

Section de l'Ingénieur

LEFÈVRE.

SPECTROSCOPIE

GAUTHIER-VILLARS ET FILS

MASSON ET C^o

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

Section de l'Ingénieur

MM.	MM.	MM.
Alain-Abadie.	Gossot (Comm ^t).	Minel (P.).
Alheilig.	Gouilly.	Minet (Ad.).
Armengaud jeune.	Grimaux.	Moëssard (C ^t).
Arnaud.	Grouvelle (Jules).	Moissan.
Bassot (Colonel).	Guenez.	Moissenet.
Baume-Pluvinel(déla).	Guillaume (Ch.-Ed.).	Monnier.
Bérard (A.).	Guye (Ph.-A.).	Moreau (Aug.).
Bergeron (J.).	Guyou (Comm ^t).	Niewenglowski (G. H.).
Berthelot.	Hatt.	Naudin (Laurent).
Bertin.	Hébert.	Ouvrard.
Biglia.	Hennebert (C ^t).	Perrin.
Billy (Ed. de).	Hérisson.	Perrotin.
Bloch (Fr.).	Hospitalier (E.).	Picou (R.-V.).
Blondel.	Hubert (H.).	Poulet (J.).
Boire (Em.).	Hutin.	Prud'homme.
Boucheron (H.).	Jacométy.	Rateau.
Bourlet.	Jacquet (Louis).	Resal (J.).
Candlot.	Jean (Ferdinand).	Ricaud.
Caspari.	Launay (de).	Rocques (X.).
Charpy (G.).	Laurent (H.).	Rocques-Desvallées.
Clugnet.	Laurent (Th.).	Rouché.
Croneau.	Lavergne (Gérard).	Sarrau.
Damour.	Léauté (H.).	Sauvage.
Dariès.	Le Chatelier (H.).	Schlossing fils (Th.).
Defforges (Comm ^t).	Lecomte.	Schützenberger.
Delafond.	Leloutre.	Seguela.
Drzewiecki.	Lenicque.	Seyrig (T.).
Dudebout.	Le Verrier.	Sidersky.
Duquesnay.	Lindet (L.).	Sinigaglia.
Durin.	Lippmann (G.).	Sorel (E.).
Dwelshauvers-Dery.	Lumière (A.).	Trillat.
Fabre (Ch.).	Lumière (L.).	Urbain.
Fourment.	Madamet (A.).	Vallier (Comm ^t).
Fribourg (Comm ^t).	Magnier de la Source.	Vermand.
Frouin.	Marchena (de).	Viaris (de).
Garnier.	Margerie.	Vivet (L.).
Gassaud.	Matignon.	Wallon (E.).
Gautier (henri).	Meyer (Ernest).	Widmann.
Godard.	Michel-Lévy.	Witz (Aimé).

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉ

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

LAFÈVRE — La Spectroscopie

1

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

N° 160 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

LA SPECTROSCOPIE

PAR

JULIEN LEFÈVRE

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

PARIS

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

(Tous droits réservés)

PRÉFACE

L'observation des spectres lumineux fournit une méthode d'analyse dont la sensibilité ne connaît pour ainsi dire pas de limites, et qui laisse loin derrière elle les procédés par voie sèche et par voie humide, malgré les perfectionnements qu'ils ont reçus et la précision qu'ils ont pu atteindre. Découverte, en 1859, par Kirchhoff et Bunsen, l'analyse spectrale permit, dès sa naissance, de reconnaître la présence de certains corps là où les autres méthodes d'analyse étaient incapables de les déceler ; elle nous a fait connaître un certain nombre de nouveaux métaux ; elle aide la chimie à séparer et à purifier les éléments les plus voisins et, récemment encore, elle a rendu d'importants services dans l'étude de l'argon. Peut-être son rôle ne se bornera-t-il pas là et nous donnera-t-elle, dans l'avenir, d'utiles indications sur la

nature des corps regardés aujourd'hui comme simples.

L'analyse spectrale ne s'est pas bornée à nous faire connaître les éléments qui nous entourent ; elle nous a permis encore d'étendre, d'une façon rapide et inespérée, nos connaissances sur la constitution de l'univers, et de déterminer, malgré l'immense distance qui nous en sépare, la nature des substances qui composent les astres ; elle peut même nous renseigner sur leurs mouvements.

Les applications de la spectroscopie s'étendant à toutes les branches de la science, physique, chimie, physiologie, astronomie, etc., les résultats qu'elle a fournis se trouvent souvent disséminés dans des publications différentes ; nous nous sommes proposé de réunir tous ces résultats, en insistant surtout sur les plus récents. Le lecteur trouvera donc ici, outre l'historique, les différentes méthodes employées pour la production des spectres, tout ce qui se rapporte aux spectres d'émission et d'absorption des corps simples, au spectre solaire, aux spectres invisibles, aux mouvements et à la constitution des astres. Pour ne pas laisser cette étude inachevée, nous y avons joint un court résumé des travaux relatifs à la phosphorescence et à la fluorescence,

que cette question ne présente pas de résultats bien récents. L'étude des prismes, des spectroscopes, les méthodes d'analyse et les travaux relatifs à la théorie des spectres font l'objet d'un autre volume.

Un grand nombre de mémoires originaux se rapportant à la fois à plusieurs parties de cette étude, nous avons cru préférable de ne pas diviser la notice bibliographique et de la placer tout entière à la fin de la SPECTROMÉTRIE.

Nous devons, en terminant, rendre un juste hommage aux travaux dans lesquels nous avons puisé d'utiles renseignements, et en particulier aux ouvrages de Salet et de M. Lecoq de Boisbaudran.

J. L.

CHAPITRE PREMIER

LE SPECTRE SOLAIRE

1. Définition. — De même que les corps sonores peuvent émettre des sons plus ou moins graves ou plus ou moins aigus, de même la lumière provenant des corps placés autour de nous peut présenter des couleurs différentes. C'est à la rapidité plus ou moins grande du mouvement vibratoire que nous devons ces différences de coloration, aussi bien que la différence de hauteur des sons. L'étude des radiations lumineuses émises par les corps ou de celles qu'ils laissent passer fournit de précieuses indications, qui permettent souvent de déterminer la composition de ces corps. Cette étude constitue la *Spectroscopie* ou *Analyse spectrale*; nous nous proposons de décrire ici les méthodes employées par cette science, ainsi que les résultats qu'elle a donnés.

2. Historique. — Bien que la décomposition de la lumière solaire ait pu être observée accidentellement dès la plus haute antiquité, les philosophes anciens n'avaient que des idées très vagues et très inexactes sur les couleurs; ils avaient bien remarqué que la lumière subit, en se réfractant, une altération profonde, et qu'elle peut, en traversant le verre, reproduire les couleurs de l'arc-en-ciel ⁽¹⁾; mais la nature de cette transformation leur avait échappé.

Kepler et Grimaldi étudièrent les premiers la dispersion. Grimaldi pensait que la lumière se colore par une modification intrinsèque, sans rien perdre ni absorber, mais que la coloration rouge apparaît aux points où les rayons sont les plus denses, tandis que le bleu caractérise les points où ils sont le moins denses.

Newton fut amené, en s'occupant des irisations données par les images des lentilles, à étudier la dispersion; il exécuta, en 1668, la célèbre expérience du spectre solaire, et reconnut que la lumière blanche n'est pas homogène, mais qu'elle est constituée par des rayons simples, différant les uns des autres par la couleur et par la réfrangibilité; ces rayons

(1) SÈNEQUE. — *Questions naturelles*, liv. I.

simples ou homogènes sont d'ailleurs réfractés par le prisme sans se dilater ni se décomposer. Newton démontra ces propositions par une série de belles expériences, qu'il nous paraît inutile de rappeler ici.

Malheureusement, Newton, partisan convaincu de la théorie de l'émission, considérait la lumière comme produite par un courant de molécules isolées, lancées comme des projectiles par les corps lumineux : dans cette hypothèse, il attribuait les diverses colorations à des particules différant par leur nature ou par leurs dimensions. Il essaya aussi d'expliquer les couleurs par les phénomènes des lames minces ; il les supposait produites par des réflexions à l'intérieur des dernières particules des corps, considérées comme transparentes ; mais il faudrait attribuer à ces particules un diamètre beaucoup plus grand que celui qu'elles possèdent, d'après toutes les autres données physiques.

Quelques années après, Euler, reprenant et précisant les idées de Huyghens et comparant la lumière avec le son, montra que les différences de coloration sont dues à la rapidité plus ou moins grande du mouvement vibratoire dont l'éther est le siège.

« Dans le système de l'émanation actuelle (ce-

lui de Newton), où les rayons sont supposés sortir des corps luisants en forme de jet d'eau, qui en sont dardés en tous sens, on veut que les particules lancées diffèrent, ou en grosseur, ou en matière, de la même manière qu'un jet d'eau pourrait lancer de l'eau, de l'huile, et d'autres liqueurs... Ainsi, une certaine matière subtile lancée d'un corps lumineux serait la couleur rouge, une autre matière la couleur jaune, et ainsi des autres couleurs.

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

« Cette propagation de lumière se fait d'une manière semblable à celle dont le son provient des corps sonores. Quand votre Altesse entend le bruit d'une cloche, ce n'est pas que la cloche lance des particules qui entrent dans les oreilles. On n'a qu'à toucher une cloche quand elle est frappée pour s'assurer que toutes ses parties sont agitées d'un frémissement très sensible. Cette agitation se communique d'abord aux par-

ticules de l'air plus éloignées, de sorte que toutes les particules de l'air en reçoivent successivement un frémissement semblable, lequel entrant dans l'oreille y excite le sentiment d'un son.

« Toutes ces circonstances, qui accompagnent la sensation de l'ouïe, se retrouvent d'une manière tout à fait analogue dans la sensation de la vue. Il n'y a que le milieu et la rapidité des vibrations qui soient différents...

« Toutes les fois que cet éther est mis dans un frémissement ou trémoussement et qu'il est transmis dans un œil, il y excite le sentiment de la vision, qui n'est alors autre chose qu'un semblable trémoussement, dont les moindres fibrilles nerveuses du fond de l'œil sont agitées.

« Votre Altesse comprendra aisément que la sensation doit être différente selon que ce trémoussement est plus ou moins fréquent, ou selon que le nombre des vibrations qui se font dans une seconde est plus ou moins grand. Il doit en résulter une différence semblable à celle qui se fait dans les sons, lorsque les vibrations rendues dans une seconde sont plus ou moins fréquentes...

« De là un corps est rouge lorsque les particules de sa surface ont une telle tension,

qu'étant ébranlées, elles rendent précisément autant de vibrations dans une seconde qu'il en faut pour exciter en nous le sentiment de la couleur rouge. Un autre degré de tension qui produirait des vibrations plus ou moins rapides exciterait aussi le sentiment d'une autre couleur, et le corps serait alors ou jaune, ou vert, ou bleu, etc. (1) ».

Euler est donc le premier qui ait attribué les différentes colorations de la lumière à une rapidité plus ou moins grande dans la vibration lumineuse, par conséquent à une différence de longueur d'onde. C'est aussi dans les idées d'Euler qu'Angström trouva le principe du renversement des raies.

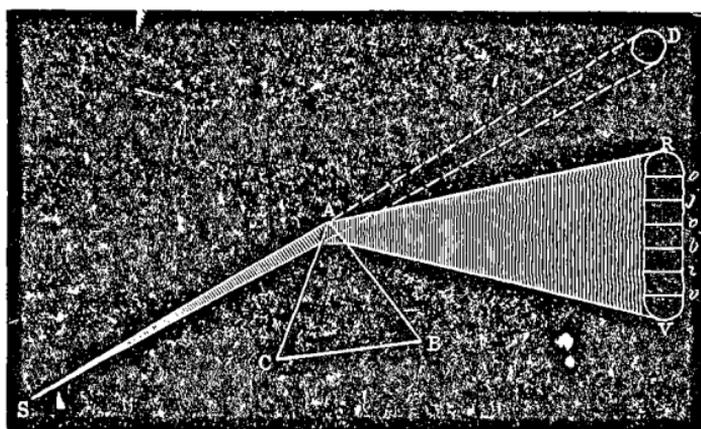
Wollaston en 1802, puis Fraunhofer en 1814, observèrent dans le spectre solaire des raies obscures, dont l'étude attentive a donné depuis cette époque des résultats de la plus grande importance ; c'est de cette étude qu'est sortie l'analyse spectrale.

3. Expérience du spectre solaire. — Newton, ayant observé que les lentilles simples présentent des distances focales inégales pour

(1) *Lettres à une princesse d'Allemagne*, tome II, III^e partie, lettres I, II, III, IV,

les diverses couleurs, voulut étudier les irisations beaucoup plus brillantes qu'on obtient avec le prisme. Il fit donc entrer dans une chambre noire, à travers un petit orifice circulaire S (*fig. 1*), un faisceau délié de lumière solaire,

Fig. 1



et le reçut sur un prisme triangulaire de cristal ABC. Les deux réfractions, qui se produisent à l'entrée et à la sortie du prisme, ramènent le faisceau vers la base BC. De plus, l'image VR, obtenue sur un écran, est allongée dans la direction perpendiculaire aux arêtes du prisme et teinte de vives couleurs. On augmente l'éclat de ce spectre en remplaçant le petit orifice S par une fente étroite, parallèle aux arêtes du prisme ; les images correspondant aux différentes parties

de la fente se juxtaposent et forment une bande rectangulaire d'un bel aspect.

