27	1,0467
42	1,0453
54	1,0442
75	1,0426
90	1,0420

On peut se rendre compte des erreurs dues à la taille des plaques en substituant la valeur de $\frac{n_r}{n_i}$ dans les relations (1) et (2) données plus haut : pour

$$\alpha_1 = 43^\circ 54'$$

on aurait

$$x_1 = 41^\circ 33' 20''$$

et pour

$$\alpha_2 = 40^\circ 7' 30''$$

on aurait

$$x_2 = 42^\circ 59' 10''$$

La moyenne des deux nombres

$$\frac{x_1 + x_2}{2} = 42^\circ 16' 15''$$

est très voisine du nombre $42^\circ 10'$ trouvé directement ; mais les différences entre x_1 et x_2 prouvent que l'on a pu faire une erreur de plus de $50'$ en prenant les normales aux lames pour l'axe moyen ou pour la bissectrice obtuse.

On ne peut donc pas répondre de plus de $\frac{1}{2}$ degré d'exactitude pour le nombre $42^\circ 10'$.

L'erreur provient presque exclusivement des défauts d'orientation des lames ; car l'observation de la disparition des bandes se fait avec une précision de quelques minutes d'angle, et une petite différence dans l'orientation de l'axe de rotation de la lame suivant l'axe de symétrie n'apporterait qu'une faible perturbation.

Il convient de faire remarquer la variation très notable de l'angle apparent α avec la température

Ainsi la même lame perpendiculaire à la bissectrice obtuse a donné

$$t = + 6^{\circ}, \quad \alpha = 43^{\circ} 25',$$

$$t = + 24^{\circ}, 6, \quad \alpha = 43^{\circ} 51'.$$

Les nombres cités plus haut montrent que, malgré la précision de certains pointés, on n'a pu répondre de plus de $\frac{1}{2}$ degré dans la détermination de la direction anormale de la bande 89,9. Pour d'autres bandes, l'incertitude sur la position exacte du minimum ou du maximum d'absorption peut atteindre 1° . Toutefois, il a paru intéressant de dresser une sorte de Carte des directions anormales de disparition de diverses bandes dans le plan g_1 (fig. 7), en prenant pour repères fixes la bissectrice obtuse et l'axe moyen relatifs aux rayons jaunes D.

Nous avons adopté, pour la direction de disparition de la bande 89,9 ($\lambda = 471,7$), l'angle de $42^{\circ} 10'$ avec l'axe moyen.

La direction de disparition de la bande 125,5 ($\lambda = 521,9$) fait environ un angle apparent de $16^{\circ} 42'$ avec la bissectrice obtuse. Cet angle a été déterminé avec une plaque perpendiculaire à la bissectrice obtuse ; or, pour cette direction, on a $\frac{n_x}{n_1} = 1,0427$, d'où l'on déduirait, pour l'angle vrai,

$$y = 15^{\circ} 59' 50''.$$

Soit environ $y = 16^{\circ}$.

D'autres bandes ont des directions anormales moins faciles à déterminer ; ainsi la bande 77,2 ($\lambda = 594,6$) disparaît à peu près à angle droit de la direction de disparition de la bande 89,9 ; la bande 78,2 ($\lambda = 592,3$) semble au contraire avoir les mêmes directions anormales que la bande 89,9.

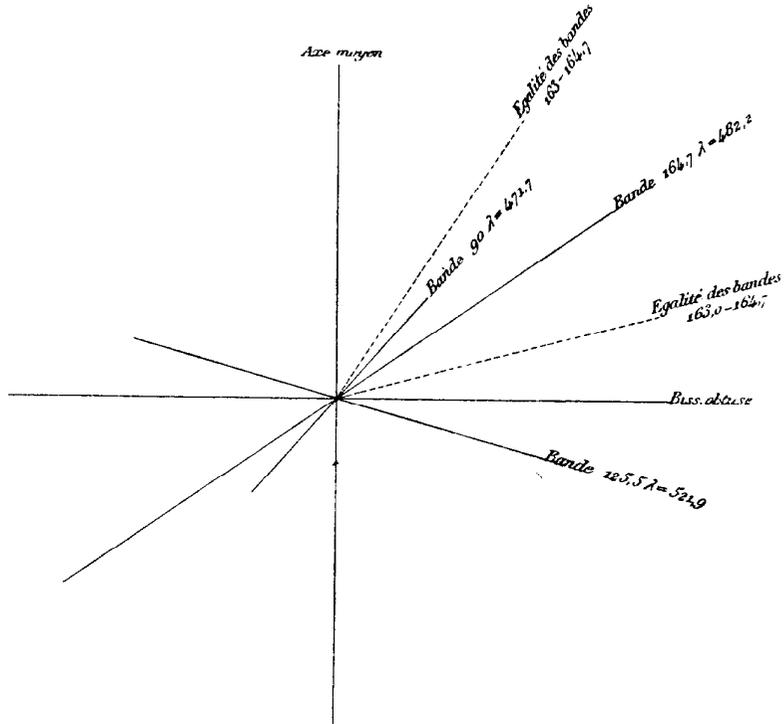
Les bandes 163 ($\lambda = 483,6$) et 164,7 ($\lambda = 482,2$), 178,0 ($\lambda = 471,5$) et 179,9 ($\lambda = 470$) ont des directions

B.

anomales très nettement différentes des précédentes et donnent lieu à des observations intéressantes.

Lorsque la bande 163 est maximum, la bande 164,7 a

Fig. 7.



disparu, et réciproquement ; il en est de même des bandes 178 et 179,9.

Avec la plaque perpendiculaire à l'axe moyen, on peut déterminer la direction apparente de disparition de la bande 164,7 ; on trouve un angle d'environ $53^{\circ} 18'$ avec l'axe moyen. En corrigeant ce nombre de la valeur de l'indice, on aurait $55^{\circ} 5'$.

Entre la position pour laquelle, la bande 164,7 étant

très noire, la bande 163 a disparu, et celle pour laquelle, 163 étant à son maximum d'absorption, la bande 164,7 a disparu à son tour, il y a dans le plan g_1 deux directions de la vibration lumineuse pour lesquelles les deux bandes ont la même intensité. Ces deux directions, qui sont situées de part et d'autre de la direction de disparition de la bande 164,7, peuvent se déterminer avec une assez grande précision, au moyen des deux plaques, l'une perpendiculaire à l'axe moyen, l'autre à la bissectrice obtuse. On peut leur appliquer les calculs indiqués plus haut et se servir des deux groupes d'observations, d'une part pour éliminer les indices et déterminer les directions vraies, d'autre part, pour en déduire les valeurs de $\frac{n_x}{n_1}$ pour les directions correspondantes et comparer les valeurs obtenues aux valeurs calculées. On a trouvé ainsi, avec la plaque parallèle aux axes,

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = 26^\circ 57' \\ \alpha_2 = 75^\circ 15' \end{array} \right\} \text{angle apparent avec l'axe moyen.}$$

Ces nombres corrigés des indices donneraient

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = 31^\circ 25' \\ \alpha_2 = 75^\circ 52' \end{array} \right\} \text{avec l'axe moyen.}$$

La bissectrice de ces deux directions ferait avec l'axe moyen un angle de $53^\circ 38'$.

Avec les deux plaques on a obtenu, pour la même direction α_1 ,

$$\begin{array}{l} \alpha_1 = 26^\circ 57' \text{ plaque parallèle aux axes,} \\ \alpha'_1 = 35^\circ 42' \text{ plaque perpendiculaire à la bissectrice obtuse.} \end{array}$$

On en déduirait

$$\begin{aligned} \tan \alpha_1 &= \frac{\sin 35^\circ 42'}{\cos 26^\circ 57'}, \\ \alpha_1 &= 33^\circ 12'. \end{aligned}$$

Le rapport $\frac{n_x}{n_1}$ calculé serait 1,065. On peut remarquer que la moyenne des rapports observés, 1,065 et 1,032 pour la bande 89,9, est 1,048, nombre égal à la valeur du rapport calculé.

La même détermination avec les deux plaques n'a pu être faite pour l'autre angle α_2 , mais la correction est moindre pour cet angle, la direction étant plus voisine de la bissectrice obtuse. Si donc on admettait

$$\alpha_1 = 33^\circ 12',$$

$$\alpha_2 = 75^\circ 52',$$

on aurait pour la bissectrice $54^\circ 32'$, direction très voisine de la direction de disparition de la bande 164,7 observée directement. Si les directions principales d'absorption des deux bandes 163 et 164,7 étaient rigoureusement rectangulaires, les deux directions définies par les angles α_1 et α_2 devraient être symétriques par rapport à ces directions principales, et leurs angles donneraient une mesure du rapport des intensités des deux bandes. Les divergences observées étant de l'ordre des erreurs possibles, on ne peut donc rien affirmer au sujet des directions exactes de ces bandes.

Il est toutefois intéressant de voir comment les phénomènes d'absorption peuvent se prêter à l'étude de la symétrie intérieure d'un cristal.

On n'a pas jugé à propos, dans ce travail, de chercher à pousser plus loin l'exactitude des mesures, et de déterminer les directions anormales en question avec une précision plus grande, ce qui eût exigé un travail considérable et des instruments spéciaux.

Il importerait de faire ces déterminations précises pour un grand nombre de cristaux, et l'on en déduirait très probablement des aperçus nouveaux sur la constitution cristalline, mais ces mesures nous auraient entraîné trop loin

du but de ce travail, qui était de rechercher les lois générales des phénomènes d'absorption, avant d'entreprendre une autre étude. Or l'existence même de ces directions anormales constituait un fait nouveau d'une importance telle que l'on devait tout d'abord en vérifier la généralité avec d'autres cristaux, et ensuite chercher à en rendre compte. Tel a été, en effet, l'ordre que nous avons suivi dans ces recherches.

Nous allons d'abord passer en revue les spectres d'absorption de divers autres composés cristallisés du didyme.

Azotates de didyme.

Je dois à l'obligeance de M. Debray de très beaux cristaux de divers azotates doubles contenant une plus ou moins grande proportion des terres dont est composé le didyme; un azotate double de didyme et de potasse, un azotate double de lanthane et de potasse, contenant des matières du didyme, et un azotate double de lanthane et d'ammoniaque, contenant une forte proportion de praséodyme.

Ces cristaux sont déliquescents, et, pour les conserver, on a dû enfermer les plaques taillées dans des cellules remplies de baume de Canada.

On a taillé dans ces cristaux diverses plaques perpendiculaires aux directions principales d'élasticité optique.

Les angles des axes optiques ont été mesurés dans l'huile à la température de $+6^{\circ}, 8$. On a obtenu les nombres suivants relatifs aux rayons jaunes D :

Azotate de didyme et de potasse.

Demi-angle aigu apparent des axes ..	$V_1 = 33.10.30^{\circ}$
Demi-angle obtus apparent	$V_2 = 59.31.12^{\circ}$
Demi-angle vrai.....	$V = 32.24.40^{\circ}$

ou, pour l'angle des axes optiques à $+6^{\circ}, 8$,

$$2V = 64^{\circ}49'20'' :$$

on en déduit, pour le rapport de l'indice moyen n_m à l'indice de l'huile,

$$\frac{n_m}{n_1} = 1,0208,$$

et, comme l'indice de l'huile à cette température est 1,4803 pour la raie D, on aurait

$$n_m = 1,511 \text{ pour la raie D.}$$

Azotate double de lanthane et de potasse.

Demi-angle aigu apparent.....	$V_1 = 35^{\circ} 4' 12''$
Demi-angle obtus apparent.....	$V_2 = 59^{\circ} 40' 54''$
Demi-angle vrai.....	$V = 33^{\circ} 38' 50''$

ou

$$2V = 67^{\circ} 17' 40''.$$

Le rapport des indices est

$$\frac{n_m}{n_1} = 1,0393,$$

d'où

$$n_m = 1,538 \text{ pour la raie D.}$$

L'azotate double de lanthane et d'ammoniaque a ses axes très rapprochés, de sorte que l'angle obtus est trop grand pour être mesuré facilement, et l'on n'a pas pu faire sur ce cristal des mesures analogues aux précédentes.

Ces cristaux appartiennent au type clinorhombique; ils sont négatifs, et leurs axes optiques sont contenus dans le plan de symétrie, de sorte que l'axe moyen coïncide avec l'axe de symétrie.

Les spectres principaux de l'azotate double de didyme et de potasse sont figurés *Pl. III*.

Les Tableaux suivants donnent les longueurs d'onde approchées des bandes principales observées au travers de ces trois azotates doubles, qui contiennent des proportions variables de néodyme et de praséodyme.

Azotate double de didyme et de potasse.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.
43,2	678,5	43,2	678,5	43,2	678,5
»	»	44,4	675,0	44,4	675,0
44,9	673,5	44,9	673,5	44,9	673,5
»	»	»	»	61,5	628,0
63,0	624,5	63,0	624,5	63,0	624,5
»	»	63,3	623,6	»	»
»	»	75,2	597,9	75,2	597,9
77,2	594,2	77,2	594,2	76,8	595,0
»	»	»	»	77,9	593,0
»	»	79,6	589,5	79,6	589,5
de	de	81,2	586,9	81,0	587,2
83,0	583,4	83,5	582,6	83,5	582,6
»	»	84,8	580,4	»	»
à	à	85,5	579,1	86,0	578,1
87,6	575,4	87,6	575,4	»	»
89,8	571,9	89,8	571,9	89,8	571,9
115,2	534,5	116,8	532,5	»	»
117,4	532,0	117,4	532,0	117,4	532,0
»	»	119,9	529,0	118,5	531,1
»	»	122,3	526,0	»	»
123,0	525,1	123,1	525,0	124,0	523,9
124,0	523,9	124,6	523,0	124,6	523,0
»	»	125,5	521,9	125,5	521,9
126,8	520,4	126,8	520,4	126,5	520,8
127,2	520,0	127,4	519,8	127,4	519,8
135,2	510,9	134,5	511,7	134,5	511,7
»	»	136,5	509,5	136,5	509,5
»	»	159,8	486,7	»	»
»	»	164,0	482,9	164,0	482,9
»	»	169,0	478,7	»	»
175,5	473,5	174,8	473,9	175,2	473,6
179,9	470,0	179,9	470,0	179,9	470,0
»	»	209,5	449,4	»	»
217,0	444,6	217,0	444,6	217,0	444,6
248,0	427,0	248,0	427,0	248,0	427,0

Azotate double de lanthane et de potasse.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.
45,0	673,0	»	»	45,0	673,0
76,5	595,5	76,1	597,2	76,1	597,2
»	»	77,3	594,2	77,3	594,2
»	»	»	»	81,3	586,5
82,1	585,1	»	»	82,4	584,5
84,5	580,8	85,1	579,8	85,1	579,8
86,3	577,5	86,3	577,5	86,3	577,5
86,9	576,6	»	»	»	»
90,1	571,0	90,1	571,0	90,1	571,0
91,6	568,5	91,6	568,5	91,6	568,5
114,1	536,0	»	»	114,1	536,0
116,0	533,7	»	»	115,0	534,9
»	»	»	»	124,1	523,8
124,9	522,7	124,9	522,7	124,9	522,7
125,9	521,5	125,9	521,5	125,9	521,5
»	»	135,5	510,6	135,5	510,6
136,5	509,6	136,5	509,6	136,5	509,6
165,7	481,3	165,7	481,3	166,5	480,8
167,5	479,9	167,5	479,9	»	»
»	»	182,7	467,2	»	»
»	»	217,2	444,5	»	»

Azotate double de lanthane et d'ammoniaque.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.
»	»	78,0	592,8	»	»
»	»	80,2	588,5	»	»
»	»	83,0	583,4	»	»
84,2	581,3	84,2	581,3	84,2	581,3
85,7	578,5	85,7	578,5	»	»
86,1	578,0	86,1	578,0	»	»
90,9	569,8	90,9	569,8	90,9	569,8
165,6	481,5	165,6	481,5	»	»
166,1	481,1	»	»	166,1	481,1
167,1	480,3	167,1	480,3	»	»
»	»	188,0	463,8	»	»
»	»	227,0	439,0	»	»

Lorsqu'on examine les plaques de ces cristaux en les faisant tourner dans l'huile, autour de l'axe de symétrie qui est l'axe moyen, on observe, comme pour le sulfate de didyme, des variations dissymétriques dans les spectres d'absorption, et des bandes qui apparaissent ou disparaissent pour des directions des vibrations très différentes des directions principales d'élasticité optique.