Préoccupé de trouver une analogie mathématique entre la lumière et le son, Newton divisa le spectre en sept couleurs, qu'il comparait aux sept notes de la gamme, et qui sont, à partir de V :

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

Pénétré de cette idée, Newton indiqua dans son *Optique* une construction géométrique des couleurs, d'après laquelle le violet correspondrait à l'intervalle *ut-ré*, le rouge à l'intervalle *si-ut*, et les autres couleurs aux intervalles des autres notes *ré, mi, fa, sol, la, si*. Cette construction suppose la longueur totale du spectre et la proportion des diverses couleurs absolument fixes, tandis qu'elles varient en réalité avec l'indice du prisme.

4. Explication de Newton. — Quoiqu'il en soit de cette assimilation, qu'Haüy a spirituellement définie en disant que Newton a voulu faire *chanter les couleurs*, Newton chercha, par de nombreuses expériences, à expliquer la décomposition que subit la lumière solaire en traversant un prisme. Il est arrivé ainsi à démontrer que la lumière blanche n'est pas homogène, que les

rayons qui la composent diffèrent les uns des autres à la fois par la couleur et par la réfrangibilité, enfin que ces rayons se réfractent à travers un nouveau prisme sans subir une nouvelle dilatation ni une nouvelle dispersion ; ces radiations sont donc simples et homogènes (*Nec variat lux fracta colorem*).

5. Dispersion anormale. — Quelle que soit la nature du prisme employé dans l'expérience précédente, l'ordre des couleurs est généralement le même : le rouge est le moins dévié, le violet le plus dévié. Il y a cependant un certain nombre de substances qui font exception et qui réfractent plus fortement le rouge que le violet. Tels sont la vapeur d'iode, les dissolutions de fuchsine, et tous les corps à *couleurs superficielles*, c'est-à-dire dont la couleur par réflexion diffère de la couleur par réfraction ou par transparence, comme le violet, le bleu et le vert d'aniline, le carmin d'indigo, la solution d'indigo dans l'acide sulfurique, la carthamine, la cyanine, la murexide dissoute dans la potasse, le carmin et le permanganate de potasse.

CHAPITRE II

—

PRODUCTION DES SPECTRES D'ÉMISSION DES MÉTAUX

6. Installation d'un laboratoire de spectroscopie. — Il est commode de consacrer aux recherches spectroscopiques une petite pièce formant chambre noire et disposée spécialement pour ce travail. Il est bon cependant que cette pièce possède une fenêtre, qui servira à établir de temps en temps une ventilation énergique, pour chasser les poussières salines en suspension dans l'atmosphère, qui pourraient troubler les résultats ultérieurs ; cette fenêtre recevra aussi, à l'extérieur, une planchette destinée à supporter l'héliostat, pour les observations sur le spectre solaire. Pendant les observations relatives aux autres spectres, la fenêtre sera masquée par des volets ou des rideaux suffisamment épais. Les murs seront peints en noir.

Pour les recherches courantes, on emploie ordinairement un spectroscope à un seul prisme, tel que le modèle horizontal de Duboscq ; cet instrument suffit parfaitement à ce genre de travaux ; il est simple, peu coûteux, d'un maniement facile et rapide. Cet appareil, que nous décrivons ailleurs, se compose : 1° d'un prisme en flint lourd de 60° ; 2° d'un collimateur à fente ; 3° d'une lunette astronomique, tournant autour de l'axe vertical de l'appareil ; 4° enfin d'un collimateur à micromètre divisé, qui permet d'observer l'image de ce micromètre par réflexion sur la seconde face du prisme.

7. Installation du spectroscope. — Le spectroscope se place sur une table peinte en noir, de grandeur suffisante pour recevoir tous les accessoires nécessaires. Le micromètre peut être éclairé par une bougie ; mais, pour éviter l'abaissement graduel de la flamme, il est plus commode de se servir d'un très petit bec de gaz, qu'on fixe sur l'appareil lui-même ; on peut ainsi déplacer le spectroscope sans se trouver obligé de régler chaque fois la position de ce brûleur. On peut aussi employer une petite lampe à éponge imbibée d'essence de pétrole. La lumière donnée par cette source doit être assez faible pour ne pas gêner les observations.

Un autre bec de gaz est placé le long du mur, pour éclairer la salle lorsqu'on a quelque manipulation à accomplir. Il convient de placer ce bec assez haut pour ne pas nuire à la sensibilité de l'œil pendant les observations. La flamme, étant baissée à ce moment, doit éclairer assez pour qu'on puisse noter sur le papier les positions des raies observées, et pas assez pour gêner l'opérateur. Il est commode de placer le robinet qui commande ce bec à portée de la main, et de le munir d'un système de réglage permettant de produire instantanément la lumière ou l'obscurité, sans risquer cependant d'éteindre complètement. On peut obtenir ce résultat en établissant, sur une petite longueur du tuyau, une dérivation de très faible section, suffisant pour produire la plus petite flamme ; le tuyau principal porte un robinet qu'on ouvre seulement pour éclairer complètement le laboratoire. Salet recommande l'emploi de deux becs de gaz, afin d'atténuer les ombres.

Il est commode de placer à sa gauche la pile et la bobine d'induction. La pile peut d'ailleurs être installée au dehors. On isole au besoin les conducteurs en posant leurs supports sur des capsules de porcelaine retournées. On peut

former une sorte de paratonnerre en reliant aux deux pôles de la bobine deux fils, dont les extrémités sont maintenues à une distance un peu supérieure à celle des électrodes employées. Enfin on évite de recevoir sur le front de petites décharges dérivées en touchant avec la main le pied de l'appareil.

Il est utile d'avoir, pour les comparaisons, des solutions types de chlorures alcalins et alcalino-terreux, ainsi que de ceux de thallium et d'indium. On peut renfermer ces solutions dans de petits flacons fermés par des compte-gouttes et formant une sorte de petit nécessaire qu'une cloche préserve de la poussière; ce dispositif est souvent employé en physiologie.

8. Emploi du spectroscope. — Lorsqu'on veut procéder aux observations spectroscopiques, M. Lecoq de Boisbaudran recommande de prendre les précautions suivantes :

« 1° Avant d'observer une raie, on met le micromètre et l'oculaire au point.

« 2° Même sans intention d'opérer des mesures, il est bon d'éclairer le micromètre et de placer le milieu de la raie jaune Na sur la division 100.

« 3° Le fil micrométrique est rendu parallèle à la direction des raies.

« 4° Il est très commode que la partie la plus

lumineuse du spectre soit un peu au-dessous de l'échelle divisée.

« 5° Comme la largeur de la fente influe sur l'aspect des raies, il est nécessaire de la modifier suivant les circonstances. Pour chercher, sur un fond peu éclairé, une raie nette, mais faible, il faut ouvrir la fente, surtout dans le rouge et le violet extrêmes. Si la raie étroite se projette sur un fond assez vif, on rétrécira la fente, afin d'atténuer l'éclat du fond ; on réussit ainsi principalement dans le spectre moyen. Une fente étroite est nécessaire pour résoudre un groupe de raies voisines et avantageuse pour l'observation de certaines raies nébuleuses perdues dans des fonds éclairés. La largeur de la fente peut donc influencer légèrement sur l'intensité relative de deux raies, surtout quand l'une est nette et l'autre nébuleuse.

« 6° Il faut viser la source lumineuse dans la partie, quelquefois très limitée, où elle offre le plus d'éclat.

« 7° Plusieurs raies voisines, étroites et faibles, prennent parfois l'apparence d'une raie ou bande nébuleuse bien visible.

« 8° Principalement sur des fonds obscurs (par exemple, dans le rouge et le violet extrêmes), on aperçoit des raies très faibles en fixant le regard à une petite distance de la raie cherchée.

« 9° Dans un paysage; un point très peu saillant frappe la vue dès qu'il se meut; on découvrira de même des raies très faibles, ou placées sur fond brillant, en faisant osciller la lunette oculaire.

« 10° Quand la puissance calorifique de la source lumineuse augmente, les raies les plus réfrangibles gagnent presque toujours en éclat relatif. C'est ce qui arrive quand on active la combustion du gaz par une soufflerie, et mieux si l'on passe à l'emploi de l'étincelle ordinaire, puis à celui des condensateurs.

« 11° Un changement dans la concentration des solutions salines soumises à l'action de l'étincelle modifie assez souvent les intensités relatives des raies.

« 12° Les changements de composition qui résultent quelquefois de l'application prolongée de la chaleur peuvent causer des variations spectrales, comme cela se voit avec certains chlorures transformables en oxydes (BaCl^2) ».

Il peut arriver aussi que l'on obtienne, avec le spectre étudié, celui qui appartient à la source calorifique employée. Cependant on ne voit généralement qu'une partie de ces raies et avec une faible intensité, car on a soin de ne pas se placer

dans les conditions les plus favorables à leur production ; il peut néanmoins être utile de consulter les spectres de ces sources. M. Lecoq de Boisbaudran en a dessiné un certain nombre ; nous les indiquerons plus loin.

Le même auteur recommande de consulter aussi les spectres des métaux très répandus, comme le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium, le fer, le cuivre, le plomb, etc. Ainsi la raie jaune du sodium, qu'il est si difficile d'éviter, empêche souvent d'apercevoir d'autres raies très voisines. Les fils de platine qu'on emploie, soit avec le gaz, soit avec l'étincelle d'induction, ne donnent pas, en général, les raies de ce métal ; il peut cependant être utile quelquefois de se reporter au spectre du platine on peut aussi recourir à un autre métal, comme le palladium ou l'iridium.

Les becs de cuivre ne donnent pas non plus, en général, les raies de ce métal ; cependant, pour les recherches délicates, les becs de verre sont évidemment préférables.

9. Division des spectres. — Les diverses sources de lumière, naturelles ou artificielles, fournissent, comme le soleil, des spectres lumineux, dont l'étude constitue la spectroscopie. Deux procédés d'observation peuvent être

employés : on peut examiner le rayonnement d'une source tel qu'il émane de cette source ou après l'avoir fait passer à travers un milieu capable d'absorber une partie des radiations qui le composent. On obtient ainsi deux sortes de spectres, les *spectres d'émission* et les *spectres d'absorption*.

Les spectres d'émission peuvent eux-mêmes présenter deux aspects différents.

Les solides et les liquides incandescents donnent un spectre continu, comme celui du soleil, mais dépourvu de raies noires (§ 2), et qui s'étend de plus en plus du côté du violet, à mesure que la température s'élève. Tel est le spectre fourni par les charbons d'une lampe à arc, par le filament d'une lampe à incandescence, et par les flammes de toutes sortes, gaz, huile, pétrole, bougie. Tous ces spectres sont dus au carbone incandescent. Le platine en fusion donne également un spectre continu. Tous ces spectres présentant le même aspect, leur examen ne peut servir à caractériser le corps dont ils émanent.

Les vapeurs et les gaz incandescents produisent, au contraire, un spectre discontinu, formé de raies brillantes se détachant sur un fond obscur. A mesure que la température s'élève,

les raies s'élargissent et s'estompent ; de même, si l'on augmente la densité de la vapeur, le spectre tend à devenir continu. La position et la couleur des raies, ou plutôt leur longueur d'onde, permettent de déterminer la nature de la substance qui les a émises.

Si l'on prend une source de lumière donnant un spectre continu et qu'on place sur le trajet des rayons une substance colorée et transparente, on voit souvent apparaître dans le spectre de fines raies ou de larges bandes noires qui indiquent la nature du corps interposé. On obtient ainsi des spectres d'absorption.

Ces spectres présentent encore deux aspects différents. Ceux des solides et des liquides sont formés de larges bandes noires ; ceux des vapeurs contiennent au contraire de fines raies noires, généralement nombreuses. La vapeur d'eau elle-même, quoique transparente, donne un spectre d'absorption bien caractérisé. Ces spectres permettent, comme les spectres d'émission, de fixer la nature des substances qui les ont produits.

10. Spectres d'émission des métaux. — L'analyse spectrale peut donc faire usage de deux sortes de spectres, les spectres d'émission des gaz ou des vapeurs et les spectres d'absorp-

tion. Nous nous occuperons d'abord des premiers, en commençant par les spectres des métaux.

Pour produire ces spectres, il faut porter les métaux à une température élevée : on peut employer pour cela une source calorifique, telle que bec de gaz de Bunsen, éolipyle à alcool, ou lampe à hydrogène ; le premier dispositif est le plus simple. On peut encore volatiliser les métaux dans l'arc voltaïque ou avec l'étincelle de la bobine d'induction. Enfin, au lieu de faire éclater cette étincelle entre deux pièces du métal, on peut la faire passer dans un tube de Geissler ou la faire jaillir à la surface d'une dissolution saline ou même d'un sèl fondu.

Ces différents procédés présentent des avantages respectifs, que nous allons indiquer ; nous décrirons en outre les dispositifs employés par les principaux expérimentateurs.

11. Emploi du gaz d'éclairage. — Divers moyens peuvent être employés pour produire les spectres d'émission des métaux : l'un des plus simples consiste à utiliser une flamme non lumineuse, comme celle d'une lampe à alcool ou d'un bec de Bunsen. Ce procédé convient très bien pour les corps qui se volatilisent à une température peu élevée. C'est ainsi qu'opéraient

Kirchhoff et Bunsen : un fil de platine fin, recourbé en boucle à son extrémité, est plongé un instant dans un sel métallique, puis introduit dans la flamme d'un bec de Bunsen. On place le fil de préférence dans la partie extérieure de la flamme, pour éviter le spectre spécial de la partie intérieure, et l'on a soin que cette partie se trouve devant la fente de l'instrument. Le fil doit se trouver plus bas que la fente, afin de ne pas introduire le spectre continu du platine incandescent. Enfin on entoure d'un cône le bas de la flamme pour la rendre plus stable. Nous montrons ailleurs ⁽¹⁾ ce dispositif avec le support employé pour soutenir le fil de platine, qui est ordinairement soudé à l'extrémité d'un petit tube de verre. Il est bon de placer l'œil à la lunette avant de pousser le fil de platine dans la flamme, car le sel métallique s'évapore rapidement.

Il est utile de vérifier d'abord l'état de propreté du fil de platine, ce qui peut se faire en le plongeant dans l'acide chlorhydrique et le chauffant ensuite ; on trouve souvent ainsi des traces de calcium, de cuivre et d'autres métaux. Certaines substances pénètrent si bien dans le

(1) SPECTROMÉTRIE, Chap. II.

fil qu'il devient impossible de le nettoyer, même par le bisulfate de potasse fondu. D'autres sels le rendent cassant. Il est donc prudent de changer ces fils assez souvent.

Lorsqu'on examine une substance facile à décomposer, ou qu'on n'a imbibé le fil que d'une petite quantité de matière, la coloration de la flamme n'apparaît que sur une petite hauteur ; il faut alors avoir soin de viser à une très petite distance au-dessus du fil. Il y a avantage à dessécher certains chlorures sur le fil avant de les introduire dans la flamme.

Il convient de placer les substances peu volatiles sur des fils fins, qui s'échauffent beaucoup plus que les gros.

On peut déceler dans des substances relativement fixes (chlorures de baryum, de strontium, de calcium, etc.), la présence de corps plus volatils, tels que potassium, sodium, lithium, césium, rubidium, thallium, indium, etc., même à l'état de faibles traces, en prenant la précaution de chauffer graduellement : les raies de ces métaux apparaissent les premières.

Pour charger la flamme d'une grande quantité de vapeurs, M. Lecoq de Boisbaudran forme sur le fil de platine plusieurs boucles voisines et dispose le fil parallèlement à l'axe du collima-

teur. Il faut changer souvent les fils, car certains corps pénètrent tellement dans le platine qu'il devient impossible de les enlever. Les becs de cuivre ne donnent pas ordinairement les raies de ce métal; il est cependant préférable, dans les recherches délicates, d'employer un bec en verre.

Les chlorures sont beaucoup plus stables dans une flamme chargée d'acide chlorhydrique; M. Lecoq de Boisbaudran obtient ce résultat en faisant passer le gaz dans un ballon contenant de l'acide chlorhydrique chaud; on le dessèche au besoin par l'acide sulfurique.

De même, on rend les bromures plus stables en faisant passer le gaz dans un flacon de brome froid.

Lorsqu'on veut prolonger l'observation pendant longtemps, on peut quelquefois, si l'on n'a pas besoin d'une haute température, comme cela a lieu pour les chlorures alcalins, placer une provision de sel solide dans une cuiller en toile de platine dont l'extrémité, jouant le rôle de mèche, est constamment imbibée de sel fondu et pénètre jusqu'au cône bleu de la flamme. Cette disposition, qui est employée pour l'éclairage des saccharimètres à pénombre, donne une lumière très belle et très durable.

12. Appareil de A. Mitscherlich. — M. A. Mitscherlich a obtenu d'assez bons résultats en plaçant le sel liquide dans un petit tube à peu près vertical fermé par le haut ; la partie inférieure, recourbée, reçoit une mèche formée d'une trentaine de fils de platine très minces, dont l'extrémité pénètre dans la flamme. On peut éviter que la mèche se recouvre d'un champignon de sel fondu, en ajoutant à la solution de l'acétate d'ammoniaque ou de l'acide chlorhydrique, dont la décomposition rapide, accompagnée d'une émission de gaz, pulvérise la matière et l'empêche de se déposer. Les spectres ainsi obtenus ne sont pas tout à fait identiques à ceux que donne la méthode précédente, la composition de la flamme n'étant pas la même.

13. Appareils de Bunsen et de Gouy. — Bunsen a obtenu aussi une coloration persistante de la flamme en faisant passer le gaz d'éclairage à travers un flacon contenant, outre la dissolution saline, un peu de zinc et d'acide chlorhydrique. Le dégagement de l'hydrogène projette de fines gouttelettes de liquide, qui sont entraînées par le courant gazeux et colorent la flamme, obtenue à l'extrémité d'une sorte de bec Bunsen en verre, qui surmonte le

flacon. On peut suspendre les morceaux de zinc à une tige de verre, ce qui permet d'interrompre le dégagement à volonté.

M. Gouy a employé une disposition plus compliquée, mais qui permet d'opérer dans des conditions parfaitement constantes. La lampe à gaz fonctionne au moyen d'un courant d'air comprimé, qui traverse d'abord un récipient où l'on pulvérise une solution saline, et qui se mélange ensuite, dans un appareil régulateur, avec la quantité nécessaire de gaz d'éclairage ; le courant gazeux est ensuite allumé au bout d'un tube fermé par une toile métallique.

Il arrive parfois que la pulvérisation des sels donne un spectre en partie continu, parce qu'il se dépose dans la flamme un corps non volatil. Ainsi, si l'on pulvérise du chlorure de fer dans la flamme d'un gros bec Bunsen, on voit aussitôt, d'après Salet, des myriades d'étincelles indiquant la combustion du métal et par conséquent la formation d'un oxyde absolument fixe.

Si l'on ne dispose pas du gaz d'éclairage, on peut employer un éolipyle à alcool semblable à ceux qui servent pour la saccharimétrie.

14. Emploi de l'hydrogène. — Lorsqu'on veut avoir une température plus élevée, on peut remplacer la flamme du gaz d'éclairage par celle

de l'hydrogène brûlant dans l'air ou même dans l'oxygène. Le premier système a été employé par M. A. Mitscherlich et par M. Mascart, le second par MM. Wolf et Diacon. On peut se servir de l'appareil à hydrogène ordinaire ou d'un des appareils à production intermittente usités dans les laboratoires. On fait passer le gaz sur de la pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre et de chlorure de mercure, ou simplement de permanganate de potasse, et on l'allume au bout d'un petit tube de platine de deux ou trois centimètres de longueur et d'un millimètre de diamètre, soudé à un tube de verre. On peut volatiliser dans le tube de verre, à une petite distance de son extrémité, quelques métaux, notamment le sodium, et un certain nombre de sels (chlorures de bismuth, de manganèse, de fer, d'étain, bromure d'étain, etc.).

15. Emploi de l'arc voltaïque. — L'électricité nous offre un autre procédé, qui est souvent le plus simple, pour obtenir les spectres d'émission, car elle permet de porter les corps aux plus hautes températures connues. On peut employer l'arc électrique ou l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff.

L'arc voltaïque donne des spectres très brillants et convient en particulier pour la pro-

jection. On donne au charbon inférieur, correspondant au pôle positif, la forme d'un petit creuset, qui reçoit le métal à vaporiser. Ruhmkorff a construit des lampes revolvers, dans lesquelles plusieurs de ces creusets peuvent se substituer l'un à l'autre, pour permettre d'observer successivement les spectres de divers métaux.

Lorsqu'on place le métal dans le creuset, l'arc se colore vivement et la lumière change de teinte. Si l'on examine le spectre, on voit généralement les raies du métal se détacher en clair sur le spectre continu des charbons incandescents. On peut même éliminer complètement ce dernier et isoler les raies métalliques en plaçant la fente très près de l'arc, de façon que le prisme reçoive seulement les rayons provenant de ce dernier, ou mieux encore en projetant sur la fente, à l'aide d'une lentille convergente, une image réelle de l'arc. Ce dernier procédé permet d'étudier isolément les différentes parties de la source lumineuse. Les deux méthodes ont été employées, notamment par M. Lockyer.

MM. Liveing et Dewar ont obtenu de beaux spectres des métaux alcalins en faisant jaillir l'arc au centre d'un creuset de chaux ou de magnésie, contenant du carbonate ou du chlorure de sodium ou de potassium, et percé d'un

trou latéral pour l'observation. Ce procédé, convient surtout pour obtenir les spectres d'absorption des métaux.

16. Raies courtes et raies longues. — Lorsqu'on observe un spectre métallique en opérant comme nous l'indiquons plus haut, c'est-à-dire en plaçant l'arc voltaïque très près de la fente ou bien en le projetant sur celle-ci, on remarque toujours que certaines raies se produisent dans toute la longueur de l'arc, même dans les parties les plus froides ; d'autres, au contraire, n'apparaissent qu'aux points où la température est très élevée, c'est-à-dire au voisinage des charbons et au centre de l'espace incandescent. Les raies longues seraient, d'après M. Cornu, celles qui peuvent se renverser spontanément.

17. Emploi de l'étincelle d'induction entre deux électrodes métalliques. — On peut provoquer l'étincelle, soit entre deux électrodes du métal étudié, soit au voisinage d'une solution saline. Pour appliquer le premier procédé, on peut saisir les deux fragments métalliques entre deux petites pinces en fer, dites *brucelles*, placées en regard l'une de l'autre. Chacune de ces pinces est appliquée contre une forte pince de bois et serrée à l'aide d'une pince à vis en laiton. Les pinces en bois, semblables à

celles qui emploient les blanchisseurs et les photographes, mais plus fortes, peuvent se déplacer le long d'un support vertical : il suffit de les serrer avec les doigts. On relie les deux pinces de laiton aux pôles d'une bobine de Ruhmkorff, donnant 2 à 5 centimètres d'étincelle. Salet conseille de réunir en outre les deux pôles avec les armatures d'une jarre électrique de 20 à 25 centimètres de hauteur. M. Cornu remplace cet appareil par un ballon recouvert d'étain et rempli d'acide sulfurique étendu, qui forme un condensateur à lame de verre très mince.

M. Lecoq de Boisbaudran recommande, au contraire, de ne pas employer de condensateur : il faut, en effet, d'assez grandes différences dans la puissance de l'étincelle pour altérer sensiblement le caractère des spectres, tandis que le moindre condensateur du courant induit modifie notablement la lumière émise.

On voit même se produire, avec certaines bobines, les apparences dues à l'étincelle condensée, lorsque le marteau interrupteur subit dans son mouvement une légère perturbation, accompagnée généralement d'un changement dans la hauteur du son. Il arrive aussi que de petites bobines, à fil induit résistant, donnent des spectres analogues à ceux qu'on obtient en ajou-

tant un condensateur aux grosses bobines ou par le renversement de leurs pôles ; les spectres décrits par M. Lecoq de Boisbaudran se rapportent à une bobine couverte d'un fil induit long et fin.

M. A. Mitscherlich a fait éclater l'étincelle entre deux pôles métalliques dans un vase où l'on peut faire passer un gaz déterminé, afin d'éviter les raies de l'air.

Il faut avoir soin, dans ce cas, que le métal ne puisse pas se combiner avec le gaz. Ainsi, en opérant avec deux électrodes de potassium, dans l'oxyde de carbone, on aperçoit, outre les spectres du métal et du gaz, une bande particulière (570 à 577,5).

D'après M. Lecoq de Boisbaudran, l'emploi de l'étincelle peut donner, outre le spectre étudié, des raies propres à l'étincelle elle-même et parfois aux électrodes, qu'on peut éliminer en partie en se conformant aux remarques suivantes :

« 1° Les raies métalliques, qui se forment principalement près du pôle négatif, ne se bornent guère à l'étroite zone spectrale de la gaine bleue, en dehors de laquelle on les aperçoit presque toujours.

« 2° Le spectre du pôle positif, généralement faible, gêne peu. .

« 3° L'étincelle se transmet de préférence par les molécules les plus conductrices ; l'air s'illumine donc fort peu en présence d'une petite quantité de métal ou de sel métallique.

« 4° On évite le trait de feu en n'écartant pas trop les électrodes.

« 5° Le platine des rhéophores ne donne presque jamais de raies.

« 6° Le spectre propre à l'étincelle très courte, à la surface de l'acide chlorhydrique, s'évanouit presque entièrement avec des électrodes un peu moins voisines.

« Dans les limites inférieures à la formation du trait de feu, plus les étincelles sont longues, plus tendent à se développer les bandes ombrées et les fonds continus. Les raies étroites sont généralement renforcées par le rapprochement des électrodes.

« On empêche le dédoublement des raies étroites, qui produit parfois la vacillation de l'étincelle, en éloignant celle-ci de la fente ou en la stabilisant par un raccourcissement convenable ».

Le même savant estime que l'emploi de l'étincelle entre deux pôles métalliques n'est que rarement applicable. Avec les métaux à oxydes fixes, on a souvent des spectres incom-

plets, intermittents, très fatigants à observer : on rend ces résultats meilleurs en mouillant les électrodes avec de l'acide chlorhydrique, mais on a l'inconvénient de changer le mode opératoire. Pour certains métaux oxydables, il faut renouveler fréquemment les surfaces polaires.

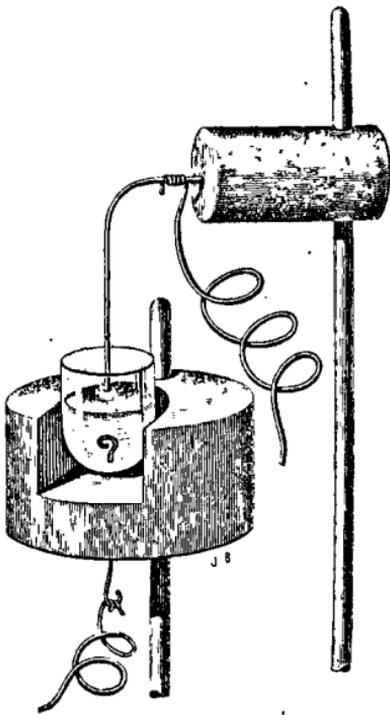
Dans tous les cas, il est bon d'employer une bobine à interrupteur assez lent : les raies du métal sont plus vives et celles de l'air moins marquées.