Toutefois, les bandes qui manifestent des directions anormales de disparition ne sont plus les mêmes que pour le sulfate.

Ainsi, dans l'azotate double de didyme et de potasse, la bande 164,0 ($\lambda = 482,9$), qui est évidemment l'analogue de la bande 164,7 du sulfate et qui, dans ce dernier cristal, avait des directions principales anormales, a, au contraire, dans l'azotate, ses directions principales coïncidant avec les directions principales d'élasticité optique. Elle disparaît lorsque la vibration lumineuse coïncide avec la bissectrice aiguë, et a son maximum d'absorption suivant la bissectrice obtuse.

Nous citerons encore les changements très remarquables qu'on observe dans le groupe des bandes de la région verte, dans le voisinage de la raie E du spectre solaire.

Si l'on prend une plaque parallèle à l'axe moyen, et qu'on fasse tourner cette lame, plongée dans l'huile, autour de cet axe, qui est l'axe de symétrie, on observe, en tournant la plaque dans un sens, la prédominance presque exclusive des trois bandes

$$123(\lambda = 525,1), \quad 124,6(\lambda = 523,0), \quad 127,2(\lambda = 520,0);$$

en tournant dans l'autre sens, ces trois bandes disparaissent et deux autres,

$$124,0(\lambda = 523,9) \quad \text{et} \quad 125,5(\lambda = 521,9),$$

apparaissent et deviennent très fortes.

B.

8

La direction de disparition du groupe 126,9, 127,2 est située dans le plan g^1 , à 24° environ de la bissectrice aiguë.

La *Pl. III* contient les dessins des trois spectres principaux de l'azotate double de didyme et de potasse. Le quatrième dessin représente le spectre de la dissolution dans l'eau de ces mêmes cristaux; il en sera question plus loin.

Monazite.

La monazite, qui est un phosphate de lanthane avec une grande proportion de phosphate de didyme, appartient également au type clinorhombique.

Dans de petits cristaux de cette substance on a pu tailler trois plaques normales aux trois axes principaux d'élasticité optique.

Les trois spectres principaux n'ont pas été reproduits dans les Planches suivantes, mais les positions et les longueurs d'onde des bandes de ces spectres très intéressants ont été relevées et rapportées dans le Tableau qui suit.

Une particularité importante est que l'on retrouve dans ces spectres la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) avec des directions principales anormales comme pour le sulfate, mais la faible dimension des cristaux n'a pas permis de déterminer exactement les directions anormales qui sont situées dans le plan de symétrie.

Monazite.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micro-mètre.	Longueur d'onde.	Micro-mètre.	Longueur d'onde.	Micro-mètre.	Longueur d'onde.
42,2	681,5	42,2	681,5	42,2	681,5
»	»	44,6	674,5	44,6	674,5
62,0	626,7	62,0	626,7	62,0	626,7
»	»	63,5	623,4	»	»
»	»	»	»	64,1	622,0

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.
»	»	73,9	600,6	73,9	600,6
»	»	76,5	595,5	76,5	595,5
78,7	591,5	78,7	591,5	78,7	591,5
79,2	590,5	»	»	»	»
»	»	80,5	588,0	»	»
81,2	586,9	81,2	586,9	81,2	586,9
82,5	584,2	82,5	584,2	82,5	584,2
»	»	83,4	582,8	»	»
84,8	580,4	84,8	580,4	84,8	580,4
85,8	578,5	»	»	85,8	578,5
86,2	577,8	86,2	577,8	86,2	577,8
87,6	575,4	87,6	575,4	87,6	575,4
88,5	573,9	88,2	574,5	88,2	574,5
89,1	573,0	»	»	»	»
89,9	571,7	89,9	571,7	89,9	571,7
»	»	113,0	537,5	»	»
»	»	116,5	533,0	»	»
»	»	118,5	530,3	»	»
121,2	527,2	121,2	527,2	121,2	527,2
123,0	525,1	123,0	525,1	123,0	525,1
124,9	522,5	124,9	522,5	124,9	522,5
125,4	522,0	125,4	522,0	125,4	522,0
126,5	520,8	»	»	»	»
133,5	512,7	133,5	512,7	133,5	512,7
136,0	510,0	136,0	510,0	»	»
»	»	163,1	483,5	163,1	483,5
»	»	173,5	475,0	173,5	475,0

Une plaque de rabdophane, phosphate de didyme et d'erbine (du Cornwall), donnée aux galeries du Muséum par M. Lettsom, a présenté, dans la lumière naturelle, les bandes suivantes :

Rabdophane.

62,9.....	624,6
74,9.....	598,5
77,0.....	594,6
78,7.....	591,5

Rabdophane (suite).

	80,1.....	588,6	
	80,7.....	587,5	
	82,5.....	584,2	
	84,8.....	580,4	
De	87,0.....	576,1	} absorption diffuse,
à	90,0.....	571,1	
	113,0.....	537,5	} traces.
	116,0.....	533,6	
	120,5.....	528,2	
	122,4.....	525,7	
	124,3.....	523,5	
De	132,0.....	514,4	} absorption diffuse.
à	136,0.....	510,0	
De	161,5.....	485,0	} id.
à	164,0.....	482,8	
	171,0.....	477,0	id.

Un grand nombre d'autres cristaux contiennent du didyme et donnent des bandes d'absorption. Parmi ceux-ci nous avons eu l'occasion de signaler la leucophane de Brewig, où l'on pouvait s'attendre à trouver du didyme, et la strontianite bacillaire du cap Strontian où la présence du didyme était plus inattendue.

Les cristaux que j'ai eus à ma disposition n'ont pu être taillés et l'on s'est borné à examiner leur spectre à la lumière naturelle.

Leucophane.

		λ.	
	74,0.....	600,4	
	75,8.....	596,7	
	78,0.....	592,8	
	79,8.....	589,2	
	81,8.....	587,4	
	84,5.....	580,8	
	85,5.....	579,1	
	116,5.....	533,0	
	120,6.....	528,0	double.
	134,0.....	512,3	traces.
	164,0.....	482,8	

Strontianite bacillaire d'Écosse (verte).

80,2	588,5	
82,4	584,5	
84,8	580,4	
86,0	578,1	traces.
88,3	574,4	
90,1	571,2	traces.
92,4	567,5	

Les bandes de ces spectres sont des lignes très fines, surtout pour la strontianite. Si l'on fond la leucophane, les lignes fines font place à un spectre diffus, moins facilement visible.

Sels uraniques.

Les composés d'uranium présentent, au point de vue optique, des propriétés exceptionnellement curieuses. Ces composés sont phosphorescents, et leurs spectres d'émission par phosphorescence se composent, comme l'a montré mon père, d'une série de bandes ou de groupes de bandes à peu près équidistants; leurs spectres d'absorption se composent également d'une série de bandes ou de groupes de bandes qui semblent continuer, dans la région bleue et violette, la série des bandes d'émission par phosphorescence. En étudiant un grand nombre de composés uraniques, mon père a montré ⁽¹⁾ que, d'un composé à l'autre, toute modification qui affectait l'une des bandes d'émission ou d'absorption affectait symétriquement toutes les autres. D'autre part, j'ai eu occasion ⁽²⁾ de faire remarquer que les inverses des longueurs d'onde ou les nombres de vibrations lumineuses, correspondant aux bandes analogues des groupes successifs, forment une pro-

⁽¹⁾ *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XL, 1872.

⁽²⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1252.

gression arithmétique; la différence des nombres de vibrations est sensiblement constante d'un groupe à l'autre.

Au travers des sels cristallisés, on retrouve les mêmes caractères; en effet, pour le même cristal, en passant d'un spectre principal d'absorption à un autre, toute modification d'un groupe affecte également tous les autres groupes.

Nous donnons ici, à titre d'exemple, la description des premières bandes ou des premiers groupes de bandes, du côté le moins réfrangible, des spectres du nitrate d'uranyle et du chlorure double d'uranyle et de potassium.

Le nitrate d'uranyle appartient au type orthorhombique. Ses spectres principaux se composent d'une série de bandes simples qui s'élargissent ou s'affaiblissent d'un spectre à l'autre. Elles sont les plus noires et les plus étroites, lorsque la vibration lumineuse traversant le cristal est parallèle à la bissectrice de l'angle obtus des axes optiques.

Nitrate d'uranyle.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micro-mètre.	Longueur d'onde.	Micro-mètre.	Longueur d'onde.	Micro-mètre.	Longueur d'onde.
159	487,0	»	»	160,2	486,4
à		163			
176	472,5	180	469,8	180,4	469,5
à		184			
184	466,6	185	466,0	200,5	455,1
198		200			
à	452,5	à	452,0		
204		205			

Le chlorure double d'uranyle et de potassium cristallise en très beaux cristaux, mais le type de ces cristaux n'a pas été nettement défini.

Au travers des plaques que j'ai fait tailler normalement à la bissectrice aiguë, les courbes isochromatiques mani-

festaient une dispersion croisée très notable, mais avec une légère différence dans la grandeur des anneaux, de sorte que l'on n'a pu, à la seule inspection de ces courbes, décider si le cristal appartenait réellement au type clinorhombique ou au type anorthique.

Toutefois, au point de vue de l'élasticité optique, le cristal se rapproche beaucoup d'un cristal clinorhombique négatif, ayant pour axe de symétrie la bissectrice aiguë. Au point de vue de l'absorption, il se comporte comme un cristal orthorhombique, toutes les bandes paraissant avoir les mêmes directions principales d'absorption, si l'on néglige la dispersion des axes d'élasticité optique.

Les spectres d'absorption de ce cristal offrent un des exemples les plus nets de la succession périodique des mêmes groupes de bandes. La description des deux premiers groupes les moins réfrangibles suffira pour permettre de reconstituer l'ensemble de ces spectres.

Chlorure double d'uranyle et de potassium.

Bissectrice aiguë.		Axe moyen.		Bissectrice obtuse.	
Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.	Micro- mètre.	Longueur d'onde.
»	»	»	»	141,0	504,7
143,8	500,7	145,5	500,0	145,5	500,0
150,1	495,7	150,5	495,3	150,5	495,3
»	»	154,0	492,0	à	à
»	»	»	»	155,0	491,0
155,5	490,5	»	»	»	»
162,3	484,3	159,5	486,9	159,5	486,9
169,5	478,3	»	»	164,2	482,6
174,5	474,1	»	»	169,5	478,3
		174,5	474,1	174,5	474,1
		179,5	470,2	179,5	470,2

Il eût été très intéressant d'étudier les spectres d'absorption des composés cristallisés uranoux. J'ai montré que

les spectres de ces composés sont tellement différents de ceux des composés uraniques, que l'on serait tenté de les attribuer à un corps différent si l'on ne réalisait pas très facilement la transformation complète d'un des composés à l'autre, et la substitution d'un spectre à l'autre. Les spectres des zircons uranifères décrits plus haut donnent un exemple des variations que l'on doit observer.

Le sulfate uraneux se prépare très facilement, mais je n'ai pu obtenir des cristaux suffisamment gros pour les faire tailler.

Le phénomène que nous venons d'étudier est commun à tous les cristaux biréfringents absorbants, mais il est beaucoup moins net avec les cristaux qui donnent des bandes diffuses plus ou moins larges.

Le périclote donne une série de bandes variables, mais très faibles.

L'épidote, au contraire, doit son polychroïsme à des variations très considérables des spectres d'absorption. Le spectre de la bissectrice aiguë se compose de fortes bandes.

	λ .
168 à 178.....	479,0 à 471,0
192 à 205,5.....	461 à 452
240.....	432

Le spectre de l'axe moyen montre les mêmes bandes affaiblies et réunies par une nébulosité qui s'étend sur toute la région violette.

Le spectre de la bissectrice obtuse présente une absorption presque complète depuis 155,0 ($\lambda = 491,0$) jusque dans le violet, avec trois maxima peu marqués :

	λ .
162.....	485
180.....	470
200.....	449

Quatre lames d'épidote, travaillées à la fois, d'égal épaisseur, les trois premières perpendiculaires aux axes d'élasticité optique, et la quatrième perpendiculaire à l'un des axes optiques, ont servi à faire des mesures photométriques dans le but de vérifier si l'on pouvait appliquer au calcul de l'intensité de l'absorption suivant une direction quelconque la décomposition des vibrations lumineuses suivant les trois axes rectangulaires d'élasticité optique, comme on l'a fait pour la pennine. Malheureusement, la diffusion intérieure de la lumière est si grande et trouble tellement les mesures, que la vérification cherchée n'offre plus aucune rigueur.

En résumé :

1° Dans tous les cristaux les bandes d'absorption ont dans le spectre des positions fixes, et l'intensité seule de ces bandes varie avec la direction de propagation de la lumière.

2° Dans les cristaux orthorhombiques et dans la plupart des cristaux clinorhombiques, les directions principales d'absorption paraissent coïncider avec les directions d'élasticité optique.

3° Dans certains cristaux clinorhombiques, ces directions peuvent être très différentes pour diverses bandes, mais elles restent toujours soumises aux conditions imposées par la symétrie cristalline, c'est-à-dire qu'un des axes principaux d'absorption coïncide toujours avec l'axe de symétrie, et que les deux autres axes rectangulaires sont situés dans le plan de symétrie.

Les déductions que l'on peut tirer de l'étude des divers phénomènes exposés plus haut seront analysées dans le Chapitre suivant.

CHAPITRE IV.

DISCUSSION DES OBSERVATIONS.