Pour examiner les alliages, MM. Lockyer et Chandler Roberts faisaient jaillir l'étincelle entre un pôle de platine iridié, constitué par la pointe d'une vis, et un disque garni sur ses bords de morceaux d'alliages monétaires. La distance explosive se réglait au moyen d'un microscope.

Pour l'étude du spectre ultra-violet, M. Soret a fait usage d'un *porte-étincelle revolver*, présentant une disposition analogue : cet appareil se compose de deux roues, dont les axes sont à angle droit, et dont les circonférences sont formées de différents métaux. On fait éclater l'étincelle entre les parties les plus voisines des deux roues ; il est donc facile de changer rapidement la nature des électrodes,

18. Emploi des tubes de Geissler. — Ces tubes, qui servent surtout pour l'examen des gaz raréfiés (*fig. 9*), reçoivent aussi quelquefois des solides assez volatils, qu'on vaporise en chau-

Fig. 2



fant extérieurement. Parmi les métaux, le potassium, le sodium, le calcium, le mercure, donnent ainsi les spectres correspondant aux températures très élevées.

Les tubes de Geissler conviennent particulièrement pour le mercure, dont il est très difficile d'obtenir un beau spectre avec l'étincelle ordinaire.

On se sert d'un tube coudé, analogue à celui de la *fig. 10*, qu'on ferme sur du mercure bouillant : on chauffe doucement les parties horizontales, où l'on a laissé quelques gouttes

de mercure, et l'on vise la partie verticale, qui donne un spectre très lumineux, mais à lignes légèrement diffuses.

19. Emploi des solutions salines. — Van der Willigen, Seguin, Mitscherlich songèrent les premiers à colorer l'étincelle en la faisant éclater à la surface d'une dissolution saline. Ce procédé, généralisé par M. Lecoq de Boisbaudran, est employé aujourd'hui aussi souvent que celui de Kirchhoff et Bunsen ; il a l'avantage de donner avec très peu de matière des spectres vifs et durables. Le liquide doit toujours communiquer avec l'électrode négative : dans le cas contraire, le spectre de la solution apparaît rarement, même près du liquide, et celui de l'air est bien développé.

M. Lecoq de Boisbaudran emploie un petit tube maintenu par un bouchon (*fig. 2*) et qu'on dispose devant la fente du spectroscope. Si l'on ne veut employer que très peu de matière ou si l'on craint que le verre se couvre de dépôts peu transparents, on emploie un tube de même forme, mais très petit, et qu'on remplit entièrement. La même disposition peut servir lorsque l'étincelle est très courte et qu'elle pourrait se trouver cachée complètement par le ménisque. Le tube de la *fig. 2* peut enfin être fermé par un

bouchon quand on a intérêt à ne rien perdre ; les deux électrodes traversent l'une le bouchon, l'autre le fond du tube.

Les mêmes appareils ont été aussi employés pour produire certains spectres dans des conditions toutes différentes : dans ce cas, la solution saline communique avec l'électrode positive. On observe alors une tache fluorescente caractéristique à la surface du liquide, lorsque ce liquide est apte à présenter la fluorescence. Une solution concentrée d'ammoniaque donne aussi, dans ces conditions, une tache lumineuse verdâtre, mais située au-dessus du liquide ; en même temps, une sorte de lumière jaunâtre rejoint et entoure l'électrode négative. Cette flamme jaune donne le spectre de l'ammoniaque en combustion, tandis que le disque verdâtre donne seulement deux bandes voisines, reliées par un fond lumineux.

M. Lecoq de Boisbaudran se sert aussi quelquefois, pour éviter l'emploi du verre, d'une petite cuiller de platine, remplie de liquide. Lorsqu'il est nécessaire de nettoyer et de remplacer souvent les conducteurs, il adopte un très petit tube en U, dans l'une des branches duquel on place l'électrode positive un peu au-dessus du liquide. L'autre branche reçoit l'électrode négative.

live, qui touche le liquide ou en est très voisine.

Salet employait pour l'étude des solutions salines une petite cupule de verre, dont le fond est traversé par une des électrodes ; la seconde est constituée par un fil qu'on recourbe de façon à l'amener à une distance convenable de la surface liquide. Les deux électrodes, protégées par des tubes de verre, traversent un bouchon de liège ; un autre tube de verre, implanté dans le même bouchon, permet de fixer ce petit appareil sur le support indiqué plus haut (p. 27).

M. Dupré a imaginé un appareil analogue, qui permet d'enlever la cupule sans avoir aucun fil à décrocher. Pour cela, cette cupule est soutenue par un bouchon plat qui repose, au moyen de trois pointes de fer, sur un disque métallique, tel qu'une pièce de 10 centimes, relié au pôle négatif de la bobine ; ce pôle communique alors avec le fil qui aboutit au fond de la cupule. Une balle de plomb fendue, reliée au pôle positif, se pose sur le bouchon plat ; elle porte un fil de platine qui se termine au-dessus du liquide. Ce petit appareil est facile à démonter, puisque ses éléments sont simplement superposés.

Tout l'appareil est porté par un bouchon, tra-

versé par un tube de verre qui permet de le placer sur les supports ordinaires.

Le *fulgurateur* de MM. Delachanal et Mermet se compose d'un tube de verre, représenté à peu près en vraie grandeur par la *fig. 3*, et traversé

Fig. 3



à la partie inférieure par l'électrode négative. On coiffe cette électrode d'un tube capillaire, légèrement conique, qui la dépasse d'un demi-millimètre, et l'on verse de la solution jusqu'à la moitié de sa hauteur. Le liquide monte par capillarité jusqu'à la pointe du tube et son niveau se maintient à cette hauteur, malgré la pulvérisation produite par l'étincelle. L'électrode positive, entourée d'un tube de verre, est maintenue par le bouchon.

Les tubes clos ont l'avantage d'éviter les pertes de substance et de garantir la fente du spectroscope contre les projections; en outre, on peut conserver le tube chargé. Mais il arrive souvent que l'étincelle passe le long du verre et l'on peut avoir alors les raies du calcium, du plomb, du fer et des autres métaux contenus dans ce verre.

On observe souvent un transport de matière

sur le pôle positif. Si l'on renverse le courant, ce dépôt devient négatif et donne un spectre très vif, qui contient quelquefois des raies nouvelles. On découvre parfois aussi des traces de corps qui, sans cette précaution, passeraient inaperçus. On peut se servir aussi de ce procédé pour renforcer les raies faibles.

Les électrodes se nettoient facilement par l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'eau régale faible.

20. Dispositifs de Demarçay, de A. Mitscherlich, de Bunsen — M. Demarçay a réussi à obtenir, en faisant éclater l'étincelle à la surface de solutions métalliques, des spectres tout à fait semblables à ceux que donnent les métaux, et en particulier les métaux alcalins, dans l'arc électrique. La dissolution saline, un fluorure dans le cas du niobium et du tantale, monte par capillarité jusqu'au sommet d'une petite mèche, formée de huit fils de platine de 0,15 millimètre, qui constitue l'électrode négative. La positive est un gros fil de même métal.

On se sert en outre d'une bobine à gros fil induit (un millimètre de diamètre) et d'un condensateur du fil inducteur à grande surface.

La mèche peut être remplacée par un tube en

toile de platine, qu'on dispose sur l'électrode de l'appareil de M. Lecoq de Boisbaudran.

Dans ces conditions, l'étincelle répand une lumière éblouissante et donne un spectre contenant les raies métalliques, mélangées, surtout si l'étincelle est longue, avec les raies de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène. Ces raies sont souvent un peu nuageuses, comme cela a lieu chaque fois qu'on a recours à une température très élevée; elles sont plus visibles et plus grosses près des électrodes; il y en a même qui ne se voient que dans cette région, comme avec l'arc électrique.

Le plus souvent, il suffit de rapprocher beaucoup les électrodes et d'employer une forte bobine pour que les raies de l'air disparaissent ou se réduisent à celles qui ont été signalées par Masson : H α = 656; Az δ = 593, 5; Az γ = 517,7; Az β = 567,7 et Az α = 500,3; on peut alors observer facilement le spectre métallique.

Une autre solution consiste à opérer dans un autre gaz, par exemple dans l'hydrogène: il ne reste alors qu'une raie rouge, une large bande verte, et deux autres bandes très vagues, l'une bleue, l'autre violette. Cependant, d'après MM. Liveing et Dewar, l'emploi de l'hydrogène exposerait à obtenir des raies spéciales dues à

une combinaison de ce gaz avec le métal ; le fait paraît établi pour le magnésium.

M. A. Mitscherlich, qui a employé des procédés variés pour la production des spectres, a fait éclater l'étincelle entre deux électrodes liquides ; les fils de platine sont noyés dans les solutions métalliques contenues dans des tubes recourbés, assez étroits à leur extrémité. Tout l'appareil est placé dans une cloche qui permet d'opérer dans un gaz quelconque. On a ainsi les spectres correspondant à une température modérée, et les raies du gaz environnant n'apparaissent pas.

Enfin, Bunsen a fait jaillir l'étincelle entre des baguettes de charbon imprégnées de la dissolution saline. Ces baguettes, coniques, d'un centimètre de longueur, sont d'abord calcinées, puis purifiées en les faisant bouillir successivement avec les acides fluorhydrique, sulfurique, nitrique et chlorhydrique ; elles sont enfin séchées et imprégnées de la solution. Elles ne peuvent servir que pour un même sel et exigent une assez grande quantité de matière, mais elles peuvent se conserver longtemps dans des tubes bouchés et donnent des spectres assez brillants. Bunsen a notamment appliqué cette méthode aux chlorures de didyme, de lanthane, d'erbium, d'yttrium et de cérium.

21. Emploi de l'étincelle avec les sels fondus. — Ce procédé a été aussi employé par M. Lecoq de Boisbaudran, surtout pour les sels alcalins. On fond la substance sur la boucle d'un fil de platine, de façon à la rendre pâteuse plutôt que très fluide. Le chalumeau à travailler le verre donne un chauffage bien régulier.

On prend cette perle comme électrode négative, et l'on place de préférence le fil positif un peu plus bas, pour rendre l'étincelle plus stable. Il est parfois utile de rendre la perle positive, afin d'éviter les bandes violettes, propres au pôle négatif. Ce procédé, qui est excellent, donne, avec une courte étincelle, un spectre généralement plus vif et plus riche que celui des dissolutions.

CHAPITRE III

—

RÉSULTATS RELATIFS AUX SPECTRES D'ÉMISSION DES MÉTAUX

22. Premières recherches sur les spectres des métaux. — C'est Thomas Melvill qui observa le premier, en 1752, quelques flammes colorées, et notamment celle de l'alcool salé, à l'aide du prisme. Herschel, en 1822, fit connaître un certain nombre de spectres, obtenus en introduisant dans une flamme des chlorures métalliques ; il considérait ces spectres comme caractéristiques des métaux correspondants.

Talbot obtint, vers la même époque, des résultats analogues.

« La flamme du soufre et du nitre, dit-il, contient un rayon rouge qui me paraît d'une nature remarquable. Il paraît posséder une réfrangibilité déterminée et être aussi caractéristique

pour les sels de potasse que le rayon jaune pour les sels de soude, bien que son peu d'éclat nécessite pour le découvrir l'emploi du prisme. Si donc cela était, partout où un rayon homogène d'une couleur déterminée apparaît dans une flamme, ce rayon indiquerait la formation ou la présence d'un composé chimique défini... et un simple regard, jeté sur le spectre prismatique d'une flamme, nous apprendrait l'existence dans cette flamme de substances qu'on ne pourrait découvrir autrement que par une laborieuse analyse chimique ».

Toutefois, par suite de sa délicatesse elle-même, l'analyse spectrale, à peine née, resta longtemps stationnaire. En effet, retrouvant partout la raie jaune du sodium et ne pouvant croire que ce métal fût aussi répandu, Talbot eut l'idée malencontreuse d'attribuer cette raie à l'eau.

En 1835, Wheatstone examina les spectres obtenus en faisant jaillir l'étincelle électrique entre deux électrodes de différents métaux ; il montra que ces spectres sont caractéristiques des métaux et ne dépendent pas de la nature du gaz ambiant.

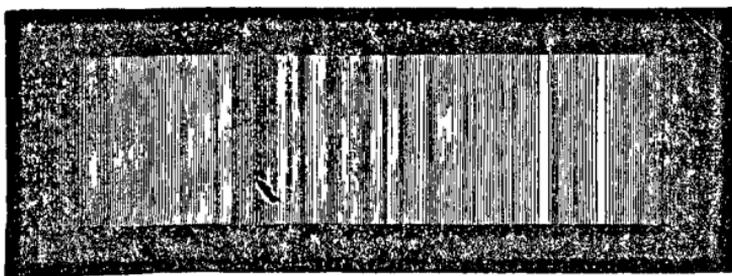
Il se servit aussi de l'arc voltaïque, qui agitait de la même manière. « On a donc, concluait-

t-il, un moyen de caractériser les éléments métalliques plus facile que l'examen chimique et qui pourra, dans la suite, être employé utilement ».

La découverte de la bobine de Ruhmkorff, en facilitant la production d'une série continue d'étincelles, rendit l'analyse spectrale beaucoup plus pratique. Swan étudia la raie jaune du sodium, qu'il attribua sans hésitation à ce métal, et dont il expliqua la présence constante par l'extrême sensibilité de la méthode spectrale et la grande diffusion des sels de sodium. Il reconnut qu'un millionième de grain de sel marin suffit pour provoquer l'apparition de cette raie.

Foucault étudia aussi les spectres donnés par l'arc électrique, que Robiquet photographia dix

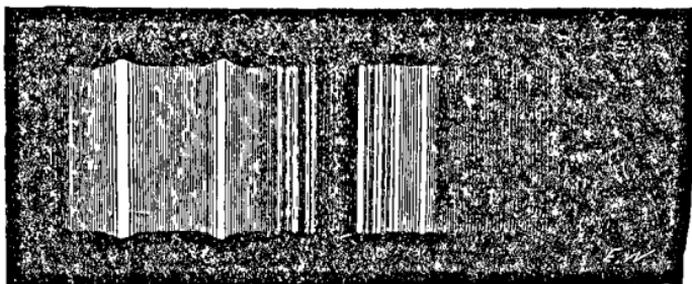
1 Fig. 4



ans après. Le travail de Robiquet, interrompu par sa mort, promettait de donner d'importants

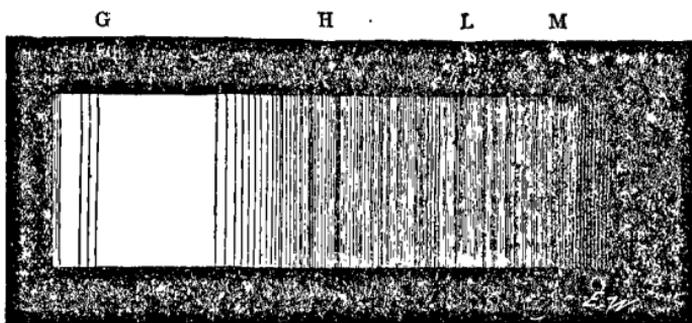
résultats. Nous reproduisons (*fig. 4 à 6*), trois de ces photographies relatives à la par-

Fig. 5



tie violette et ultra-violette des spectres; les deux premières montrent les spectres du platine et de l'argent dans l'arc électrique, la troisième le spectre solaire. Masson se servit de l'arc élec-

Fig. 6



trique, mais surtout de l'étincelle d'induction, condensée à l'aide de la bouteille de Leyde.

Angström remarqua que les spectres obtenus par Masson sont formés par la superposition de ceux des métaux et des gaz en présence. Il observa que la partie médiane de l'étincelle fournit presque uniquement les raies du gaz, tandis que les portions voisines des électrodes donnent spécialement les raies métalliques. Ce travail, d'une grande importance, renferme la description et le dessin d'un grand nombre de spectres métalliques ; il contient aussi l'explication des spectres d'absorption.

23. Expériences de Kirchhoff et Bunsen.

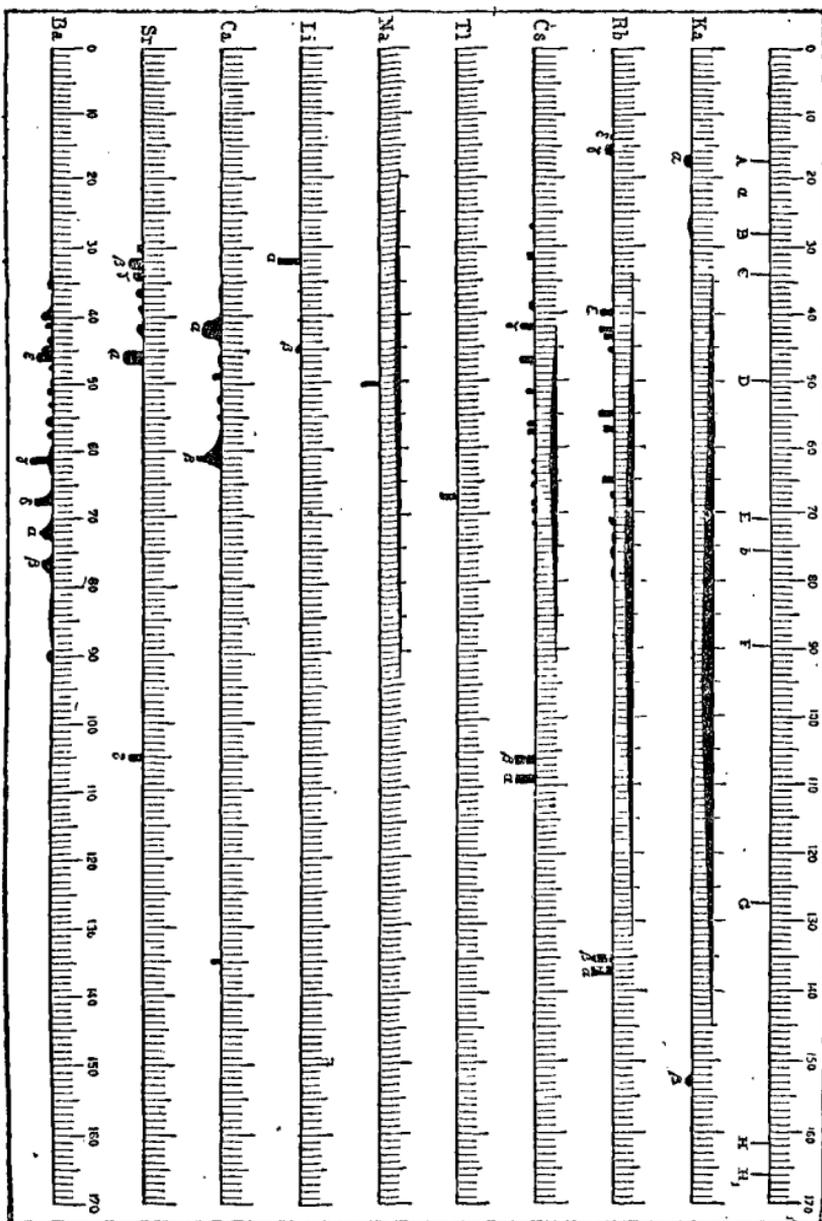
— Tel était l'état de la question lorsque parurent, en 1860, les recherches de Bunsen et Kirchhoff, qui ont donné des règles précises pour cette nouvelle méthode d'analyse. Ces savants employèrent d'abord le spectroscopé à boîte de bois que nous décrivons ailleurs et observèrent les spectres en plaçant un fil de platine sur le bord de la flamme d'un bec Bunsen. Un an après, ils décrivent le spectroscopé à échelle photographiée, dont on se sert communément aujourd'hui, et firent connaître la découverte du *rubidium* et du *césium*. Ces recherches se trouvaient résumées dans deux planches, dont une en couleurs, contenant les spectres des métaux alcalins et alcalino-terreux. La seconde planche, dont nous don-

nous un *fac-simile* (fig. 7), représente la position des raies sur l'échelle du spectroscope employé ; la hauteur des parties noires est proportionnelle à l'intensité des raies et des bandes brillantes ; cette planche, comme toutes celles du même genre qui ont été faites depuis, est donc une image négative des phénomènes observés.

En résumé, c'est à Kirchhoff et Bunsen qu'on doit d'avoir rendu pratique l'observation des spectres par la construction de leur spectroscope et d'avoir mis en lumière l'importance de cette observation pour l'analyse chimique, importance qu'ils confirmèrent immédiatement par la découverte de deux nouveaux métaux.

24. Analyse spectrale. — Ainsi se trouva créée cette nouvelle méthode d'analyse, dont la sensibilité dépasse de beaucoup celle des méthodes chimiques, malgré les perfectionnements qu'elles ont subis et la précision à laquelle elles sont parvenues. Tous les corps simples étant caractérisés par des raies bien définies, il suffit d'examiner le spectre d'une substance pour connaître immédiatement la nature des éléments qu'elle renferme. L'observation de raies jusqu'alors inconnues décèle la présence d'un nouvel élément que la chimie, guidée par cet indice infailible, peut ensuite isoler facilement.

Fig. 7



L'analyse spectrale s'applique surtout à la recherche des métaux alcalins et alcalino-terreux ; les autres donnent des raies si nombreuses qu'ils devient souvent difficile de les distinguer.

Bunsen et Kirchhoff ont mis en évidence l'extrême sensibilité de cette méthode d'analyse par une expérience très simple. Ayant fait détoner à l'extrémité d'un laboratoire, d'une capacité de 60 mètres cubes, un mélange de sucre de lait avec 3 milligrammes de chlorate de sodium, ils virent bientôt après se colorer en jaune une flamme de gaz placée à l'autre bout de la pièce, et cette coloration persista près de dix minutes. Comme on n'a besoin que d'une seconde pour reconnaître la raie au spectroscope et que le bec de gaz consomme pendant ce temps environ 50 centimètres cubes d'air, on voit que cette méthode permet de reconnaître la présence d'un demi-millionième de milligramme de sodium.

25. Métaux découverts par l'analyse spectrale. — Les travaux de Bunsen et Kirchhoff ont été suivis de beaucoup d'autres, et, grâce à l'analyse spectrale, un certain nombre de nouveaux métaux est venu enrichir la liste des corps simples.

Dès 1861, M. Crookes, étudiant un dépôt sélé-nifère qui provenait de la fabrique d'acide sulfu-

rique de Tilkerode (Hartz), observa une magnifique raie verte caractérisant un nouveau métal, le *thallium*, qu'il signala ensuite dans le soufre natif de Lipari ; ce nouvel élément fut retrouvé l'année suivante par M. Lamy, en quantité notable, dans les dépôts des chambres de plomb de la fabrique de M. Kuhlmann, approvisionnée par des pyrites belges. En 1863, MM. Reich et Richter trouvèrent dans le zinc un métal caractérisé par des raies indigo, et qu'ils nommèrent *indium*. En 1875, M. Lecoq de Boisbaudran a découvert, dans une blende de Pierrefitte, le *galium*, qui présente deux raies violettes linéaires.

Enfin, l'analyse spectrale, aidée de l'analyse chimique, a permis de séparer un assez grand nombre de métaux voisins, qui étaient primitivement confondus sous les noms de *didyme* et *yttrium*. Ces métaux ont pu être distingués les uns des autres grâce à ce fait que certains d'entre eux présentent des spectres, soit d'absorption, soit d'émission, tout à fait caractéristiques ; ceux qui possèdent un spectre d'émission sont l'*erbium* et le *thulium*. Nous donnerons plus loin, à propos des spectres d'absorption, la liste complète de ces métaux.

26. Expériences de M. Thalén et de M. Huggins. — Pour qu'il soit possible de caractériser par leur spectre les métaux déjà

connus et de reconnaître l'existence de nouveaux éléments, il importe de posséder un tableau très complet des raies spécifiques de tous les métaux connus. Depuis les expériences de Kirchhoff et Bunsen, un certain nombre de travaux importants ont achevé de fixer les positions de ces raies. M. Thalén employait un appareil électrique assez semblable à celui de Kirchhoff, c'est-à-dire une bobine donnant des étincelles de 30 centimètres environ et un condensateur de 20 décimètres carrés ; il a étudié ainsi un grand nombre de métaux, notamment le potassium, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le fer, le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt, le thallium, le plomb, l'or, l'argent, le mercure, l'étain, etc.

Il est évident qu'avec une source électrique moins puissante, on n'observerait pas un aussi grand nombre de raies. M. Huggins, opérant dans de meilleures conditions, en a catalogué encore davantage.

27. Tables de Thalén. — Nous ne pouvons donner ici qu'une partie des tables dressées par Thalén ; on les trouve complètes dans le mémoire original ⁽¹⁾ ou dans l'ouvrage de Salet. Les intensités sont représentées par les nombres de 1 à 5, 1 correspondant à la plus grande.

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, (4), XVIII, 202 ; 1869.

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES
DES MÉTAUX
EN MILLIONIÈMES DE MILLIMÈTRES (THALÉN)

λ	Intensité	Remarques	λ	Intensité	Remarques
POTASSIUM (1)			LITHIUM ¹		
582,90	1		670,52	1	
580,20	1		610,20	3	
578,25	1		460,27	1	large
535,35	2	large	CÉSIIUM (2)		
533,85	2	large	497,15	1	
532,25	2		RUBIDIUM (3)		
482,70	3	large	629,65	1	
430,95	4		620,40	2	
SODIUM			616,00	3	
616,00	2		607,00	3	
615,42	2		477,60	4	
589,50	1	D ₂	456,95	5	
588,90	1	D ₁	455,10	5	
568,72	3		420,20	2	large
568,14	3		BARYUM		
515,48	3		652,60	3	
515,25	3		649,60	1	
498,25	4	nébuleuse			

(1) Les raies rouges caractéristiques 769,7 et 766,3 sont en dehors de cette liste.
(2) Il faut ajouter Cs β = 459,7 et Cs α = 456.
(3) Il faut ajouter Rb δ = 795 et Rb γ = 786.