Il résulte des observations qui viennent d'être rapportées que, dans un cristal, l'absorption de radiations lumineuses de longueurs d'onde déterminées admet, comme les autres phénomènes optiques, trois directions rectangulaires de symétrie. Ces directions paraissent généralement coïncider avec les directions principales d'élasticité optique, si l'on excepte les anomalies remarquables de certains cristaux.

On n'a observé jusqu'ici aucune relation simple entre les grandeurs des axes de l'ellipsoïde d'élasticité optique et l'absorption ; il semble cependant vraisemblable que l'absorption soit due à un phénomène mécanique dépendant des mouvements intermoléculaires. Les relations intimes qui lient les phénomènes d'émission par phosphorescence et l'absorption, notamment dans les composés d'uranium, semblent montrer que dans les solides et les liquides les radiations absorbées sont celles qui vibrent à l'unisson des mouvements moléculaires. Cette conception n'est du reste qu'une extension à tous les corps de la loi connue d'absorption des vapeurs incandescentes. L'absorption, de même que l'élasticité moléculaire, n'est pas la même dans les diverses directions ; mais la constitution complexe des cristaux ne met pas immédiatement en évidence les relations qui peuvent exister entre les deux ordres de phénomènes. Il suffit, à cette occasion, de rappeler l'exemple fourni par la pennine dont les deux spectres sont si nettement distincts, et dont les deux indices ne diffèrent que d'une unité de la troisième décimale.

Considérations déduites de l'observation des directions anormales d'absorption dans les cristaux biaxes.

En dehors du fait fondamental et presque prévu de l'assujettissement des phénomènes d'absorption aux con-

ditions imposées par la symétrie cristallographique, un des résultats les plus importants de ces recherches est l'observation des directions anormales d'absorption.

Le phénomène paraît dû à la coexistence; dans le même cristal, de matières différentes, géométriquement isomorphes, mais optiquement dissemblables, et qui, au point de vue de l'absorption, se comportent comme si chacune d'elles était seule. Cette hypothèse est vérifiée par les conséquences que l'on en déduit, et qui offrent à l'analyse spectrale un mode d'investigation nouveau et fécond.

On sait, d'après les remarquables travaux de de Senarmont (¹), que l'isomorphisme géométrique de certaines substances n'impose pas nécessairement à celles-ci l'identité dans les propriétés optiques. Divers cristaux isomorphes ont leurs axes optiques, non seulement inégalement inclinés, mais encore orientés dans des plans rectangulaires par rapport aux directions géométriquement semblables des cristaux. En faisant cristalliser des mélanges en proportions croissantes de deux substances ainsi optiquement différentes, on voit, dans les cristaux mixtes, l'angle des axes optiques diminuer progressivement, s'annuler, puis s'écarter de nouveau dans un plan perpendiculaire. On fait ainsi prédominer tour à tour l'influence de chaque substance, et, pour des proportions convenables, on peut réaliser des cristaux, uniaxes pour une certaine couleur, ayant les axes rouges écartés dans un plan, et les axes bleus dans le plan rectangulaire, reproduisant ainsi les anomalies naturelles que présentent certains cristaux, la brookite par exemple.

Chaque substance apporte donc dans le mélange son influence propre, et l'on peut admettre que ses molécules conservent les propriétés optiques qu'elles manifestent quand la substance cristallise isolément. Les recherches

(¹) *Ann. de Chimie et de Phys.*, t. XXXIII, p. 391.

les plus récentes, et en particulier celles de M. Mallard et de M. Dufet, viennent à l'appui de cette manière de voir.

Ainsi la propagation des ondes lumineuses, telle qu'on l'observe au travers d'un cristal complexe, est la résultante des actions que chacune des molécules composantes exerce sur les vibrations lumineuses.

Il n'en est pas de même pour l'absorption qui, généralement, est produite par une seule des substances mélangées, et qui reste la même que si la substance était isolée. Les directions principales d'absorption, dans cette substance absorbante, doivent être les mêmes par rapport aux directions cristallographiques, que la substance soit cristallisée isolément ou qu'elle soit engagée dans un mélange non absorbant. Ces directions peuvent, comme on l'a vu, ne pas coïncider avec les axes d'élasticité optique du cristal composé, et dès lors elles indiquent la présence de molécules différentes dans l'édifice cristallin.

Dans la plupart des substances cristallisées, les directions principales d'absorption coïncident avec les directions principales d'élasticité optique, et comme, pour les cristaux formés d'une matière unique, il est vraisemblable de penser que chaque molécule est soumise aux mêmes lois que l'ensemble du cristal, il n'y a pas de raison pour supposer *a priori* que les directions de symétrie soient différentes dans la molécule et dans le cristal, si celui-ci ne présente aucune anomalie optique.

On peut donc admettre que dans les molécules les directions principales d'absorption coïncident avec les axes d'élasticité optique, et que dans les cristaux complexes les directions anormales d'absorption indiquent en même temps l'orientation des axes d'élasticité optique des matières absorbantes.

On pourrait se proposer de vérifier directement ces conceptions par synthèse en répétant les expériences de de Senarmont, avec des substances isomorphes absor-

bant des régions différentes du spectre; mais les essais tentés dans cette voie n'ont pas donné jusqu'ici des résultats suffisamment précis.

On trouve, au contraire, des vérifications immédiates de l'hypothèse qui vient d'être développée, par les conséquences que l'on en déduit.

En effet, si telle est réellement la cause des anomalies dans les directions principales d'absorption de certaines bandes, chaque groupe de bandes anormales doit appartenir à des substances différentes, dont l'existence dans le cristal est ainsi révélée.

Or l'expérience prouve que, parmi les substances caractérisées par ces bandes anormales, plusieurs ont pu être séparées chimiquement. On voit donc que l'observation des directions anormales d'absorption fournit une méthode nouvelle d'analyse spectrale permettant de signaler dans un cristal la présence de matières isomorphes, mais optiquement dissemblables.

On peut même aller plus loin et reconnaître l'existence de substances différentes, même quand celles-ci ne manifestent pas de directions anormales d'absorption; supposons, en effet, que l'on retrouve dans les spectres de plusieurs cristaux les mêmes bandes; si, dans l'un de ces cristaux, deux bandes deviennent maxima ou minima en même temps, pour la même direction des vibrations lumineuses ou pour des directions très voisines, et si dans un autre cristal ces deux bandes ne disparaissent plus en même temps, l'une des bandes disparaissant, par exemple, pour la direction qui rend l'autre maximum, on peut en conclure que ces bandes sont dues à deux molécules différentes dont l'orientation mutuelle a changé d'un cristal à l'autre.

Les sels de didyme, sur l'étude desquels nous avons particulièrement insisté, se prêtent à ces diverses vérifications, et dans ceux-ci on trouve non seulement les

matières que des études récentes ont permis d'isoler chimiquement, mais encore des substances et des composés dont les méthodes chimiques n'ont pu jusqu'ici révéler l'existence.

On sait que M. Auer von Welsbach (1), par des cristallisations fractionnées d'azotates doubles de didyme et d'ammoniaque, est parvenu à obtenir deux solutions : l'une verte, donnant presque exclusivement les bandes

$$165 (\lambda = 482), \quad 181 (\lambda = 469), \quad 217 (\lambda = 445),$$

ainsi qu'une bande voisine de D; l'autre rouge, donnant les autres bandes caractéristiques du didyme, excepté la bande

$$172,8 (\lambda = 475,5).$$

Il a appelé *praséodyme* le mélange de corps contenus dans la liqueur verte, et *néodyme* celui que contient la dissolution rouge.

Si l'on se reporte à l'étude que nous avons faite plus haut du sulfate de didyme cristallisé, on reconnaît immédiatement que les deux groupes

$$\begin{array}{ll} 163,0 - 164,7 \dots & \lambda = 483,6 - 482,2 \\ 178,0 - 179,9 \dots & \lambda = 471,5 - 470 \end{array}$$

qui ont des directions anormales si particulières, sont caractéristiques du praséodyme, tandis que la plupart des bandes du néodyme ont des directions tout autres.

Bien plus, en examinant ces mêmes groupes dans les cristaux d'azotate double de didyme et de potasse, on reconnaît que ces bandes, dont l'une est légèrement déplacée,

$$164,0 (\lambda = 482,9) \quad \text{et} \quad 179,9 (\lambda = 470),$$

qui paraissent avoir les mêmes directions principales dans le sulfate, ont dans l'azotate double des directions prin-

(1) *Monatshefte der Chemie*, VI Bd., VI Heft, juin 1885. Wien.

ciales différentes et caractérisent par conséquent deux molécules distinctes; des expériences récentes ⁽¹⁾, postérieures à la première publication de ce résultat ⁽²⁾, ont en effet montré la possibilité d'isoler chimiquement deux substances produisant l'une la bande $\lambda = 469$ et l'autre donnant les autres bandes du praséodyme.

L'analyse optique conduit donc aux mêmes conclusions que l'analyse chimique.

Si l'on étend ces considérations aux autres bandes anormales, on trouve que dans le sulfate de didyme les bandes suivantes peuvent être attribuées à des substances chimiquement différentes :

	λ .
77,2.....	594,6
78,2.....	592,3
89,9.....	571,7
125,5.....	521,9
{ 163,0.....	483,6
{ 164,7.....	482,2
{ 178,0.....	471,5
{ 179,9.....	470,0

Les spectres de l'azotate double de potasse et de didyme montrent que les bandes 482,2 et 470 appartiennent à des substances différentes, puis permettent de distinguer entre elles diverses autres bandes très voisines :

	λ .
123,0.....	525,1
124,0.....	523,9
124,6.....	523,0
125,5.....	521,9
127,4.....	519,8

(¹) DEMARÇAY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 580; 28 février 1887.

(²) H. BECQUEREL, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 165; 17 janvier 1887.

Dans la monazite les variations de bandes sont très intéressantes, et l'on retrouve, entre autres, la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) avec des directions principales anormales, comme dans le sulfate de didyme.

En multipliant ces observations, on serait conduit à voir, dans le didyme, un mélange d'un grand nombre de substances chimiquement différentes; parmi celles-ci, on retrouve bien toutes celles que l'on a déjà pu isoler chimiquement, et très probablement il y en a d'autres, notamment la substance qui est caractérisée par la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$); mais toutes ces matières ne sont pas nécessairement des corps simples différents, et il suffirait qu'il pût exister dans le même cristal des mélanges d'hydrates, d'oxydes ou de composés différents des mêmes terres, pour que chacun de ces composés fût décelé par ses caractères particuliers d'absorption.

Cette question présente, pour les terres qui composent le didyme, une extrême complication et s'écarte du cadre du présent Mémoire. On trouvera, dans un travail faisant suite à celui-ci, un commencement d'étude des spectres des divers composés du didyme, et l'on verra, notamment, comment, sans introduire aucune matière nouvelle, par une simple élévation de température, on peut faire apparaître de nouvelles bandes et transformer complètement les spectres d'absorption de certains composés.

Toutefois, comme la question a une importance capitale au point de vue de la vérification des hypothèses émises sur l'absorption moléculaire dans les cristaux, il convient de signaler, dans ce Chapitre, d'autres phénomènes dont il sera traité plus loin avec plus de détails, et qui mettent en évidence d'une autre manière l'individualité moléculaire de chaque substance, et la coexistence de composés différents des mêmes terres dans le même cristal.

Si l'on dissout dans l'eau un cristal de sulfate ou d'azotate de didyme, le spectre d'absorption de la dissolution

présente de notables différences avec les spectres des cristaux. Certaines bandes restent les mêmes, mais d'autres sont déplacées dans un sens ou dans l'autre; d'autres bandes enfin disparaissent complètement.

Ces variations s'expliquent facilement si l'on admet que le cristal contient un mélange de composés inégalement altérables par l'eau. Chacune de ces substances doit alors manifester dans la dissolution une modification individuelle qui se traduit par un déplacement des bandes d'absorption correspondantes. Certains composés peuvent même être détruits, ce qui rendrait compte de la disparition de certaines bandes.

On remarque, par exemple, que les spectres d'absorption des dissolutions dans l'eau des divers azotates doubles de didyme sont tous identiques, alors que les spectres des cristaux avant leur dissolution étaient très différents les uns des autres; la double combinaison semble détruite dans la dissolution.

Les bandes qui manifestent ces variations individuelles sont celles-là mêmes qui dans les cristaux ont des directions principales d'absorption anormales. On retrouve ainsi comme caractérisant, dans les dissolutions, trois composés distincts, chacune des bandes du praséodyme, puis la bande $\lambda = 476$ que M. Auer von Welsbach avait éliminée du néodyme et du praséodyme, puis la plupart des bandes signalées plus haut. On peut citer en particulier la bande 90,2 de l'azotate double de lanthane et d'ammoniaque, qui est l'analogue de la bande 89,9 du sulfate, et qui subsiste seule dans les dissolutions, tandis que la bande 91,6 disparaît.

Ces résultats viennent donc confirmer ceux que l'on déduit de l'analyse optique au travers des cristaux; toutefois le contrôle de la séparation chimique est nécessaire pour décider, parmi les nombreuses matières signalées, celles qui peuvent être considérées comme des corps simples dis-

tincts; les autres substances sont des composés divers de ces corps simples.

Les exemples que l'on vient de donner suffisent pour montrer tout le parti que l'on peut tirer de cette méthode d'analyse spectrale dans les cristaux complexes, et en particulier dans les cristaux naturels qui contiennent presque toujours des matières diverses plus ou moins nombreuses. Ce mélange paraît même devoir être la cause du polychroïsme de certains cristaux. Pour ne citer qu'un exemple, rappelons encore les spectres de la pennine qui ont été décrits plus haut; ces deux spectres sont trop différents pour être dus à la même substance absorbante.

Les considérations auxquelles nous avons été conduit pour expliquer l'existence des directions d'absorption anormales, et dont les conclusions sont si nettement vérifiées par l'analyse des composés du didyme, sont intéressantes à divers points de vue.

Elles montrent d'abord comment on peut reconnaître l'individualité et l'orientation de molécules absorbantes différentes dans les groupements moléculaires, ce que les autres méthodes optiques ne pouvaient indiquer; en effet, l'absorption due à une molécule est indépendante de celle de la molécule voisine, tandis que les phénomènes de la réfraction se combinent d'une molécule à l'autre, et que leur résultante seule est livrée à l'observation. Cependant, si cette méthode ouvre une voie nouvelle aux recherches relatives aux phénomènes intermoléculaires, bien des particularités importantes des phénomènes d'absorption restent sans autre explication que des hypothèses plus ou moins plausibles.

Nous en citerons ici quelques exemples. Dans les cristaux uniaxes, contenant du didyme, on retrouve des bandes qui paraissent les mêmes que dans certains cristaux biaxes. Dans ces derniers, ces bandes avaient trois directions rectangulaires de symétrie, et disparaissaient

suivant l'une d'elles. Dans le cristal uniaxe, il peut arriver qu'elles ne disparaissent plus. On peut expliquer ce fait en imaginant que le cristal uniaxe en question est formé d'un groupement de molécules biaxes ayant toutes un axe principal d'absorption parallèle à l'axe du cristal, et les deux autres axes orientés d'une manière quelconque dans le plan normal à l'axe. Si la direction de disparition de la bande coïncide avec l'axe, la bande disparaît dans le spectre extraordinaire; sinon elle ne disparaîtra dans aucun des deux spectres, car, pour toute position de la vibration dans le plan normal à l'axe, l'intensité doit être la même, et intermédiaire entre les intensités correspondant aux deux autres axes d'absorption.