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES (*suite*)

λ	Intensité	Remarques	λ	Intensité	Remarques
421,53	1	très large	526,08	5	
416,10	3		518,82	3	
407,85	1	large	504,12	2	
CALCIUM					
649,80	2		487,74	3	
649,21	1		484,81	4	
646,85	2		483,18	5	
646,17	1		481,16	4	
644,90	2		460,75	4	
643,81	1		458,53	4	
616,83	2		458,08	4	
616,12	1		457,83	4	
612,12	1		453,55	5	
610,17	2		453,42	5	
585,65	3		453,21	5	
560,17	4		445,52	5	
560,02	3		445,40	1	
559,72	3		443,53	5	
559,34	2		443,45	1	
558,90	4		442,50	1	
558,76	1		440,77	5	
558,08	4		440,70	5	
537,86	2		440,57	5	
526,94	2	E	439,30	4	
526,45	3		438,94	4	
526,34	4		438,47	4	
526,12	5		437,91	4	
			431,80	2	
			430,65	3	

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES (*suite*)

λ	Intensité	Remarques	λ	Intensité	Remarques
430,23	1		516,67	1	b_4 tr. forte
429,85	3		470,35	3	} larges et nébuleuses
428,94	2		458,65	3	
428,25	2		448,10	3	
427,45	5	Voy. Chrome			
427,15	5		ALUMINIUM		
425,39	5	Voy. Chrome	637,10	3	} larges
424,98	4		634,45	3	
424,75	5		624,40	2	
423,75	5		623,40	2	
423,30	5		572,25	1	
422,63	1	t. large, t. forte	569,55	1	
421,53	2	large	559,25	4	nébuleuse
419,25	5		505,65	1	
418,85	4		466,20	1	
414,30	4		452,95	3	} larges et nébuleuses
413,15	4		451,10	3	
409,80	5		447,85	4	
409,55	5		396,10	2	} larges
409,18	5		394,30	2	
407,70	3		GLUCINIUM		
396,80	1	H ₁	457,20	3	
393,28	1	H ₂	448,85	3	
MAGNÉSIIUM			ZIRCONIUM		
552,74	1	} t. fortes	634,35	3	
518,30	1		b_1	631,00	3
517,20	1		b_2	614,05	1

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES (*suite*)

λ	Intensité	Remarques	λ	Intensité	Remarques
613,25	3		624,54	2	
612,70	1		622,97	2	
538,45	4		619,05	2	
534,95	3		613,56	2	
519,05	3		606,45	2	
481,50	1		602,30	3	
477,10	1		601,91	4	
473,85	1		600,75	4	
			600,21	4	
470,95	1		598,62	4	
468,65	1		598,42	4	
449,75	4		598,28	4	
449,45	4		597,61	4	
444,30	4		597,46	4	
438,00	4		576,19	3	
437,00	4		570,83	3	
436,00	4		568,14	3	
424,20	4		566,15	3	
424,15	4		565,76	1	
422,85	4		565,44	3	
420,95	4		562,32	3	
420,90	4		561,45	1	
415,50	2		560,17	1	
414,90	2		559,72	1	
			559,12	2	
			558,56	1	
			557,49	2	
			557,17	1	
			556,85	2	
	FER				
648,98	3				
639,90	1				
630,03	3				

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES (*suite*)

λ	Intensité	Remarques	λ	Intensité	Remarques
550,59	3		526,95	1	E
550,05	3		526,85	1	
549,66	3		526,58	2	
548,68	4		526,24	4	
545,47	1		523,21	1	
544,59	1		522,62	1	
542,88	1		520,76	3	
540,48	2		520,37	3	
540,31	2		520,15	4	
539,61	2		519,41	3	
539,23	3		519,17	2	
538,23	3		519,05	4	
537,05	1		517,11	4	
536,90	3		516,83	3	b_3
536,65	3		516,67	2	b_4
536,40	3		516,16	4	
536,19	4		513,86	2	
535,24	4		510,70	3	
534,86	4		506,44	4	
534,02	2		505,10	2	
533,92	2		504,94	2	
532,73	1		504,12	3	
532,34	2		504,01	3	
531,59	2		500,52	4	
530,65	3		500,20	5	
530,15	3		499,33	5	
528,26	2		499,03	4	
528,09	3		498,83	5	

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES (*suite*)

λ	Intensité	Remarques	λ	Intensité	Remarques
495,67	1	forte	429,85	4	
492,31	3		429,39	4	
491,98	1		428,60	4	
491,82	2		427,13	1	
489,04	1		426,00	2	
487,74	3		425,05	1	
487,13	2		424,98	1	
487,05	2		424,75	4	
485,92	4		423,55	3	
478,86	5		423,30	3	
478,58	5		422,68	5	
470,94	5		422,17	5	
470,83	5		421,83	5	
470,65	5		420,99	5	
469,08	3		420,15	2	
465,34	3		419,80	1	
463,20	3		419,12	2	
461,06	3		418,72	1	
460,26	4		418,67	1	
459,19	3		418,13	4	
452,80	3		417,70	4	
441,47	1		415,38	3	
440,42	1	très fortes	415,15	4	
438,28	1		414,86	4	
434,31	3		414,31	1	
432,52	1	forte	413,39	2	
431,46	3		413,15	1	
430,72	1	G : forte.	411,78	2	

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES (suite)

λ	Intensité	Remarques	λ	Intensité	Remarques
407,10	1		434,44	3	
406,29	1		433,82	2	
404,50	1		433,75	2	
400,47	3		433,68	3	
CHROME			428,94	1	
540,90	2		427,46	1	
534,25	5		425,39	1	
534,10	5		THALLIUM		
531,80	5		594,75	3	
531,30	5		560,80	5	
529,66	5		549,00	5	
529,61	5		541,25	4	nébuleuse
527,43	4		536,00	4	
526,34	4		534,95	1	large
525,41	4		515,25	2	nébuleuse
524,63	4		508,50	4	
520,76	1		507,85	3	nébuleuse
520,52	1		505,30	3	
520,37	2		498,15	3	nébuleuse
492,40	4		494,55	4	
465,39	4		489,20	4	
464,64	4		473,55	3	large
449,52	4		CUIVRE		
438,18	4		637,97	2	
436,92	4		621,83	5	
435,91	4		578,13	2	
435,18	2				

LONGUEURS D'ONDE DES RAIES BRILLANTES (*suite*)

λ	Intensité	Remarques	λ	Intensité	Remarques
570,04	1		495,55	3	} nébuleuses
529,20	2		493,25	3	
521,71	1		491,15	3	
515,26	1		470,30	3	
510,49	1		465,07	3	
501,14	4		427,50	3	

· **28. Spectres donnés par les métaux et par leurs sels.** — Ces spectres ont été étudiés par Kirchhoff et Bunsen dans la flamme du gaz et depuis par beaucoup d'autres observateurs.

· En particulier, M. Lecoq de Boisbaudran (*Spectres lumineux*) a décrit avec une parfaite exactitude les spectres donnés par les solutions concentrées des sels métalliques, principalement des chlorures, soit dans la flamme, soit le plus souvent avec l'étincelle ; il a eu soin de se placer dans des conditions parfaitement déterminées. Les résultats indiqués ci-dessous sont empruntés pour la plupart à ce dernier travail ; il nous a paru préférable de ne pas séparer les spectres d'un même métal obtenus par divers procédés ; nous n'indiquons pour chacun d'eux que les raies les plus caractéristiques.

Les sels de soude ne donnent, dans la flamme du bec Bunsen, qu'une raie jaune ⁽¹⁾ $\text{Na}\alpha = 589,2$, qui correspond à la raie D de Fraunhofer et se dédouble comme elle par une dispersion un peu forte. Avec une température plus élevée (flamme de l'hydrogène, etc.), on obtient d'autres raies.

L'étincelle d'induction donne les mêmes résultats. Les raies les plus caractéristiques sont donc, en première ligne $\text{Na}\alpha$, en seconde ligne, $\beta = 568,7$, en troisième ligne $\gamma = 498,2$ et $\delta = 615,6$. La raie β est très vive avec les sels en fusion ignée ou même solides, par exemple lorsque la flamme attaque le verre des tubes.

Les sels de lithine donnent tous, dans le gaz, une belle raie rouge $\text{Li}\alpha = 670,7$, et, si la température est assez élevée, une faible raie orangée $610,2$ et une raie bleue très faible $460,4$. Avec l'étincelle, on remarque, en première ligne, $\alpha = 610,2$ et $\beta = 670,6$, en deuxième ligne $\gamma = 460,4$.

(1) Nous avons conservé la notation de M. Lecoq de Boisbaudran : les lettres grecques indiquent donc, dans ce paragraphe, l'ordre d'intensité des principales raies, α s'appliquant à la plus forte. Lorsque plusieurs raies paraissent avoir la même intensité, elles sont distinguées par des indices croissant du rouge au violet.

Le spectre du *chlorure de potassium*, dans la flamme, ne paraît pas différer de ceux des autres sels du même métal. Les raies les plus caractéristiques sont celles du groupe α , qui s'étend de 769,7 à 766,3 : milieu 768,0.

Le *sulfate de potassium* fondu donne, par l'étincelle, en première ligne, le groupe α , de 583,1 à 578,3 ; en seconde ligne, le groupe β , de 535,5 à 531,9, la double raie γ 694,6 et 691,3, la double raie δ 769,8 et 766,1 (milieu 768,0).

Le *chlorure de césium* possède en première ligne deux raies bleues $\alpha = 456,0$ et $\beta = 459,7$, et en seconde ligne deux raies $\gamma = 621,9$ et $\delta = 600,7$, plus faibles dans les conditions ordinaires.

Le *rubidium* présente en première ligne deux belles raies violettes $\alpha = 420,2$ et $\beta = 421,6$ et, en seconde ligne, trois autres raies : $\gamma = 629,7$, $\delta = 780,0$ et $\varepsilon = 620,3$. Le spectre est le même pour tous les sels.

Le *thallium* est caractérisé par une seule raie simple, très brillante, dans le vert, $\alpha = 534,9$.

Cette raie se montre dans tous les cas, soit en faisant jaillir l'étincelle sur le thallium métallique ou à la surface d'un sel, soit dans la flamme du gaz. Dans ce dernier cas, on peut obtenir en

outre une autre raie verte, moins réfrangible, de longueur d'onde 568,0.

L'*indium* fournit une belle raie bleue $\text{In}\alpha = 451,0$ et une raie violette très pâle $\text{In}\beta = 410,1$, située tout près de h . Ces deux raies s'observent dans tous les cas, avec le métal et avec ses sels, dans la flamme et par l'étincelle.

Le *chlorure de baryum* donne deux spectres très différents, suivant qu'on l'observe aussitôt après l'introduction dans la flamme ou lorsqu'il est, depuis quelques moments, à une haute température ; c'est que le chlore se dégage peu à peu, et l'on finit par obtenir le spectre de la baryte. Avec une flamme riche en baryum, les raies caractéristiques sont, en première ligne, $\alpha = 553,6$; en seconde ligne, les raies $\beta = 588,1$ et $\gamma = 604,4$ et les bandes $\delta = 549,2$ et $\epsilon = 534,6$; enfin, en troisième ligne, la raie $\zeta = 629,7$, les raies $\eta = 571,9$ et $566,1$, et les trois bandes $\theta = 521,5$, $\iota = 508,9$ et $\kappa = 487,3$. Dans le gaz chargé d'acide chlorhydrique, on a, en première ligne, $\alpha = 524,2$ et $\beta = 513,6$; en deuxième ligne, $\gamma = 531,3$.

Par l'étincelle, ce chlorure donne : en première ligne, $\alpha = 524,2$, $\beta = 513,6$ et $\gamma = 553,5$; en seconde ligne, $\delta = 531,2$, $\epsilon = 455,6$ et $\zeta = 493,2$.

Le *bromure* du même métal donne, dans le gaz chargé de brome : en première ligne, les raies $\alpha = 535,8$ et $\beta = 520,6$; en deuxième ligne, $\gamma = 541,0$; en troisième ligne, $\delta = 530,4$ et $524,9$. Avec l'étincelle, on a un spectre brillant, propre au sel, et qui contient, outre les raies précédentes, $\varepsilon = 514,9$.

L'*iodure de baryum* donne, dans le gaz chargé d'iode, $\alpha = 560,7$ et $\beta = 537,6$; même spectre en faisant jaillir l'étincelle à la surface d'une solution additionnée d'acide iodhydrique.

La solution de *chlorure de strontium* donne, avec l'étincelle, en première ligne, une bande de 613 à 600 environ ; en seconde ligne, deux bandes dégradées commençant, l'une à 636,4, l'autre à 662,7 et une raie $\delta = 460,7$; en troisième ligne, quatre bandes, commençant respectivement à 674,7 ; 649,7 ; 624,3 et 686,7. Dans le gaz chargé d'acide chlorhydrique, on a : en première ligne, $\alpha = 635,0$ et $\beta = 659,8$; en deuxième ligne, $\gamma = 672,9$.

Dans le gaz chargé d'acide chlorhydrique, le *chlorure de calcium* donne : en première ligne, $\alpha = 620,2$ et $618,1$; en seconde ligne, $\beta = 593,3$ et $\gamma = 606,8$ à $604,4$; avec l'étincelle, on a : en première ligne, les deux raies α , la bande 558 à 545 environ, et les raies $\gamma = 593,3$ et $\delta = 422,6$;

en seconde ligne, la raie $\alpha = 626,5$ et les raies $\epsilon = 606,8$ et $604,4$.

Le *chlorure de magnésium* ne donne pas de spectre utilisable dans la flamme ; avec l'étincelle, on a une forte raie double α , qui peut se décomposer en $518,3$, $517,2$ et $516,7$.

Le *chlorure de gallium*, avec une étincelle un peu longue, donne un spectre de raies violettes dont les principales sont : $\alpha = 417,0$ et $\beta = 403,1$. C'est grâce à cette réaction que M. Lecoq de Boisbaudran a découvert, en 1875, le gallium dans une gouttelette de liquide qui en renfermait environ un centième de milligramme.