D'après cette explication, aucune des bandes du spectre extraordinaire ne devrait disparaître dans le spectre ordinaire. Or il suffit de jeter les yeux sur les dessins de la *Pl. I* pour voir qu'un grand nombre de bandes ont leur direction de disparition dans le spectre ordinaire, et en particulier la bande 90,2 ($\lambda = 570,8$) de la parisite qui paraît être l'analogue de la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) que nous avons étudiée dans le sulfate. On devrait donc en conclure que la molécule donnant la bande 90,2, et qui est un carbonate, est uniaxe, tandis que le sulfate de la même substance est biaxe.

D'autre part, on rencontre dans les cristaux biaxes des bandes qui semblent disparaître pour toute direction de la vibration normale à la direction pour laquelle la bande est maximum, et il semble plus difficile d'admettre que des molécules uniaxes puissent être engagées dans un cristal biaxe, comme semblerait l'interprétation des phénomènes d'absorption.

D'autres phénomènes très intéressants sont ceux qu'on observe au travers de lames normales à l'un des axes optiques d'un cristal biaxe.

Lorsque la lumière se propage exactement dans la di-

rection de l'un des axes optiques au travers d'une lame de sulfate de didyme, si l'on vient à faire varier l'azimut des vibrations lumineuses incidentes, on observe des variations qui ne se rapportent plus à la superposition de deux spectres principaux; lorsque la vibration est parallèle à l'axe moyen, on retrouve le spectre moyen; puis, si l'on tourne le polariseur, on voit différentes bandes, et en particulier les bandes anormales, s'affaiblir ou devenir plus fortes, comme si l'on faisait tourner dans l'huile une lame du même cristal autour de l'axe de symétrie. Pour une direction de la vibration lumineuse incidente située dans l'un des plans cycliques de l'ellipsoïde inverse d'élasticité optique, à 45° environ de l'axe moyen, la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) s'affaiblit très notablement, et si, laissant le polariseur dans la position convenable, on tourne légèrement la lame, on voit aussitôt la bande apparaître beaucoup plus intense; on observe un affaiblissement brusque tellement net, au moment où la propagation se fait parallèlement à l'axe optique, que l'on peut se servir de ce phénomène pour déterminer l'angle des axes, avec une lame convenablement taillée.

On trouve ainsi dans chaque plan cyclique une direction de la vibration lumineuse pour laquelle la bande 89,9 s'affaiblit très notablement, et l'on peut vérifier que ces deux directions sont symétriques par rapport au plan de symétrie du cristal. Si, dans les mêmes plans cycliques, on cherche les directions pour lesquelles cette même bande est la plus forte, on trouve expérimentalement qu'elles sont à $87^\circ, 5$ des premières, mais l'incertitude sur la position exacte du maximum d'absorption ne permet pas de répondre si cette direction est exactement à 90° du minimum, ou si elle fait réellement un angle moindre, comme semble le montrer l'expérience.

Les variations d'intensité si rapides de la bande 89,9, lorsque la propagation a lieu dans le voisinage de l'axe

optique, paraissent dues aux décompositions internes qui varient avec cette direction. Lorsque la plaque n'est pas tout à fait normale à l'axe optique, si le plan d'incidence est parallèle au plan des axes optiques, cette plaque se comporte comme ayant ses deux sections principales parallèles l'une à la trace du plan des axes, l'autre à l'axe moyen; mais si le plan d'incidence est parallèle à l'axe moyen, pour des directions de propagation très voisines de l'axe optique, les seules vibrations transmises sont à peu près à 45° de la direction de l'axe moyen. On voit ainsi que pour des directions de propagation comprises dans un cône très étroit autour de l'axe optique, les directions des vibrations transmises sont à peu près parallèles à toutes les directions du plan cyclique. Cette rapidité dans la variation de ces directions, pour des directions de propagation très voisines, peut, comme l'a montré M. Mallard ⁽¹⁾, rendre compte du phénomène des houppes.

Au moment où la direction de propagation a lieu parallèlement à l'axe, toute vibration incidente se transmet sans cesser de rester parallèle à elle-même, et l'expérience indique que, pour la position particulière du polariseur, la vibration lumineuse est orientée, à l'intérieur de la molécule donnant la bande 89,9, dans une direction voisine de la direction de disparition de cette bande.

Les axes optiques étant des directions de propagation pour lesquelles la résultante des décompositions et recompositions intermoléculaires est parallèle à la direction des vibrations incidentes, on peut admettre qu'à l'intérieur de la molécule absorbante la décomposition des mouvements vibratoires est la même que si une vibration lumineuse ayant la direction indiquée tombait sur un cristal homogène de la substance absorbante en question, et dont les axes d'élasticité optique seraient dirigés suivant

⁽¹⁾ MALLARD, *Traité de Cristallographie*, t. II, p. 361.

les directions anormales; mais les données manquent pour déterminer les directions de cette décomposition.

Si l'on admet que les vibrations lumineuses subissent dans chaque molécule des décompositions partielles, conformément aux lois de la double réfraction et suivant l'orientation des axes d'élasticité optique de ces molécules, on est conduit à examiner si les directions qui ont été données plus haut comme directions principales anormales sont bien les directions réelles des vibrations à l'intérieur des molécules dans les conditions de l'expérience.

Pour les cristaux clinorhombiques considérés, toutes les molécules ont un axe parallèle à l'axe de symétrie; donc toute vibration parallèle au plan g , se propage dans toutes les molécules en continuant à vibrer parallèlement à ce plan, et dans ces conditions; pour que les vibrations lumineuses fussent très éloignées de la normale à la direction de propagation des ondes au travers de l'ensemble du cristal, il faudrait supposer que cette direction fût très différente d'une molécule à l'autre, ce qui pourrait arriver si les indices étaient considérablement différents, mais ce qui ne se présente généralement pas.

On peut donc regarder les directions données plus haut comme représentant très approximativement les directions réelles des vibrations lumineuses, pour lesquelles les bandes indiquées disparaissent dans les cristaux étudiés.

Sur le polychroïsme communiqué à certains cristaux par des matières colorantes.

Il résulte de ce que l'on vient de voir que toute matière colorante, incorporée à l'état cristallisé dans un cristal étranger, donnera les mêmes phénomènes de polychroïsme que l'on observerait dans des cristaux isolés de cette même matière.

Cependant on peut se demander si les matières colorantes interposées dans les cristaux, et qui manifestent des phénomènes de polychroïsme, y sont toujours à l'état cristallisé, et si, comme le pensait de Senarmont, il ne peut pas y avoir certaines combinaisons des effets de la biréfringence d'un cristal incolore et de l'absorption d'une matière amorphe, qui donneraient lieu au polychroïsme, ou, en d'autres termes, si une matière amorphe incorporée à un cristal ne subirait pas l'influence des propriétés élastiques du milieu. Si une molécule amorphe subissait une telle influence, l'élasticité ne serait plus la même dans les diverses directions à l'intérieur de cette molécule; elle serait alors assimilable à un cristal, et le polychroïsme apparaîtrait toujours comme résultant de la constitution cristalline de la molécule absorbante.

Il convient donc d'examiner si, dans aucun des exemples connus, il est possible d'attribuer le polychroïsme à une matière amorphe disséminée dans un cristal.

De Senarmont (1) s'était proposé de rechercher si, en faisant cristalliser des sels naturellement incolores au milieu de dissolutions fortement colorées, il ne communiquerait pas aux cristaux formés la propriété d'être polychroïques.

Très peu de cristaux se laissent imprégner de matières colorantes, et de Senarmont n'a guère trouvé que l'azotate de strontiane qui se colorât d'une manière homogène lorsqu'il cristallise dans une dissolution de teinture de campêche ou de fernambouc.

Les cristaux ainsi obtenus sont, comme on sait, fortement polychroïques.

La difficulté de faire entrer des matières colorantes dans un réseau cristallin semble montrer que les molécules de celles-ci doivent y prendre une certaine orientation qui

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 319.

expliquerait la manifestation du polychroïsme. On sait, du reste, que les matières colorantes employées par de Senarmont sont cristallisables.

Nous avons répété ces expériences avec l'azotate de strontiane cristallisant dans l'eau chargée de principes colorants divers. Avec la matière colorante du campêche, on retrouve les résultats obtenus par de Senarmont.

Lorsque l'azotate de strontiane cristallise dans une dissolution noircie par l'encre de Chine, la matière colorante s'interpose irrégulièrement entre les lames d'accroissement, à l'état de corps étranger au cristal, et présente des effets du même ordre que ceux qui ont été signalés par M. Wyruboff (1) avec la fluorine et le sel marin. D'autres matières ont donné lieu à des remarques intéressantes. Parmi celles-ci, le vert brillant ou vert lumière, matière cristallisable, peut s'incorporer dans les cristaux d'azotate de strontiane; mais, comme une partie de la matière colorante est précipitée par le sel, les cristaux sont trop faiblement colorés pour que l'on puisse distinguer les phénomènes de dichroïsme. D'autres matières, le bleu de Paris et le rouge ponceau, que l'on considère jusqu'ici comme amorphes, sont complètement éliminées par les cristaux qui se forment incolores et limpides au milieu de dissolutions colorées. Il est remarquable de voir que les matières éliminées le plus complètement sont précisément celles qui paraissent ne pas pouvoir cristalliser.

Dans l'observation à la loupe dichroscopique, il faut du reste se garder de prendre pour un effet de polychroïsme l'affaiblissement plus ou moins grand de l'une des images, qui se produit même avec les cristaux incolores, et qui, comme l'a montré de Senarmont, est dû à la constitution lamellaire ou neigeuse des cristaux.

(1) *Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou*, t. XXXIX, 1866, et t. XL, 1867.

Il semble difficile de concevoir l'assemblage des molécules cristallines et des molécules de la matière colorante, sans que celles-ci soient orientées. De Senarmont, bien que placé à un point de vue différent, paraît cependant bien près d'être amené à cette manière de voir, lorsqu'il s'exprime comme il suit, dans le Mémoire cité plus haut :

P. 321. « Les molécules de l'agent d'absorption, quel qu'il soit, doivent être au contraire connexes et en quelque sorte subordonnées à la cristallisation, et si l'absorption du milieu peut résider dans les particules colorées non cristallisées, il faut au moins que leur agencement continue jusqu'à un certain point le milieu cristallisé, qu'elles soient symétriquement coordonnées par le fait même de leur interposition entre les matériaux de l'édifice moléculaire, et tellement adaptées à sa structure, qu'elles participent à son arrangement régulier. »

Puis quelques pages plus loin, en parlant des substances diverses qu'il a été conduit à faire cristalliser dans les milieux colorés, il ajoute (p. 324) :

« Quelques-unes d'entre elles se refusent, il est vrai, à toute imprégnation ; d'autres n'admettent le principe colorant qu'irrégulièrement interposé entre leurs fibres, mais sa diffusion parfaite ne semble heureusement pas toujours indispensable, et des différences de couleurs se manifestent même dans des concentrations grossières de teinture qui devraient, en apparence, échapper à l'influence du milieu auquel elles se trouvent associées. »

L'existence du polychroïsme dans ces concentrations grossières ne montre-t-elle pas que, dans le cristal, la matière colorante a elle-même une véritable organisation cristalline ?

Ainsi, dans le cas des expériences qui viennent d'être

rappelées, le polychroïsme peut être attribué à l'orientation des molécules colorantes dans les cristaux où l'on a pu réussir à les faire pénétrer.

Un grand nombre de cristaux naturels ou artificiels doivent leur coloration soit à la nature même de leur substance, soit à des composés métalliques cristallisables qui entrent à l'état de mélange, et pour lesquels il semble qu'on ne puisse mettre en doute une orientation commune des molécules diverses qui constituent l'édifice cristallin.

Certains cristaux perdent leur couleur lorsqu'on les chauffe. De ce nombre est la fluorine. M. Wyruboff a attribué les colorations de ce minéral à la présence de divers carbures d'hydrogène; mais cette opinion paraît se concilier difficilement avec les anciennes expériences de Dessaignes et de Pearseal (¹), qui ont montré que la fluorine, chauffée et incolore, reprenait à la fois et la faculté d'être phosphorescente par la chaleur et sa coloration violette, lorsqu'on la soumet à des décharges électriques.

Récemment (²), mon père a observé que, dans le vide, sous l'influence de l'effluve électrique, une lame de spath fluor, très limpide et incolore, s'est colorée fortement en violet dans la région soumise à l'influence électrique; une lame de sel gemme, dans les mêmes conditions, est devenue brun foncé, sans perdre sa transparence. Les colorations développées dans ces circonstances sont certainement dues à des composés dont les éléments existent d'une manière permanente, même dans les cristaux incolores.

Il convient de rapprocher de ces faits les observations

(¹) ED. BECQUEREL, *La Lumière, ses causes et ses effets*, t. I, p. 56.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 209.

de Faraday et de Pelouze (1) sur certains verres contenant à la fois du fer et du manganèse. Ces verres deviennent roses à la lumière, et redeviennent incolores en les chauffant. Pelouze a expliqué l'effet en montrant qu'à la lumière l'oxyde de fer est réduit à l'état de protoxyde, et qu'au contraire le manganèse se peroxyde. Lorsqu'on chauffe, le phénomène inverse se produit; l'échange d'oxygène se fait dans les deux cas à l'intérieur de la matière solide, sans que celle-ci cesse d'être transparente.

Dans le travail cité plus haut, de Senarmont semble attribuer à des matières colorantes amorphes « les propriétés du quartz et de la baryte sulfatée enfumés, celles du spath calcaire jaune de miel, et peut-être même celles de la topaze et de divers autres minéraux ».

Pour un certain nombre de ces cristaux, la présence de matières colorantes minérales semble probable. Le quartz enfumé est un des plus intéressants à étudier, parce qu'on ne connaît pas jusqu'ici la véritable nature de la matière qui lui donne sa coloration. Je possède quelques très beaux échantillons de quartz teinté plus ou moins fortement qui tous se sont montrés très nettement dichroïques. Avec les quartz faiblement teintés, examinés à la loupe dichroscopique, le rayon ordinaire est rose, le rayon extraordinaire est jaune.

Un autre échantillon de quartz très foncé, examiné à la loupe dichroscopique, a donné deux images de même nuance, mais d'intensités inégales, le rayon extraordinaire étant notablement plus absorbé que le rayon ordinaire. Une plaque parallèle à l'axe et suffisamment colorée pourrait servir d'analyseur comme une plaque de tourmaline. Le sens du phénomène d'absorption est conforme à la règle de Babinet.

On sait que la coloration du quartz disparaît par la

(1) *La Lumière*, t. II, p. 50.

chaleur; mais cela ne suffit pas, comme on l'a vu plus haut, pour prouver que la matière soit une matière organique. D'après M. Forster ⁽¹⁾, cette matière renfermerait du carbone et de l'azote; mais aucune expérience ne prouve qu'elle puisse ou ne puisse pas cristalliser.

A l'appui des considérations développées plus haut on peut citer l'expérience suivante : Un bloc de verre coloré bien homogène est placé dans une presse de Fresnel et examiné à la loupe dichroscopique; quand on le comprime, il devient biréfringent, et cependant la matière colorante, qui n'est pas orientée dans la masse, ne subit pas l'effet de la biréfringence et ne manifeste aucun dichroïsme, même lorsque l'on comprime le bloc jusqu'à le briser.

Il semble donc que la constitution cristalline soit nécessaire pour qu'une molécule absorbante soit polychroïque, et, s'il se trouve des matières réellement amorphes à l'état libre qui deviennent polychroïques à l'intérieur d'un cristal, on doit admettre que dans le réseau cristallin les molécules sont obligées de prendre, comme le pensait de Senarmont, un arrangement régulier qui constituerait un véritable groupement cristallin de ces molécules; dès lors les propriétés polychroïques seraient dues à ce que, dans ce groupement, l'élasticité moléculaire serait différente pour les diverses directions. On peut rapprocher cette conception du fait observé par M. Kundt ⁽²⁾ avec une lame de caoutchouc qui est devenue dichroïque pendant qu'elle était étirée, et dont le dichroïsme a cessé avec la traction. On devrait même nommer cette propriété de la matière amorphe un *polychroïsme accidentel*, de même que l'on nomme *double*

⁽¹⁾ *Pogg. Ann.*, t. CXLIII, p. 173 et 195, et *Ann. de Ch. et de Phys.*, 4^e série, t. XXVI, p. 282.

⁽²⁾ *Pogg. Ann.*, t. CL1, p. 315; *Journal de Physique*, t. VIII, p. 55.

réfraction accidentelle celle qu'on fait naître temporairement dans le verre par la compression ou la trempe. Mais une telle hypothèse ne repose encore sur aucun fait précis. Dans la presque totalité des exemples de polychroïsme, le phénomène est dû à des matières cristallisables; dans les quelques cas douteux, il n'est pas prouvé que les matières colorantes soient réellement amorphes; mais, dans tous les cas, le polychroïsme apparaît comme ayant pour cause nécessaire l'organisation cristalline de la molécule absorbante.

Considérations relatives à la règle de Babinet.

Il convient, en terminant, de rappeler l'observation faite par Babinet, et d'après laquelle, dans la plupart des cristaux, le rayon le plus absorbé serait celui qui aurait la moindre vitesse de propagation.

Nous avons cité diverses exceptions à cette règle, et dans le cours de ce travail on en rencontre un grand nombre d'autres. Ainsi, au travers des sels de didyme, toutes les bandes qui apparaissent dans le rayon ayant le plus grand indice de réfraction correspondent à des radiations qui suivent la règle de Babinet; mais toutes les bandes qui apparaissent dans les autres spectres des mêmes cristaux correspondent à des radiations qui suivent la règle inverse.

La pennine suit la règle de Babinet pour les rayons rouges, et donne le résultat inverse pour les rayons bleus. Mais, comme on l'a vu, on pourrait attribuer les deux spectres de ce minéral à deux matières différentes; il serait donc possible que, dans la molécule qui absorbe le bleu et le violet, la vibration parallèle à l'axe du cristal fût la plus lente à se propager, alors qu'elle ne l'est plus dans l'ensemble du cristal. Les données manquent, du reste, pour préciser cette considération qui peut s'appli-

quer à un grand nombre d'autres cristaux complexes, de sorte que certaines exceptions à la règle de Babinet pourraient n'être qu'apparentes.

Cependant on doit admettre une véritable exception lorsqu'on la rencontre dans un corps bien défini et homogène, comme le bichromate de potasse cité par Beer. La cause des divergences observées entre les variations de l'élasticité intermoléculaire et les variations de l'intensité de l'absorption tient sans doute au rôle complexe que jouent, dans le mécanisme de l'absorption, les molécules des divers éléments chimiquement associés; mais quelque intéressantes que soient les hypothèses que l'on peut faire dans cet ordre d'idées, il serait prématuré de les énoncer sans les appuyer sur des expériences nouvelles.

CONCLUSIONS.

Les recherches qui viennent d'être exposées ont mis en évidence les faits généraux suivants :

1. l'absorption de la lumière au travers d'un cristal dépend essentiellement de la direction des vibrations lumineuses à l'intérieur de ce cristal, et ses variations sont soumises aux lois qu'impose la symétrie de l'édifice cristallin. Ces variations consistent, non en des déplacements de bandes, mais en des différences d'intensité de bandes fixes.

A l'intérieur d'une molécule cristalline, d'un corps chimiquement bien défini, l'absorption paraît avoir pour directions de symétrie les trois directions principales d'élasticité optique de la molécule.

Dans un mélange cristallisé de plusieurs substances, l'absorption due à chacune d'elles est la même que si ces substances étaient isolées. Par l'observation des directions principales d'absorption, on peut, sans détruire le cristal, reconnaître la présence de matières diverses, et en déduire

l'orientation des axes principaux d'élasticité optique dans les molécules de chacune de ces substances.

L'étude de l'absorption de la lumière peut donc donner des renseignements du plus grand intérêt sur la constitution moléculaire de certains cristaux, et sur les décompositions intermoléculaires que peuvent subir les vibrations lumineuses.

Si les données manquent généralement pour analyser le phénomène de la propagation des ondes lumineuses dans les cristaux biaxes, on peut rendre compte des effets présentés par les cristaux uniaxes, en supposant que toute vibration lumineuse se décompose en deux autres vibrations, l'une parallèle à l'axe, l'autre normale à l'axe.

Au point de vue de l'analyse spectrale, les conclusions de ces recherches n'ont pas une moindre importance. L'analyse spectrale, en effet, peut procéder de deux ordres de phénomènes, l'émission ou l'absorption de la lumière.

Lorsqu'on étudie l'émission lumineuse des vapeurs incandescentes, les corps sont généralement amenés à un même état de dissociation et donnent un seul spectre caractéristique. C'est seulement dans des circonstances particulières, lorsque la dissociation n'est pas réalisée, ou lorsqu'on fait varier très notablement la température dans les étincelles, que l'on peut obtenir des spectres différents avec un même corps.

Au contraire, dans l'étude de l'absorption, l'analyse optique met en évidence toutes les perturbations dues aux affinités moléculaires, toute modification chimique change le spectre, et, pour obtenir des résultats constants, avec une même matière, il faut l'observer toujours dans les mêmes conditions.

A l'état cristallisé, la même matière peut, comme on l'a vu plus haut, donner trois spectres différents.

L'analyse spectrale par absorption est donc d'une extrême sensibilité; mais, en raison des perturbations dues

aux influences les plus diverses, les conclusions doivent être formulées avec la plus grande circonspection. Toutefois elle peut révéler l'existence de composés que les autres méthodes seraient impuissantes à mettre en évidence, puisque ces composés seraient détruits par l'analyse elle-même.

Ajoutons, en terminant, que les diverses considérations relatives à l'analyse spectrale par absorption s'appliquent à l'analyse spectrale de la lumière émise par phosphorescence.

SUR LES
VARIATIONS DES SPECTRES D'ABSORPTION
DES COMPOSÉS DE DIDYME.

Dans les recherches qui viennent d'être exposées, sur l'absorption de la lumière au travers des cristaux, j'ai été conduit à étudier avec quelques détails les spectres d'absorption de divers composés du didyme, et j'ai montré notamment comment l'observation des directions principales d'absorption permettait de reconnaître que certaines bandes caractérisaient des matières différentes.

On verra, par les expériences qui vont être rapportées, que parmi ces matières il y a un certain nombre de corps simples distincts, mais aussi que chaque composé de ces corps simples se présente avec des bandes d'absorption différentes.

Un grand nombre de cristaux étudiés dans les recherches précitées contiennent du didyme; ce sont d'abord les sels de didyme cristallisés, le sulfate, les azotates doubles de didyme ou de lanthane avec la potasse ou l'ammoniaque, puis, parmi les cristaux naturels, la parisite, la strontianite d'Écosse, la monazite, la raddophane, l'apatite jaune, la schéelite, la leucophane, qui renferment du didyme à l'état de carbonate, de phosphate, de tungstate ou de fluosilicate; on trouvera plus loin, pour joindre à ce Tableau, les spectres d'absorption de l'azotate double de didyme et de zinc, et ceux de platinocyanure de didyme.

Lorsqu'on compare l'un à l'autre tous ces spectres, on reconnaît d'abord que diverses bandes, dont l'aspect est caractéristique, subsistent dans tous les spectres, et leur

donnent une même physionomie d'ensemble, mais les distances relatives de ces bandes varient d'un spectre à l'autre; les longueurs d'onde des radiations absorbées changent avec la nature du composé. En passant d'un spectre à un autre, on voit, par exemple, une bande déplacée, alors que ses voisines sont restées fixes; parfois toute une série de bandes paraît transportée solidairement dans un sens, tandis qu'une autre série reste fixe ou est transportée en sens contraire; enfin certaines bandes manquent dans quelques spectres, les substances qui les produisent ayant été éliminées, ou les composés détruits.

Ces variations individuelles de chacune des bandes remarquables montrent que les substances qui donnent ces bandes subissent, dans les combinaisons chimiques, des altérations différentes, et la constatation de ce fait suffirait pour démontrer que ces bandes appartiennent à des substances ou à des composés différents.

L'influence qu'exerce sur l'absorption la nature de la combinaison chimique vient compliquer les comparaisons; nous étudierons tout d'abord les variations qu'on observe entre les spectres d'absorption d'un cristal et le spectre de la dissolution dans l'eau de ce même cristal.

*Comparaison des spectres d'absorption des cristaux
avec les spectres de leurs dissolutions dans l'eau.*

Lorsqu'on dissout dans l'eau un cristal d'un composé soluble de didyme, tel qu'un sulfate ou un azotate, on observe que le spectre d'absorption présente avec les spectres des cristaux de notables différences.

Les divers spectres principaux devant apparaître superposés, certaines bandes qui, dans le cristal, disparaissaient pour des directions déterminées des vibrations lumineuses, seront affaiblies dans le spectre de la dissolution; en outre, certaines bandes pourront perdre leur finesse et leur net-

teté par la juxtaposition de bandes très voisines appartenant à des spectres principaux différents.

Si l'on fait la part de ces modifications, on retrouve dans le spectre de la dissolution les bandes principales observées au travers du cristal; mais, parmi ces bandes, les unes sont restées fixes, les autres ont été déplacées dans un sens ou dans l'autre, de quantités qui varient avec la nature du composé dissous.

La *Pl. III* contient, à titre d'exemple, à côté des trois spectres principaux des cristaux d'azotate double de didyme et de potasse, le spectre de la dissolution dans l'eau de ces mêmes cristaux.

Les Tableaux suivants donnent les positions sur le micromètre, et les longueurs d'onde approchées des bandes principales des spectres de quelques cristaux et de leurs dissolutions dans l'eau :

Sulfate de didyme				Azotate double de didyme et de potasse			
cristallisé.		dissous dans l'eau.		cristallisé.		dissous dans l'eau.	
Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.
41,0	685,5	42,6	680,2	43,2	678,5	42,0	682,5
»	»	»	»	44,1	675,0	43,2	678,5
62,0	627,0	»	»	44,9	673,5	44,7	674,0
63,8	622,5	63,8	622,5	75,2	597,9	»	»
»	»	»	»	77,2	594,2	»	»
81,5	586,0	»	»	76,8	595,0	77,0	594,8
82,9	582,5	83,1	583,2	81,2	586,9	82,3	584,8
84,2	581,3	»	»	83,5	582,6	84,1	581,5
85,5	579,0	85,4	579,2	85,5	579,0	85,5	579,0
»	»	87,3	576,0	87,6	575,4	87,6	575,4
»	»	88,3	574,5	»	»	88,5	574,0
89,9	571,7	89,9	571,7	89,8	571,9	90,2	571,0
115,2	534,5	»	»	115,2	534,5	116,0	533,5
						à	à
117,0	532,3	116,2	533,5	117,4	532,0	117,4	532,0
		à	à				
118,1	531,0	117,4	532,0	119,9	529,0	119,5	529,5
»	»	»	»	122,3	526,0	»	»
123,3	524,6	»	»	123,1	525,1	»	»
124,0	523,9	»	»	124,0	523,9	124,0	523,9
»	»	125,1	522,5	124,6	523,0	»	»
125,5	521,9	»	»	125,5	521,9	125,5	521,9
»	»	126,8	520,4	126,8	520,4	126,8	520,4
127,3	519,7	»	»	127,2	520,0	»	»
»	»	»	»	127,4	519,8	»	»
134,5	511,7	134,5	511,7	134,5	511,7	134,5	511,7
»	»	136,5	509,5	136,5	509,5	136,5	509,5
163,0	483,6	»	»	»	»	»	»
164,7	482,2	165,0	482,0	164,0	482,9	165,0	482,0
170,5	477,4	»	»	»	»	»	»
171,7	476,4	172,8	475,5	174,8	473,9	172,8	475,5
178,0	471,5	»	»	»	»	»	»
179,9	470,0	181,0	469,0	179,9	470,0	181,0	469,0
»	»	»	»	»	»	»	»
214,0	446,5	217,0	444,7	217,0	444,7	216,0	445,0
245,5	428,7	248,8	427,0	248,0	427,5	248,8	427,0

Azotate double de lanthane

et de potasse				et d'ammoniaque			
cristallisé.		dissous dans l'eau.		cristallisé.		dissous dans l'eau.	
Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
45,0	673,0	45,0	673,0	»	»	»	»
»	»	»	»	78,0	592,8	78,0	592,8
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	80,2	588,5	»	»
»	»	»	»	83,0	583,4	»	»
84,5	580,8	84,5	580,8	84,2	581,3	84,2	581,3
85,1	579,8	à	à	85,7	578,5	à	à
86,9	576,6	87,0	576,5	86,1	578,0	86,1	578,0
»	»	»	»	»	»	»	»
90,2	571,0	90,2	571,0	90,9	569,8	90,2	571,0
91,6	568,5	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
124,1	523,8	»	»	»	»	»	»
124,9	522,7	124,5	523,2	»	»	»	»
125,9	521,5	125,5	521,9	»	»	»	»
»	»	126,8	520,4	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
135,5	510,6	135,5	510,6	»	»	»	»
136,5	509,6	»	»	»	»	»	»
165,7	481,3	»	»	165,6	481,5	»	»
167,5	479,9	165,0	482,0	166,1	481,1	165,0	482,0
»	»	»	»	167,1	480,3	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»
182,7	467,2	181,0	469,0	188,0	463,8	181,0	469,0
»	»	215	445,7	»	»	»	»
»	»	à	à	»	»	»	»
217,2	444,5	220	442,8	227,0	439	217,5	444,3
»	»	248,8	427,0	»	»	»	»

Azotate double de didyme et de zinc.