L'*aluminium* métallique, pris comme électrode positive, donne, avec l'étincelle, deux bandes α et β , dont les raies principales sont, pour la première, $484,5$ et $487,1$, pour la seconde $508,0$, $510,3$ et $512,4$.

La solution de *sesquichlorure de chrome* donne, par l'étincelle : en première ligne $\alpha = 520,5$; en seconde ligne, $\beta = 425,5$, $427,5$ et $429,0$.

Le *chlorure de manganèse*, avec une étincelle courte, fournit : en première ligne, $\alpha = 482,5$, $478,4$ et $475,5$ et $\beta = 601,8$; en deuxième ligne, $\gamma = 533,9$, $\delta = 558,7$ (milieu) et $\epsilon = 446,2$. Avec une étincelle moyenne, les raies impor-

lantes sont beaucoup plus nombreuses. Dans le gaz, on remarque trois bandes dont les raies principales sont : $\alpha = 558,7$ et $561,4$; $\beta = 539,2$, $536,1$ et $542,8$; $\gamma = 519,5$ et $516,5$.

Le *perchlorure de fer* n'offre avec le gaz, même chargé d'acide chlorhydrique, qu'un spectre à bandes assez confus ; mais, avec une étincelle moyenne, il donne un spectre formé de raies extrêmement nombreuses, dont les principales sont : en première ligne, $\alpha = 526,7$, $532,6$ et $523,1$; $\beta = 495,9$ et $492,3$; $\gamma = 438,3$; en seconde ligne, $\delta = 516,8$, $519,2$ et $513,9$; $\varepsilon = 537,0$; $\gamma = 440,6$; $\zeta = 489,1$ et $487,4$; $\eta = 432,6$ et $430,7$.

Le *chlorure de cobalt* donne, par l'étincelle : en première ligne : $\alpha = 535,3$ et $534,0$; $\beta = 526,5$; $\gamma = 486,8$; $\delta = 521,2$; en seconde ligne, $\beta = 527,9$; $\varepsilon = 548,3$; $\zeta = 484,0$; $\eta = 411,9$ et $\theta = 453,3$.

Le *chlorure de nickel* offre, sous l'action de l'étincelle, un beau spectre, formé presque uniquement de raies étroites. On y remarque, en première ligne, $\alpha = 547,6$, $\beta = 508,1$ et $\gamma = 471,5$; en deuxième ligne, $\delta = 503,6$ et $501,7$, $\varepsilon = 498,4$ et $\zeta = 440,1$.

Le *chlorure de zinc* ne donne, dans la flamme du gaz, qu'un spectre assez pâle dont les raies

principales sont $481,2$, $\gamma = 472,1$ et $\delta = 468,1$. Avec l'étincelle, le spectre est beaucoup plus brillant ; outre les raies précédentes, on y remarque $\beta = 636,1$.

Le *chlorure* et le *bromure de cadmium* fournissent, avec la flamme du gaz, un spectre plus net que celui du sel précédent ; mais l'étincelle permet d'obtenir une image beaucoup plus brillante, où l'on remarque, en première ligne, $\alpha = 508,5$; en seconde ligne, $\beta = 479,9$, $\gamma = 643,8$ et $\delta = 467,7$.

La réaction spectrale des *chlorures d'étain* est moins sensible que celle de la plupart des autres chlorures métalliques ; elle exige une solution assez concentrée et une étincelle assez nourrie. En outre, les solutions concentrées se pulvérisent beaucoup sous l'action de l'étincelle, ce qui gêne les observations. Le bichlorure est caractérisé par $\alpha = 452,6$ et $\beta = 563,1$.

Le *chlorure de bismuth* présente le même inconvénient avec l'étincelle ; il offre d'ailleurs un assez beau spectre, formé de raies brillantes et de quelques faibles bandes nébuleuses. On remarque, en première ligne, $\alpha = 472,4$; en deuxième ligne, $\beta = 555,2$, $\gamma = 520,9$ et $\delta = 411,8$. Avec le gaz, on obtient un spectre à bandes assez vif, mais peu durable ; après le

départ du chlore, on voit une faible image de la raie α .

Le *plomb* métallique donne, avec l'étincelle, un spectre bien développé, caractérisé, en première ligne, par $\alpha = 405,6$; en seconde ligne, par $\beta = 500,3$ et $\gamma = 560,7$. La raie α garde son éclat dans toutes les circonstances, malgré la diversité des bobines, l'oxydation des électrodes ou même l'emploi d'un condensateur; elle est donc absolument caractéristique du plomb.

Le *protochlorure d'antimoine* doit être concentré pour donner un spectre vif; une étincelle très courte favorise en outre la netteté. On remarque, en première ligne, $\alpha = 600,2$; en deuxième ligne, $\beta = 556,8$, $\gamma = 612,7$ et $\delta = 607,7$.

Le *chlorure cuivrique* donne, avec l'étincelle, quelques raies étroites, qui se retrouvent avec les autres sels ou lorsqu'on fait passer l'étincelle entre deux fragments du métal, et, en outre, des raies et des bandes nébuleuses, qui se retrouvent pour la plupart avec la flamme du gaz. On a, en première ligne, $\alpha_1 = 521,8$ et $\alpha_2 = 510,6$; en seconde ligne, $\beta = 515,3$ et $\gamma = 578,1$; en troisième ligne, $\delta = 570,0$.

Dans le gaz, on voit un spectre magnifique, qui passe ordinairement par quatre phases suc-

cessives. Dans la seconde de ces phases, la flamme ne file plus : elle est d'un beau bleu avec bordure extérieure verte. Les raies les plus caractéristiques sont alors : en première ligne, $\alpha = 550,6$ et $538,5$, $\beta = 526,0$ (bord droit), $\gamma_1 = 445,3$, $\gamma_2 = 436,7$ et $\delta = 489,1$; en seconde ligne, $\epsilon = 499,7$, $\zeta = 616,8$ et $606,0$, $\eta = 631,8$, $\theta_1 = 454,4$ et $\theta_2 = 429,7$.

Vers la fin de la troisième phase, la flamme est bien verte et caractérisée par la première raie verte α , les deux raies rouges ζ , la bande rouge η , les deux bandes violettes $\gamma_1 \gamma_2$, et une double bande dans le vert bleu $489,1$ à $485,7$ (les intensités décroissant dans cet ordre). Pour la recherche du cuivre, on doit surtout porter son attention sur les bandes $\gamma_1 \gamma_2$.

Le *nitrate d'argent* est caractérisé, avec l'étincelle, par $\alpha = 546,4$ et $\beta = 520,8$. Les solutions de ce sel se pulvérisent beaucoup.

L'*argent* métallique ne donne guère, avec une étincelle de puissance modérée, que les spectres de l'air ; mais, s'il est divisé, ou si l'on fait usage d'une étincelle assez puissante, on peut obtenir les raies $\alpha\beta$ avec un assez grand éclat.

Quand le *chlorure mercurique* donne le spectre de l'air, on peut y remédier en imbibant de la solution le fil de platine extérieur. Les raies

caractéristiques sont : en première ligne, $\alpha = 546,0$ et $\beta = 435,7$; en seconde ligne, $\gamma = 579,0$ et $576,8$.

Le *chlorure d'or* produit, sous l'action de l'étincelle, un spectre brillant, formé de raies étroites et de bandes et de raies nébuleuses ; ces dernières sont peu développées avec une étincelle courte, mais prennent une grande intensité lorsqu'on éloigne les électrodes. Les raies principales sont : en première ligne, $\alpha = 583,6$ et $\beta = 627,8$; en seconde ligne, $\gamma = 479,3$, $\delta = 523,0$ et $\varepsilon = 506,3$; en troisième ligne, $\zeta = 565,8$. La raie γ passe en première ligne avec une forte étincelle.

Ce sel communique à la flamme du gaz une belle couleur verte et donne un spectre brillant, où l'on retrouve les bandes du spectre précédent. Il est bon de dessécher le chlorure sur le fil avant de l'introduire dans la flamme. On remarque : en première ligne, la bande α_1 , ayant pour raies principales $534,8$ et $531,1$, la bande α_2 , ayant pour raies principales $524,4$ et $521,0$; en seconde ligne, la bande $\beta_1 = 545,7$ et la bande β_2 , ayant pour raies principales $515,8$ et $512,5$; en troisième ligne, la bande $\gamma = 560,0$, la bande δ , ayant pour raies principales $508,0$ et $504,4$, enfin la bande $\varepsilon = 575,2$.

Les fils de platine ne donnent les raies de ce métal qu'avec de puissantes étincelles. Le bichlorure donne au contraire un spectre assez brillant, formé de raies étroites, même avec des étincelles assez faibles. Les raies les plus caractéristiques sont : en première ligne, $\alpha = 547,6$ et $\beta = 530,2$; en seconde ligne, $\gamma = 505,9$, $\delta = 522,8$ et $\varepsilon = 539,0$; en troisième ligne, $\zeta = 444,2$ et $\eta = 455,4$. Le même sel donne, dans la flamme du gaz, un spectre à bandes assez vif, mais de courte durée.

Des morceaux de palladium compact fournissent à peine, avec l'étincelle, des traces d'es principales raies de ce métal. Le chlorure montre un spectre brillant, presque entièrement formée de raies étroites, et plus vif que celui du chlorure précédent. On remarque : en première ligne, $\alpha = 529,4$, $\beta = 516,5$ et $\gamma = 554,7$; en seconde ligne, $\delta = 569,6$ et $566,8$, $\varepsilon = 421,4$, $\zeta = 511,8$ et $511,1$ et $\eta = 539,3$.

29. Spectres des principales sources calorifiques. — Dans les études spectroscopiques, il arrive souvent qu'on voit apparaître, en même temps que le spectre étudié, tout ou partie de celui qui appartient à la source calorifique employée. Il est donc indispensable de connaître les spectres des principales sources

calorifiques, afin de pouvoir, au besoin, éliminer cette cause d'erreur. Nous empruntons à M. Lecoq de Boisbaudran l'indication des raies caractéristiques de ces sources.

La flamme bleue du gaz d'éclairage montre : en première ligne, une raie $\alpha = 516,1$, accompagnée d'une bande dégradée à droite ; en seconde ligne, la raie $\beta = 430,9$, le groupe γ , de 473,8 à 467,5 et $\delta = 562,9$ accompagnée d'une bande à sa droite, surtout quand on se sert d'une soufflerie.

Une quantité notable d'acide chlorhydrique raccourcit la flamme et donne de l'éclat au noyau intérieur, qui prend une teinte d'un vert bleu ; le spectre est alors très brillant et identique à celui du carbone ; les intensités relatives des raies ont seules changé : les raies les moins réfrangibles sont renforcées, ce qui donne à la flamme sa couleur verte.

Ce résultat est dû sans doute à un refroidissement du gaz incandescent, car on obtient le même résultat en chargeant la flamme de brome, de gaz carbonique, de vapeur d'eau ou même d'un grand excès d'air.

L'aspect dépend néanmoins de la substance introduite ; ainsi la flamme verdit encore plus facilement par l'introduction du brome et prend une

teinte livide d'un jaune vert, dès que ce corps s'y trouve en abondance. L'acide iodhydrique, en petite quantité, rend l'extérieur de la flamme très livide et verdâtre, et produit un spectre particulier, formé de bandes dégradées dans le vers et le bleu, entre D et G ; en quantité notable, cet hydracide donne une flamme d'un beau jaune.

Lorsqu'on fait usage d'une étincelle moyenne, de l'électrode positive part une effluve lumineuse qui est caractérisée : en première ligne, par $\alpha = 434,5$, $\beta = 426,9$, $\gamma = 420,0$ et une série de bandes ombrées à droite, s'étendant de $\theta = 481,4$ à γ ; en seconde ligne, par un système de grosses raies nébuleuses à droite et à gauche, s'étendant du rouge au vert.

L'électrode négative est entourée d'une gaine bleue, où l'on observe : en première ligne, $\alpha = 427,6$ et $426,7$, $\beta = 470,6$, $\gamma = 464,8$ et $\delta = 423,3$; en deuxième ligne, $\varepsilon = 420,0$, $\zeta = 434,5$, $\eta = 449,2$, $\theta = 500,3$, $\iota = 522,3$, $\kappa = 514,8$ et $506,4$.

Pour une étincelle longue, c'est-à-dire lorsqu'un trait de feu jaillit entre les électrodes, on observe : en première ligne, $\alpha = 500,3$; en seconde ligne, $\beta = 567,7$.

Lorsqu'on fait jaillir une étincelle très courte

à la surface de l'acide chlorhydrique, on observe une coloration vert bleu ; le spectre du pôle négatif est très affaibli, et l'on voit apparaître plusieurs raies nouvelles, dues surtout au chlore. Les plus caractéristiques sont : en première ligne, $Cl\alpha = 521,6$; en seconde ligne, $Cl\gamma = 539,0$ et $Cl\delta = 510,3$ et $507,9$.

CHAPITRE IV

SPECTRES D'ÉMISSION DES MÉTALLOÏDES

30. Spectres des métalloïdes dans les flammes. — Les métalloïdes peuvent, comme les métaux, fournir des spectres d'émission ; mais, comme ils présentent des propriétés physiques très variées, on est obligé de recourir à un certain nombre de méthodes différentes pour produire ces spectres. L'emploi des flammes donne des résultats beaucoup moins réguliers qu'avec les métaux.

31. Hydrogène. — La flamme de l'hydrogène ne devient éclairante que sous une pression de vingt atmosphères ; elle donne alors un spectre continu dans la partie visible et qui ne présente des bandes que dans la partie ultraviolette. Cependant, d'après Plücker, la flamme

du chalumeau oxhydrique donne les raies de l'hydrogène, lorsque ce gaz s'y trouve en excès.