Spectre ordinaire.		Dissolution dans l'eau.	
Micromètre.	λ.	Micromètre.	λ.
81,2	586,9	"	"
85,3	579,5	"	"
86,8	576,7	83,5	582,6
88,8	573,4	84,8	580,4
92,3	567,5	90,5	570,5
95,7	562,7	"	"
113,7	536,4	"	"
129,5	517,2	124,5	523,2

Platinocyanure de didyme.

Vibration perpendiculaire aux arêtes du cristal.		Vibration parallèle aux arêtes du cristal.		Dissolution dans l'eau.	
42,5	680,7	"	"	"	"
75,5	597,4	"	"	"	"
78,5	591,8	"	"	"	"
82,5	584,4	"	"	"	"
85,2	579,6	85,2	579,6	85,7	578,7
87,5	575,6	87,2	576,0	87,2	576,0
"	"	"	"	88,2	574,5
89,5	572,4	89,5	572,4	89,9	571,7
117,0	532,3	"	"	"	"
118,5	530,5	"	"	"	"
122,0	526,3	121,5	527,0	"	"
124,5	523,2	124,5	523,2	125,2	522,4
126,5	520,8	126,5	520,8	127,8	519,3
"	"	"	"	132,5	513,9
134,5	511,7	134,5	511,7	134,5	511,7
136,5	509,6	136,5	509,6	137,0	509,1
163,3	483,5	163,3	483,5	164,9	482,0
172,5	475,8	172,5	475,8	172,5	475,8
"	"	"	"	180,2	469,7
"	"	"	"	217	444,7
"	"	"	"	248,8	427,0

Les cristaux dont il est question dans les Tableaux des pages 92-93 ont été décrits plus haut. Le nitrate double de didyme et de zinc cristallise en tables hexagonales qui permettent de voir très facilement le spectre ordinaire. On a comparé ce spectre avec celui de la dissolution.

Le platinocyanure de didyme, préparé au moyen du platinocyanure de baryum et du sulfate de didyme, a été obtenu en beaux cristaux transparents. Au travers des cristaux obtenus on a observé les spectres indiqués plus haut en regard du spectre de la dissolution.

Une remarque générale s'applique d'abord à tous ces Tableaux : c'est que les spectres de toutes les dissolutions diffèrent très peu les uns des autres, alors que les cristaux, avant leur dissolution, ont des spectres très dissemblables.

Le spectre bien connu de la dissolution de chlorure de didyme est également presque identique aux spectres des autres dissolutions.

Il semble donc que, par la dissolution, les matières qui forment le didyme soient amenées au même état, et que la présence d'acides différents n'ait pas, dans ces conditions, une grande influence sur la longueur d'onde des radiations absorbées.

Pour les azotates doubles, qui ont des spectres si différents à l'état cristallin, les spectres des dissolutions sont tous identiques comme positions de bandes, et ne diffèrent que par la proportion plus ou moins grande de praséodyme. Les doubles combinaisons semblent donc détruites par la dissolution dans l'eau.

Ces déplacements de bandes s'expliquent facilement si l'on admet que le didyme est un mélange de matières différentes, et de composés divers de ces matières inégalement altérables par l'eau. Les déplacements des bandes, en manifestant ces altérations individuelles, révèlent en même temps l'existence des composés eux-mêmes.

On a déjà vu, dans les recherches sur l'absorption dans les cristaux, que l'on pouvait reconnaître les bandes des différentes matières du didyme par leurs directions principales d'absorption. L'étude de la comparaison des spectres des dissolutions et des cristaux fournit donc un contrôle à ces recherches, et doit indiquer, dans le didyme, la présence des mêmes matières.

Les modifications des nombreuses bandes des groupes voisins de D et de E sont assez difficiles à suivre, et l'on ne peut pas toujours reconnaître avec certitude quelles sont celles des bandes qui correspondent l'une à l'autre dans les divers spectres.

Cependant on voit que la bande 89,9 ($\lambda = 571,7$) du sulfate ne se modifie pas par la dissolution, tandis qu'il n'en est pas de même dans les azotates. Cette même bande manque dans la rhabdophane.

En comparant ses variations à celles des bandes voisines, on reconnaît que cette bande 89,9 doit caractériser soit une matière spéciale, soit un composé particulier, ce que l'on savait déjà, du reste, par l'observation des directions anormales d'absorption de cette bande dans le sulfate.

Les déplacements des deux bandes 123,5 et 125,5 du sulfate cristallisé, alors que les bandes du groupe 134,5 restent les mêmes dans la dissolution, montrent que ces deux bandes appartiennent à des composés distincts des autres matières du néodyme.

Les nombreuses variations observées dans l'azotate pour les bandes voisines de E permettent de regarder comme caractérisant des matières distinctes ou des composés différents les bandes suivantes, dont les longueurs d'onde correspondent à la dissolution de l'azotate.

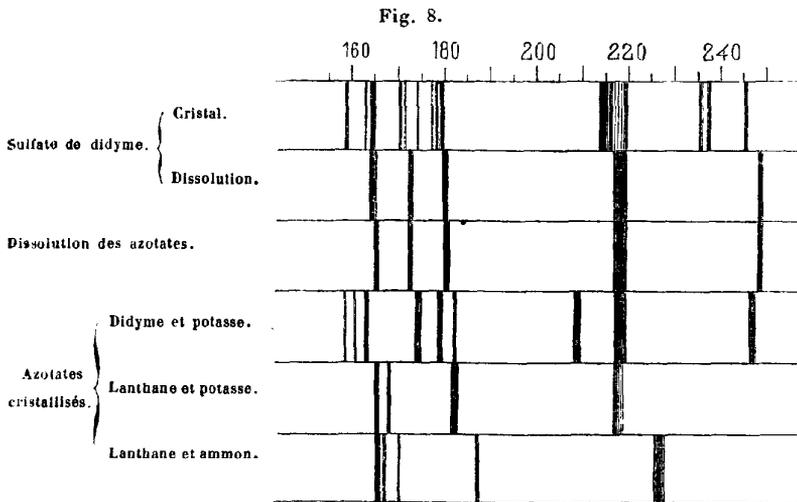
	λ .
89,8.....	571,9
124,0.....	523,9

	λ
125,5.....	521,9
126,8.....	520,4
} 134,5.....	} 511,7
} 136,5.....	} 509,5

ainsi que la bande voisine de G :

$$248,8 \dots \dots \dots \lambda = 427,0$$

Dans la région comprise entre F et G les comparaisons spectrales sont plus simples. La figure ci-jointe permet de juger de l'ensemble des résultats (fig. 8).



On voit d'abord que la bande 172,8 ($\lambda = 475,5$) des dissolutions se distingue des autres bandes et n'appartient pas au praséodyme, non plus que la bande 248,8.

Les bandes du praséodyme subsistent seules dans les spectres des azotates de lanthane, pour cette région, mais les déplacements inégaux des trois bandes montrent que chacune caractérise une matière spéciale.

B.

Les longueurs d'onde de ces bandes dans la dissolution d'azotate sont les suivantes :

	λ .
165,0	482,0
181,0	469,0
217,5	444,3

J'ai déjà eu occasion de rappeler que ces mêmes conclusions se déduisaient de l'étude des directions principales d'absorption dans les cristaux, et que, depuis la publication de ce résultat, M. Demarçay avait annoncé qu'il avait pu accumuler, dans une dissolution, la matière donnant la bande $\lambda = 469$.

Les déplacements de bandes que l'on vient d'observer doivent être différents avec des dissolvants autres que l'eau, puisque les actions chimiques ne sont plus les mêmes. C'est en effet ce que l'on trouve en prenant pour dissolvant l'alcool absolu. Les spectres des dissolutions alcooliques se rapprochent, en général, beaucoup plus des spectres des cristaux que les spectres des dissolutions aqueuses.

Le phénomène que nous étudions n'est donc pas dû à la variation d'état physique de la matière qui passe de l'état solide à l'état de corps dissous, mais à des variations d'ordre chimique provoquées par le dissolvant.

A propos de ces matières diverses qui composent le didyme, il convient de citer ici un fait très intéressant, montrant comment la séparation de quelques-unes de ces matières peut se faire spontanément par cristallisation.

Lorsque M. Debray a bien voulu me remettre quelques cristaux d'azotate double de didyme et de potasse, ces cristaux, qui avaient été placés depuis quelque temps dans une enceinte fermée et convenablement desséchée, étaient couverts de place en place de petits cristaux blancs, affectant la forme de rhomboédres et implantés sur les cris-

taux rouges d'azotate double comme autant de petits champignons qui auraient poussé à la surface.

Ces petits cristaux blancs, généralement opaques, et qui sont déliquescents, deviennent transparents si on les place dans un milieu un peu humide.

Leur spectre d'absorption est identifié à celui des matières qui accompagnent l'azotate double de lanthane et d'ammoniaque, et très différent du spectre des cristaux roses sur lesquels ils se sont formés. On vérifie facilement qu'ils contiennent une grande proportion de praséodyme, dont la séparation s'est ainsi effectuée spontanément.

Spectres d'absorption des substances obtenues par la calcination progressive de divers composés du didyme.

On vient de voir que, par l'action seule de l'eau, on pouvait, avec le même mélange de matières, faire apparaître des bandes d'absorption nouvelles, et en faire disparaître d'autres.

Je me suis proposé de réaliser le phénomène inverse, et, par des calcinations graduées, de chasser, d'abord l'eau, puis une partie, puis la totalité de l'acide de divers composés, et de voir comment pouvaient varier les spectres des produits ainsi obtenus.

Les matières calcinées sont le plus généralement pulvérulentes; aussi leur spectre d'absorption ne peut-il plus être examiné par transparence, mais par réflexion diffuse. Avec une source lumineuse suffisamment intense, les spectres ainsi examinés par réflexion présentent des lignes aussi nombreuses et aussi fines que les spectres des cristaux transparents.

Calcination de l'azotate de didyme. — L'azotate de didyme qui a servi à ces recherches a été préparé au moyen du sulfate de didyme cristallisé, en dissolvant celui-ci dans l'eau et en précipitant l'acide sulfurique par l'azo-

tate de baryte. On a ainsi transformé en azotate, soit du sulfate de didyme du commerce, soit des cristaux que m'avait très obligeamment remis M. Debray ; dans certains produits, il pouvait rester quelques traces de sulfate de didyme, dans d'autres, quelques traces d'azotate de baryte, mais l'influence d'une aussi faible quantité de matières étrangères n'a pas paru modifier les résultats, excepté dans une circonstance qui sera rapportée plus loin.

Lorsqu'on chauffe progressivement une dissolution d'azotate de didyme dans l'eau, celle-ci devient sirupeuse, puis l'eau est chassée, et, si l'on continue à chauffer le sel desséché, il subit la fusion ignée. Lorsqu'on ne pousse pas plus haut la température, la matière refroidie forme une masse d'un blanc rosé, déliquescence, et qui donne un spectre d'absorption semblable à celui des cristaux hydratés ; on y retrouve les mêmes bandes principales, aux mêmes positions.

Si l'on continue à chauffer l'azotate fondu, il se dégage de l'acide hypoazotique, la matière solide fond de nouveau, puis se prend ensuite en une pâte blanche qui, refroidie, forme une poudre blanche ayant une légère teinte plus ou moins rose, bleuâtre ou jaunâtre, suivant la manière dont a été faite la calcination.

Quelle que soit du reste la faible coloration de cette matière pulvérulente, le spectre qu'elle donne est toujours le même. Il est décrit dans le Tableau qui suit, en regard du spectre de l'azotate fondu, et est dessiné dans la *Pl. IV*. La matière paraît être un sous-azotate ou azotate basique, comme on le verra plus loin ; elle paraît stable, car, dans un tube imparfaitement fermé par un bouchon de liège, elle ne s'est pas altérée au bout de six mois.

Ce sous-azotate, calciné à l'air à une plus haute température, donne un oxyde brun-marron dont le spectre, assez difficile à voir, laisse percevoir quelques bandes :

	λ.
73,5.....	601,5
76,1.....	596,1
77,5.....	593,5
79,0.....	590,6

Pour éviter l'oxydation à l'air, nous avons calciné le sous-azotate dans l'hydrogène; la poudre était placée dans une nacelle en platine disposée au milieu d'un tube de verre sur une grille à analyses; un courant d'hydrogène pur et sec passait dans le tube. Nous avons ainsi obtenu avec deux préparations différentes de sous-azotate, donnant cependant toutes deux le même spectre, deux produits différents que nous avons désignés par X_1 et X_2 , et dont les spectres, dessinés *Pl. IV*, sont décrits dans le Tableau qui suit (p. 106).

Le sous-azotate qui a donné la matière X_1 a été chauffé au rouge-cerise pendant une demi-heure environ; au rouge sombre, la matière est devenue marron foncé; il s'est dégagé ensuite de l'acide hypo-azotique qui a été entraîné par le courant d'hydrogène, puis la matière a blanchi rapidement, le dégagement acide a cessé, et les dernières portions d'acide, en se combinant avec l'hydrogène, ont donné de l'ammoniaque.

On avait opéré sur 0^{gr},2335 de matière sèche, et, lorsqu'on a arrêté l'opération, la matière avait perdu 0^{gr},0610, soit 26 pour 100 de son poids primitif. Le résidu était le corps X_1 .

L'expérience a été recommencée en portant le sous-azotate à une température plus élevée; mais, pour ne pas détruire la matière X_1 , on a fait avec le plus grand soin une nouvelle préparation de sous-azotate, qui s'est trouvée un peu plus jaunâtre que le sous-azotate primitivement employé, mais qui donnait le même spectre. Ce corps a été calciné, pendant une demi-heure, au rouge vif dans

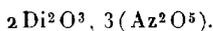
l'hydrogène, et l'on a observé dans l'opération les mêmes phases que la première fois : dégagement acide, puis dégagement d'ammoniaque. On avait opéré sur $0^{\text{gr}}, 3245$ de matière et après l'opération elle avait perdu $0^{\text{gr}}, 091$, soit 28,4 pour 100 de son poids. Mais le spectre de la poudre blanche ainsi obtenue n'était plus le même que celui du corps X_1 ; on avait le spectre désigné par X_2 dans la *Pl. IV* et dans le Tableau, et ce spectre est complètement différent du premier. On a pris alors une portion de cette matière que l'on a portée à une température encore plus élevée, autant que l'a permis le tube de verre ; la matière a encore perdu dans cette nouvelle calcination 1,37 pour 100 de son poids ; mais le spectre est resté le même qu'avant cette dernière opération. La perte totale dans la calcination de cette matière a donc été 29,4 pour 100 et le résidu a été désigné par X_2 .

Dans une autre opération, nous avons calciné de l'azotate double de didyme et d'ammoniaque de façon à former du sous-azotate, puis le sous-azotate a été calciné dans l'hydrogène et a perdu encore 30 pour 100 de son poids.

On peut obtenir le même spectre X_2 en chauffant directement à l'air le sous-azotate mélangé avec du noir de fumée ; l'acide carbonique empêche l'oxydation, et l'on a une matière blanche qui donne le spectre X_2 . Mais, si l'azotate contient une petite quantité de matières étrangères, notamment du sulfate, on obtient par la calcination avec le noir de fumée une matière donnant un spectre différent, décrit dans le Tableau ci-après et caractérisé par une forte bande $\lambda = 612,5$, qu'on ne trouve pas dans les autres produits.

Si l'on admettait que la matière X_2 fût un protoxyde de didyme, c'est-à-dire contient à l'état de protoxyde anhydre les diverses matières dont est formé le didyme, on pourrait admettre que le sous-azotate, qui perd envi-

ron 30 pour 100 par une calcination à haute température, eût pour formule



Un tel corps perdrait en effet 32 pour 100 de son poids en perdant tout l'acide azotique. Mais il n'est pas démontré que X_2 soit un protoxyde. Cette matière, enfermée dans un tube fermé par un bouchon de liège, s'est altérée et, au bout de six mois, était totalement transformée en oxyde hydraté donnant le spectre figuré au bas de la *Pl. IV*.

La matière X_1 , qui paraît être un azotate basique, s'est altérée partiellement dans les mêmes conditions et, au bout de six mois, a donné un mélange du spectre X_1 avec le spectre de l'oxyde hydraté.

Calcination de l'oxyde hydraté de didyme.

Lorsque, dans une solution d'azotate, on précipite le didyme par l'ammoniaque, on obtient un précipité gélatineux qui, desséché à 100° , forme une poudre blanche dont le spectre est figuré *Pl. IV* et décrit dans le Tableau ci-joint (p. 107).

Si l'on calcine cette matière dans l'hydrogène, elle devient d'un gris bleuâtre, déjà au-dessous du rouge, et conserve cet aspect si on la chauffe au rouge-cerise; mais, en refroidissant, dans le tube même à analyse, elle est devenue marron, bien que le dégagement d'hydrogène fût continu. L'opération répétée plusieurs fois a toujours donné le même résultat.

En scellant à la lampe le tube pendant que la matière était chauffée, elle est restée gris bleu, et le spectre de la matière dans cet état est décrit plus loin. Une autre portion de cette matière, qui était devenue marron par refroidissement, est redevenue spontanément bleuâtre

au bout de quelque temps dans un tube imparfaitement bouché.

La calcination de l'oxalate de didyme donne un carbure noir.

La calcination du carbonate avec du noir de fumée donne une matière dont le spectre diffère peu de celui qu'on obtient avec le sous-azotate calciné dans les mêmes conditions.

Produits dérivés du sulfate.

Les sulfates différemment hydratés ne donnent pas les mêmes bandes. On a vu plus haut quelles étaient les bandes du sulfate cristallisé à 8^{es} d'eau. Si l'on traite l'oxyde de didyme par l'acide sulfurique monohydraté, on obtient une matière cristalline insoluble dans un excès d'acide, et donnant le spectre décrit ci-après (p. 107).

Les cristaux de sulfate hydraté, calcinés à l'air, deviennent blancs et se déshydratent. Le spectre de la matière pulvérulente ainsi obtenue est différent du précédent et décrit dans la colonne voisine (p. 107).

Enfin, si l'on chauffe au rouge blanc du sulfate avec du noir de fumée, on produit un sulfure que l'on peut encore obtenir en calcinant de l'oxyde avec du soufre. Le spectre du sulfure est décrit dans le même Tableau.

Dans ce Tableau on n'a pas séparé les bandes connues du praséodyme. Pour contrôler les variations observées avec ces bandes dans les divers produits que l'on vient de décrire, on a répété toutes les opérations avec des matières très riches en praséodyme. On a éliminé la plus grande partie du lanthane dans l'azotate double de lanthane et d'ammoniaque, et il est resté un azotate de praséodyme auquel on a fait subir les diverses calcinations progressives indiquées plus haut. On a ainsi obtenu un sous-azotate de praséodyme qui, chauffé dans l'hydrogène, a perdu 30 pour 100 de son poids.

Comme les déplacements observés dans ces produits pour les bandes du praséodyme sont identiques à ceux qu'on trouve avec les produits correspondants du didyme ordinaire, il n'y avait pas lieu de faire pour ces bandes une distinction spéciale. Du reste, la division en néodyme et praséodyme des matières du didyme ne doit être considérée seulement que comme un groupement de matières diverses, car le praséodyme est formé au moins de trois substances, et le néodyme de plusieurs autres.

PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DE L'AZOTATE DE DIDYME.									
Azotate fondu.		Sous-azotate.		Sous-azotate calciné dans l'hydrogène.				Sous-azotate calciné avec noir de fumée.	
				Produit X ₁ .		Produit X ₁ .			
Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.
"	"	38,2	694,5	58,0	636,7	"	"	"	"
"	"	59,5	633,2	63,4	623,6	63,2	623,7	"	"
"	"	61,2	629,0	66,0	617,4	65,7	617,8	65,5	618,4
"	"	66,2	617,0	68,1	612,7	67,5	613,9	68,2	612,5
"	"	68,0	612,8	68,9	611,0	"	"	"	"
"	"	69,8	609,0	71,0	606,9	69,7	608,8	69,1	610,5
"	"	"	"	72,4	603,8	"	"	71,5	605,6
"	"	73,4	601,7	73,1	602,5	73,5	601,5	73,4	601,8
"	"	"	"	75,3	597,7	"	"	"	"
75,5	597,4	75,3	597,7	75,3	597,7	"	"	"	"
77,3	594,0	76,0	596,3	76,1	596,1	76,1	596,1	76,1	596,1
"	"	77,1	594,5	78,7	591,4	79,1	590,5	78,8	591,2
"	"	77,9	592,9	"	"	80,5	587,9	79,2	590,4
80,5	587,9	79,1	590,5	"	"	82,4	584,5	80,2	588,5
"	"	81,0	587,2	"	"	"	"	"	"
"	"	82,8	583,8	"	"	"	"	"	"
83,3	582,8	83,2	583,0	83,5	582,6	84,0	581,6	83,8	581,9
85,5	578,9	85,1	579,7	85,6	578,7	85,7	578,5	85,8	578,5
89,9	571,7	106,3	546,5	105,0	548,2	106,1	546,5	"	"
91,8	568,0	107,5	545,0	106,0	547,0	107,3	545,0	"	"
"	"	108,8	543,0	108,5	543,6	110,4	541,0	"	"
"	"	"	"	110,0	541,5	"	"	110,2	541,2
"	"	111,0	540,2	111,0	540,2	111,2	540,0	"	"
"	"	111,6	539,4	112,7	538,0	112,5	538,0	113,0	537,5
"	"	113,8	536,4	113,5	537,0	"	"	"	"
"	"	114,2	535,9	"	"	114,7	535,2	114,5	535,5
"	"	116,0	533,6	115,0	534,9	"	"	"	"
"	"	116,7	532,5	116,4	533,2	"	"	"	"
"	"	118,2	530,8	"	"	"	"	"	"
"	"	122,0	526,3	"	"	"	"	122,5	525,6
123,0	525,0	"	"	"	"	"	"	"	"
à	à	125,5	521,9	125,5	521,9	125,7	521,5	"	"
125,5	521,9	128,2	518,7	128,5	518,4	128,5	518,4	"	"
135,0	511,0	130,1	516,6	"	"	"	"	"	"
"	"	149,9	495,9	"	"	149,0	496,6	"	"
"	"	150,5	495,4	151,0	494,9	"	"	"	"
"	"	154,2	491,8	153,5	492,4	"	"	"	"
163,5	483,2	162,5	484,2	"	"	"	"	"	"
165,0	482,0	167,0	480,3	167,0	480,3	"	"	"	"
"	"	173,0	475,3	177,0	472,2	"	"	"	"
"	"	231,5	436,5	232,5	436,0	"	"	"	"

OXYDE DE DIDYME précipité de l'azotate par l'ammoniaque.				SULFATE DE DIDYME.				SULFURE de didyme	
Desséché a 100°.		Calciné dans l'hydr.		Oxyde et SO ² HO.		Sulfate anhydre.			
Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.	Microm.	λ.
55,5	644,2	»	»	»	»	»	»	»	»
56,2	642,5	»	»	63,5	623,2	»	»	61,5	627,7
59,0	634,5	»	»	»	»	»	»	»	»
60,0	632,0	»	»	»	»	»	»	»	»
61,0	629,5	68,0	613,0	»	»	»	»	71,2	608,0
62,0	626,8	69,8	609,0	»	»	»	»	»	»
71,3	606,0	71,8	605,0	»	»	»	»	72,6	603,0
»	»	73,3	602,0	73,5	601,6	»	»	»	»
»	»	74,0	600,4	»	»	»	»	»	»
»	»	75,8	596,7	»	»	75,8	596,7	75,8	596,7
76,0	596,3	76,3	595,9	76,2	596,0	»	»	»	»
»	»	»	»	78,3	592,2	78,0	592,5	77,8	593,0
79,1	590,5	81,0	587,2	79,2	590,4	79,0	590,6	79,0	590,6
82,5	584,4	82,5	584,4	»	»	80,5	587,9	»	»
»	»	84,2	581,7	84,0	581,6	83,2	583,0	»	»
85,4	579,2	»	»	85,8	578,5	85,1	579,7	85,5	578,9
87,5	575,6	»	»	87,5	575,6	87,5	575,6	»	»
»	»	»	»	88,2	574,5	88,2	574,5	»	»
»	»	»	»	89,3	572,7	90,5	570,5	»	»
108,8	543,0	109,9	541,6	»	»	»	»	109,2	542,3
»	»	112,0	538,9	110,2	541,2	»	»	110,8	540,2
»	»	»	»	111,0	540,2	»	»	111,8	539,0
113,8	536,4	114,0	536,0	113,4	537,0	»	»	113,4	536,7
»	»	114,8	535,0	»	»	»	»	116,1	533,5
»	»	115,7	533,7	»	»	»	»	117,0	532,2
118,3	530,8	»	»	»	»	»	»	»	»
120,9	527,6	»	»	»	»	122,5	525,6	»	»
122,1	526,2	»	»	»	»	124,0	523,8	»	»
123,6	524,3	»	»	125,0	522,5	125,5	521,9	»	»
»	»	»	»	126,4	521,0	»	»	»	»
129,5	517,2	»	»	129,0	527,9	»	»	130,1	516,6
134,5	511,7	»	»	133,5	512,8	134,0	512,3	»	»
»	»	»	»	136,5	509,6	136,0	510,0	»	»
»	»	152,1	493,9	»	»	»	»	153,0	492,8
158,0	488,1	»	»	»	»	»	»	155,5	490,4
168,6	479,0	»	»	165,7	481,4	166,5	480,7	»	»
173,5	474,8	»	»	172,7	475,6	»	»	»	»
177,5	471,8	»	»	180,5	469,4	»	»	»	»
209,5	449,4	»	»	»	»	»	»	»	»
244,0	429,5	»	»	»	»	»	»	»	»

On voit, par les dessins de la *Pl. IV* et par les Tableaux qui précèdent, que chacun de ces composés renferme des bandes très nombreuses; la multiplicité de celles-ci ne permet pas, la plupart du temps, de suivre les déplacements d'une bande déterminée caractérisant les diverses modifications que subit un même corps.

En dehors des bandes du praséodyme, que l'on peut reconnaître dans tous les spectres ainsi que la bande du néodyme voisine de G, on retrouve dans toutes les matières étudiées deux groupes de bandes correspondant aux deux groupes caractéristiques des solutions de didyme et généralement désignées par Di_α et Di_β . L'identification de ces groupes dans les divers spectres est immédiate, mais l'identification de chaque bande particulière, en passant d'un spectre à l'autre, est plus difficile.

On reconnaît d'une manière générale que, lorsqu'on retire l'eau et une partie de l'acide des azotates, lorsqu'on calcine l'acide hydraté, lorsqu'on transforme le sulfate en sulfure, les bandes d'absorption sont déplacées du côté le moins réfrangible; les vibrations lumineuses des radiations absorbées sont donc plus lentes.

Si l'on admet, comme cela paraît probable, que l'absorption soit due à l'existence de mouvements intermoléculaires synchrones des vibrations lumineuses absorbées, ces mouvements sont plus lents. Le fait est du reste indépendant de la manière dont on peut concevoir ces mouvements, qu'ils soient dus aux molécules elles-mêmes des corps, ou à des vibrations de l'éther intermoléculaire.

Si les molécules des corps étaient animées de mouvements vibratoires, on pourrait admettre que la diminution dans le nombre des vibrations par seconde est due à une augmentation de la masse des molécules dans les conditions indiquées plus haut.

En cherchant à comparer entre eux les nombres de

vibrations correspondant aux radiations absorbées, on arrive à certaines conclusions curieuses. Ainsi, lorsqu'on passe d'un composé à un autre, on trouve des séries de bandes pour lesquelles le nombre des vibrations lumineuses correspondant à ces bandes a varié d'une quantité sensiblement constante.

On sait que le nombre des vibrations lumineuses en une seconde, pour une radiation de longueur d'onde déterminée, est égal à la vitesse de la lumière divisée par la longueur d'onde. On aura donc, à un facteur constant près, les nombres des vibrations en prenant pour les comparer les inverses des longueurs d'onde.

On peut grouper comme il suit diverses bandes que leurs intensités relatives permettent d'attribuer aux transformations d'un même corps dans les divers composés :

Azotate de didyme fondu.			Sous-azotate.			Différences. $\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right)$.
Microm.	λ .	$\frac{1}{\lambda}$.	Microm.	λ' .	$\frac{1}{\lambda'}$.	
83,3	582,8	1716	76,0	596,4	1676	» 40
85,5	578,9	1727	77,9	592,9	1686	» 41
125,5	521,9	1916	116,0	533,5	1876	» 40
165,0	482,0	2074	154,2	491,8	2034	» 41

Sulfate de didyme anhydre.			Sulfure de didyme.			Différences.
Microm.	λ .	$\frac{1}{\lambda}$.	Microm.	λ' .	$\frac{1}{\lambda'}$.	
75,8	596,5	1676	71,2	608,0	1645	31 »
78	592,5	1688	72,6	603,0	1658	30 »
83,2	583,0	1714	75,8	596,5	1676	» 38
			77,8	593,0	1686	28 »
85,1	579,7	1725	77,8	593,0	1686	» 39
			79,0	590,6	1693	32 »
87,5	575,5	1729	79,0	590,6	1693	» 36
122,5	525,6	1903	116,1	533,2	1875	» 38
124,0	523,6	1910	117,0	532,2	1879	31 »
125,5	521,9	1916				» 37
166,5	480,7	2080	155,5	490,4	2039	» 41

Oxyde hydraté de didyme.			Produit X ₂ (Azotate calciné).			Différences.	
76,0	596,4	1676	67,5	613,9	1629	»	47
82,5	584,4	1711	73,5	601,5	1662	»	49
85,4	579,7	1725	76,1	596,1	1677	»	48
123,6	524,3	1907	112,5	538,0	1859	»	48
122,1	526,3	1900	114,7	535,0	1869	31	»
158,0	488,1	2049	149,0	496,6	2016	33	»

Pour avoir le nombre N de vibrations par seconde, il faudrait multiplier les nombres des colonnes $\frac{1}{\lambda}$ par (3×10^{11}) . On voit que pour le dernier nombre du Tableau, $(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}) = 33$, on aurait pour la variation de N environ 10^{13} vibrations par seconde, soit à peu près $\frac{1}{60}$ du nombre total des vibrations des radiations correspondantes.

Les quelques exemples que renferment les Tableaux qui précèdent semblent montrer une relation entre les nombres de vibrations des radiations absorbées par les mêmes matières dans les divers états physiques et chimiques que nous avons considérés ; il est même curieux de voir que des matières différentes, telles que celle qui donne la bande 165 et les matières du néodyme subissent des effets presque identiques ; mais les résultats constants obtenus en groupant de diverses manières les mêmes raies sont une preuve de l'incertitude qui préside aux comparaisons, et montrent que l'on ne doit pas y attacher une trop grande importance. On doit les considérer comme un simple aperçu sur les conséquences que l'on peut déduire des variations des spectres d'absorption de ces corps.

Je me propose de poursuivre ultérieurement cette étude en cherchant à réduire l'incertitude des comparaisons entre les diverses bandes.

CONCLUSIONS.

En résumé, les résultats des expériences qui viennent d'être rapportées sont les suivants :

1° Les variations observées lorsqu'on compare les spectres d'absorption d'un cristal de sulfate de didyme avec le spectre de la dissolution dans l'eau de ce même cristal permettent, par le seul déplacement des bandes, de reconnaître l'existence de substances distinctes ou de composés différents et de caractériser ces matières par leurs bandes d'absorption.

2° L'étude des spectres des produits obtenus par la calcination progressive de certains sels de didyme montre que différents composés, entre autres des sels basiques, peuvent exister simultanément à l'état de mélange dans les cristaux, et que, parmi les nombreuses matières distinctes que permettent de reconnaître, soit les directions principales d'absorption des bandes dans les cristaux, soit les déplacements des bandes dans les dissolutions, un certain nombre doivent être des composés différents du didyme, qui se comportent comme des corps distincts.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 janvier 1888.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 janvier 1888.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

ERRATA.

La *fig. 3*, page 19, représente les deux spectres d'absorption de la pennine. Le spectre supérieur est le spectre ordinaire ; le spectre inférieur, le spectre extraordinaire.

Page 42, *au lieu de* 594,6, *lire* 594,2

» 591,0 591,1

» 574,8 575,1

TABLE DES MATIÈRES.

RECHERCHES SUR LES VARIATIONS DES SPECTRES D'ABSORPTION DANS LES CRISTAUX.

	Pages.
AVANT-PROPOS.....	1
CHAPITRE I. — <i>Méthodes d'observation</i>	6
Observation des positions relatives des bandes d'absorption....	6
Mesures photométriques.....	10
CHAPITRE II. — <i>Cristaux uniaxes</i>	13
CHAPITRE III. — <i>Cristaux biaxes</i>	39
Phénomènes généraux.....	39
Phénomènes d'absorption observés avec le sulfate de didyme..	39
Composés divers de didyme.....	53
Cristaux divers.....	60
CHAPITRE IV. — <i>Discussion des observations</i>	66
Considérations déduites de l'observation des directions anormales d'absorption dans les cristaux biaxes.....	66
Sur le polychroïsme communiqué à certains cristaux par des matières colorantes.....	78
Considérations sur la règle de Babinet.....	85
<i>Conclusions</i>	86

SUR LES VARIATIONS DES SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPOSÉS DU DIDYME.....

Comparaison des spectres d'absorption des cristaux avec les spectres de leurs dissolutions dans l'eau.....	99
Spectres d'absorption des substances obtenues par la calcination progressive de divers composés du didyme.....	99
<i>Conclusions</i>	111

PLANCHES I, II, III et IV.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Polarisation rotatoire magnétique.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 janvier 1888.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

E. HÉBERT.

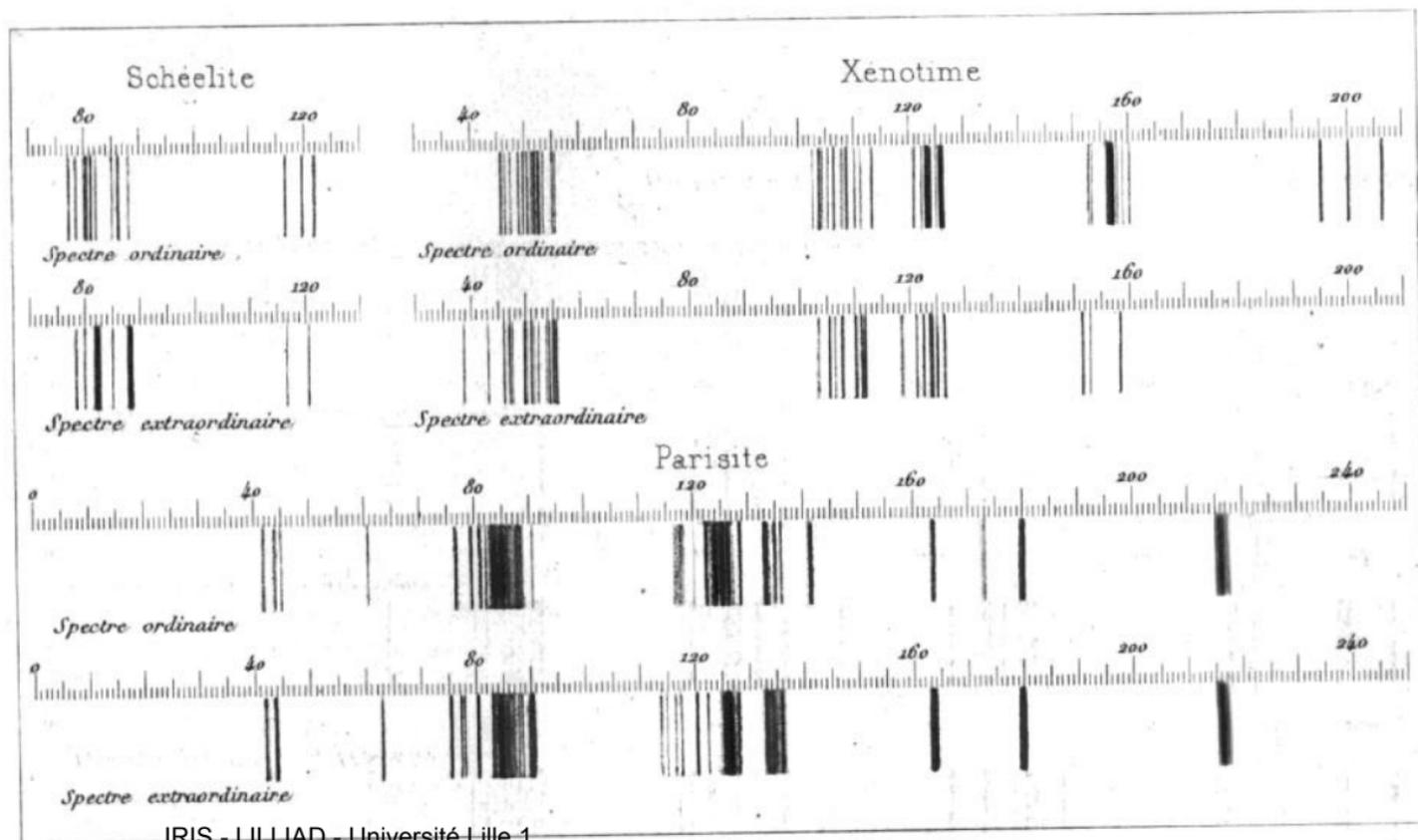
Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 janvier 1888.

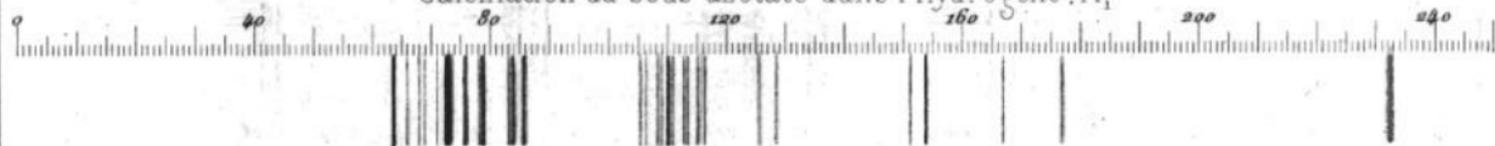
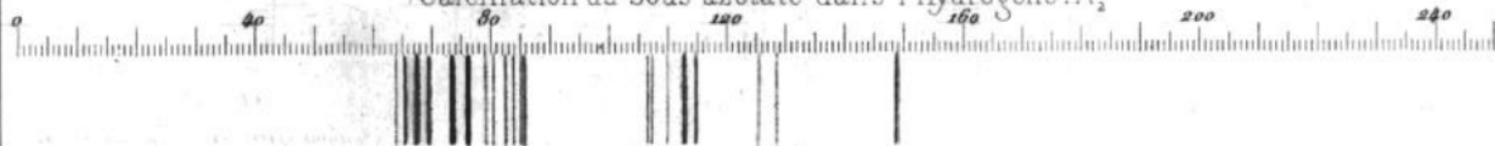
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

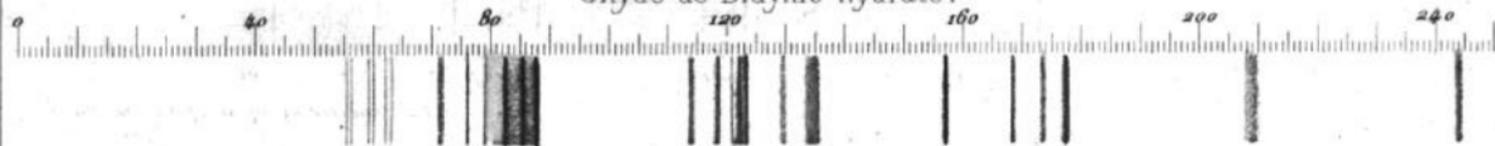
PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
13885 Quai des Grands-Augustins, 55.



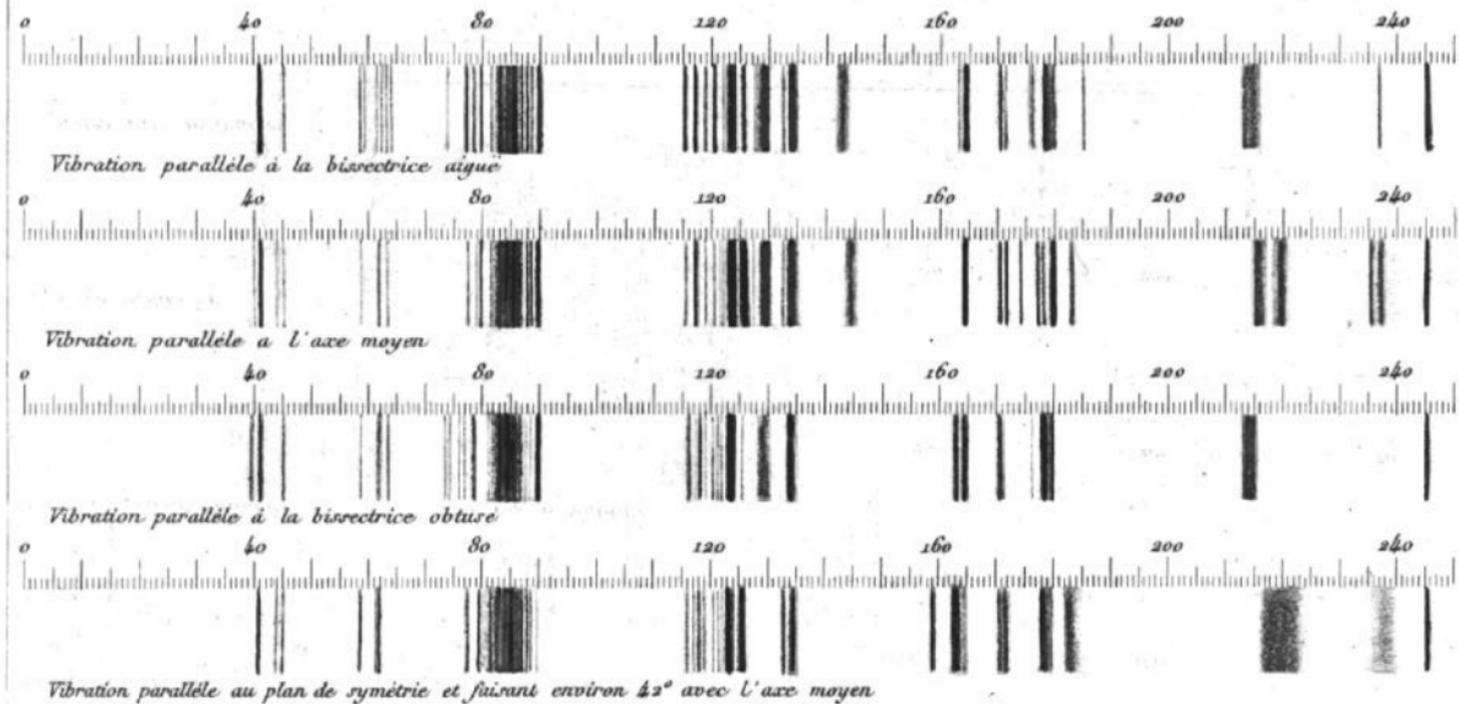
Sous Azotate de Didyme.

Calcination du Sous azotate dans l'Hydrogène. X_1 Calcination du Sous azotate dans l'Hydrogène. X_2 

Oxyde de Didyme hydraté.



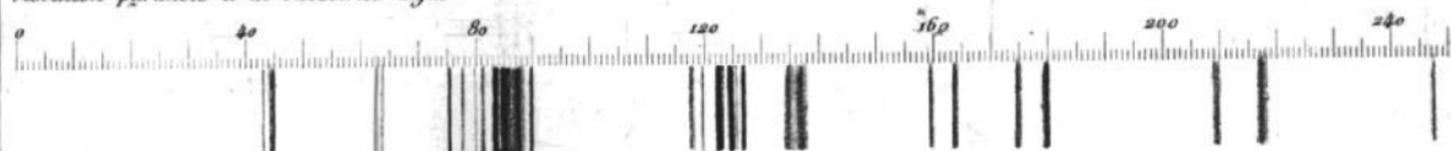
Sulfate de Didyme



Azotate double de Didyme et de Potasse



Vibration parallèle à la bissectrice aiguë.



Vibration parallèle à l'axe moyen.



Vibration parallèle à la bissectrice obtuse.



Dissolution dans l'eau.