32. Chlore, brome, iode. — Le chlore et le brome donnent de l'éclat aux flammes de l'hydrogène et du gaz, mais sans produire de spectre caractéristique.

On observe à la périphérie de toutes les flammes iodées une coloration verdâtre, qui paraît due à l'acide iodique et qui donne un spectre caractéristique. On peut d'ailleurs montrer la formation d'acide iodique dans la flamme en l'entourant d'un tube de platine étroit, enroulé en serpentin et parcouru par un courant d'eau froide. On recueille l'eau qui se dépose à la surface du serpentin et qui renferme de l'acide iodique (Salet). La vapeur d'iode, portée à une température suffisamment élevée, donne un spectre cannelé.

33. Soufre et sélénium. — Le soufre, brûlant dans l'air, donne un spectre continu, se prolongeant très loin dans le violet ; dans l'oxygène, il montre quelques-unes des bandes du spectre primaire que fournit l'électricité. Une trace de soufre, ou d'un composé sulfuré décomposable, introduite dans la flamme de l'hydrogène, colore en bleu violet la partie axiale de cette flamme, qui donne alors un spectre formé

de cannelures primaires. L'éclat relatif de ces cannelures n'est pas le même que dans le spectre primaire ordinaire, obtenu avec l'électricité. On élargit le noyau et l'on facilite l'observation en écrasant la flamme contre une surface froide et bien propre, comme une plaque verticale de métal ou de marbre, sur laquelle une nappe d'eau coule d'une façon continue. On dirige le spectroscope sur la tranche de la flamme. On peut déceler ainsi $\frac{2}{1000}$ de milligramme de soufre et, par conséquent, reconnaître la présence de ce métalloïde dans un cheveu, un brin de laine et la plupart des objets exposés aux poussières des grandes villes (Salet).

Le sélénium, brûlant dans l'air ou vaporisé dans une flamme d'hydrogène ou de gaz d'éclairage, donne un spectre primaire. Le spectre du tellure peut également être observé dans la flamme de l'hydrogène.

34. Azote, phosphore, arsenic et antimoine. — L'azote, introduit dans une flamme, ne donne pas de spectre ; l'ammoniaque, malgré son peu de stabilité, donne un spectre formé de bandes très larges, semblable à celui qu'on obtient par voie électrique ; on ne sait pas à quel composé de l'azote il appartient réellement.

La flamme du phosphore donne le spectre

continu de l'acide phosphorique. En introduisant dans la flamme de l'hydrogène un peu de phosphore ou d'un composé phosphoré réductible, acide phosphoreux, phosphure de fer, etc., le noyau prend une belle teinte verte (Wœhler) et donne un spectre formé de trois bandes vertes (Christolle et Beilstein). Cette réaction est très nette et peut servir à rechercher le phosphore dans les empoisonnements. Elle devient plus sensible lorsqu'on refroidit la flamme en insufflant tout autour un courant d'air dirigé de bas en haut. Les bandes les moins réfrangibles prennent un plus vif éclat et tout le spectre devient beaucoup plus visible (Salet). On obtient ce résultat en allumant l'hydrogène au bout d'un long tube de verre effilé, entouré d'un manchon dans lequel on produit le courant d'air.

On peut encore se servir, comme pour le soufre, d'une plaque refroidie; mais le premier procédé est préférable.

En se plaçant dans des conditions intermédiaires entre une flamme complètement libre et une flamme entourée d'un vif courant d'air ascendant, on observe les bandes caractéristiques suivantes : en première ligne, $\alpha = 526,3$; en seconde ligne, $\beta = 510,6$ et $560,5$. Avec le dis-

positif de Salet, les intensités relatives sont altérées ; ainsi la bande $\delta = 599,4$, presque invisible dans les conditions précédentes, devient très vive ; la bande γ devient un peu plus vive que β .

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène pur sur du phosphore légèrement chauffé, le jet de gaz qui sort de l'ajutage de platine produit, sans être allumé, une sorte de flamme extrêmement pâle et absolument froide, qui donne le seul spectre connu de combustion lente (Salet).

L'arsenic et l'antimoine ne donnent pas de spectre dans les flammes.

35. Bore. — L'acide borique, le chlorure et le fluorure de bore, dans la flamme de l'hydrogène ou du bec de Bunsen, donnent des bandes vertes, diffuses et brillantes, dans la zone d'oxydation. On peut déceler d'assez petites quantités d'acide borique dans un sel en le chauffant légèrement dans un tube avec du fluorure de calcium et un grand excès d'acide sulfurique ; on fait passer dans le tube un courant de gaz d'éclairage, qu'on allume après son mélange avec l'air (Salet).

On obtient ainsi le spectre ci-dessus indiqué, qui est caractérisé, en première ligne, par la raie $\alpha = 548,0$, en deuxième ligne, par les bandes $\beta = 519,2$ et $\gamma = 494,1$.

Le chlorure, le bromure et l'iodure de silicium donnent dans la flamme de l'hydrogène un spectre de bandes, mais on ne peut pas les attribuer avec certitude au silicium lui-même.

36. Spectre de Swan. — La combustion du carbone et de l'oxyde de carbone ne fournit pas de lignes ni de bandes ; mais tous les composés hydrocarbonés donnent, ainsi que le cyanogène, de magnifiques bandes, dont la plupart sont attribuées au carbone. Ce spectre, signalé par Wollaston en 1802, a été étudié soigneusement, en 1857, par Swan, qui l'attribua aux hydrocarbures. Attfield, en 1862, émit l'opinion qu'il est dû au carbone. Malgré l'important travail d'Angström et Thalén (1875), qui attribuaient ces bandes à l'acétylène, la plupart des observateurs, MM. Living et Dewar, Morren, van der Willigen Plücker et Hittorff, Wüllner, Watts, se rallièrent successivement à l'opinion d'Attfield.

Le spectre de Swan se voit très nettement dans le dard bleu verdâtre de la lampe d'émailleur, lorsqu'elle fonctionne avec beaucoup d'air, ou dans la calotte bleue qui se montre à la base de la flamme des bougies. Watts, puis Lockyer, l'ont obtenu par voie électrique avec le chlorure de carbone pur.

La principale raison qui fait attribuer ce

spectre au carbone, c'est qu'on peut l'obtenir en faisant passer l'étincelle dans des corps, bien purifiés et desséchés, n'ayant pas d'autre élément commun que le carbone, comme l'oxyde de carbone, le cyanogène, le sulfure de carbone. Le cyanogène en particulier, quoique exempt d'hydrogène, donne ce spectre avec un grand éclat, concurremment avec d'autres bandes.

37. Emploi de l'étincelle électrique. — L'étincelle offre le meilleur moyen pour obtenir les spectres des métalloïdes. On peut quelquefois la faire éclater entre deux pôles du métalloïde lui-même, par exemple avec le tellure, l'arsenic, l'antimoine ; mais, le plus souvent, il est préférable de faire passer la décharge d'une bobine de Ruhmkorff ou d'une bouteille de Leyde à travers la substance, qu'on maintient gazeuse, à la pression atmosphérique ou sous une pression très faible.

Pour opérer à la pression atmosphérique, on se sert de tubes excitateurs (*fig. 8*) : on soude dans un tube de verre deux fils de platine assez forts et un peu longs ; on y fait passer, pendant un certain temps, un courant du gaz à étudier, puis on ferme les deux extrémités au chalumeau. Dans ces tubes, on se sert de l'étincelle condensée et non de la décharge directe de la

Fig. 8

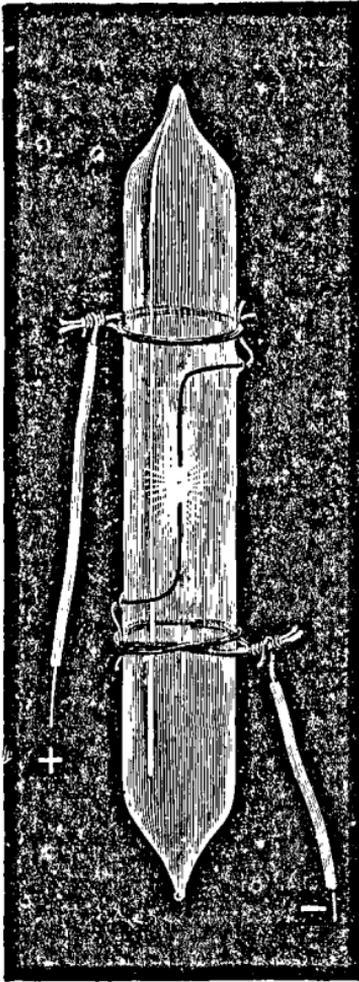
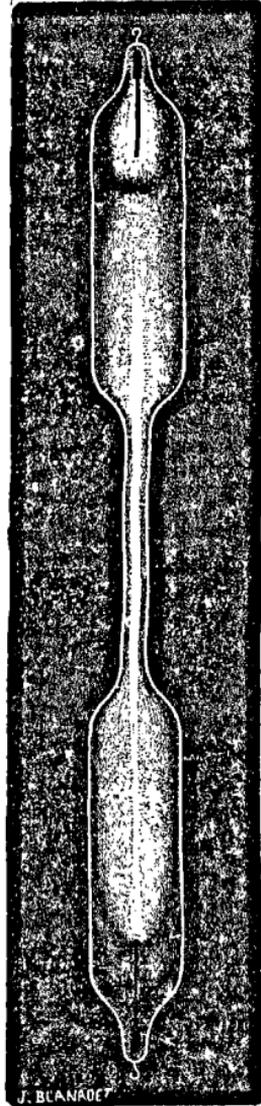


Fig. 9



bobine, parce que les fils de platine rougiraient et on obtiendrait de moins beaux spectres.

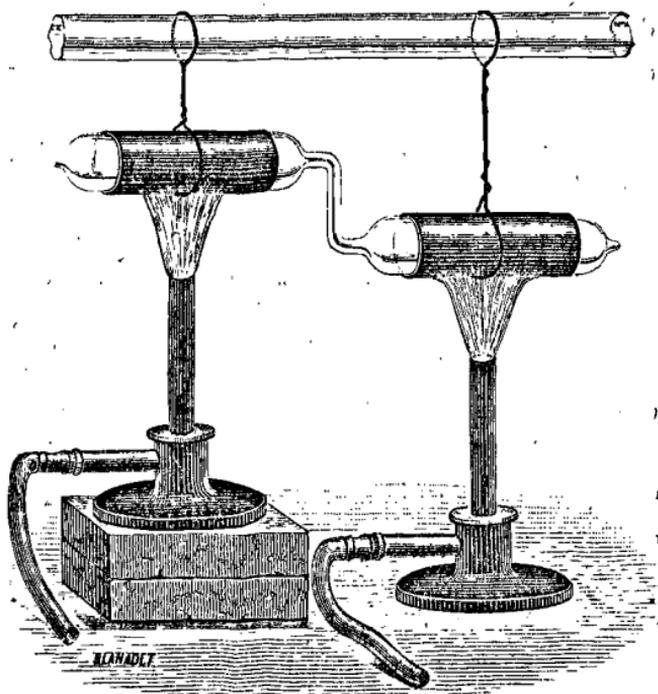
Lorsqu'on veut employer les gaz raréfiés, on se sert de tubes de Plücker : ce sont des tubes de Geissler, présentant au milieu une partie capillaire (*fig. 9*), qui s'illumine vivement sous l'influence de la décharge. La partie intérieure des électrodes est généralement en aluminium, tandis que celle qui traverse le verre est en platine. La forme de ces tubes peut être modifiée à volonté. Ceux qui présentent une partie capillaire très étroite deviennent très lumineux, mais ils s'échauffent beaucoup et peuvent donner ainsi les raies des éléments du verre : sodium, calcium, etc.

On peut obtenir beaucoup de lumière sans employer un tube trop étroit, à condition d'observer « en bout » et non plus latéralement. Cette méthode a été employée par Salet, en 1872, puis par M. Monckhoven et M. Piazzzi Smyth.

Les électrodes apportent toujours des impuretés, surtout après un long fonctionnement ; il peut alors arriver qu'elles laissent dégager des gaz occlus. On peut éviter cet inconvénient en employant des tubes dépourvus d'électrodes et entourés de deux gaines d'étain ou de clinquant, qu'on relie aux deux pôles d'une bobine d'in-

duction. Cette disposition facilite l'examen en bout. Les gaines peuvent servir, en outre, à chauffer le tube, lorsque c'est nécessaire pour

Fig. 10



transformer en vapeur la substance étudiée ; le tube (*fig. 10*) a été ainsi employé par Salet pour examiner le spectre du soufre.

Les tubes de Plücker sont d'un emploi très commode : ils ont permis d'étudier un grand nombre de questions intéressantes et notam-

ment les modifications profondes introduites dans les spectres des corps simples lorsqu'on change suffisamment les conditions de pression ou de tension électrique. D'un autre côté, ils donnent parfois des résultats incertains, parce que, la production du spectre n'exigeant qu'une quantité de matière extrêmement petite, on ne sait pas toujours à quelle substance attribuer les raies observées. Dans le cas d'un mélange gazeux, il peut se faire aussi qu'un seul des éléments volatils donne un spectre et que ce ne soit pas celui qui est le plus abondant dans le mélange. Il peut arriver alors que, si l'on modifie les conditions, toutes les substances renfermées dans le tube concourent à la formation du spectre, ce qui produit des variations sans cause apparente.

Enfin, lorsque les tubes ont servi longtemps, on peut observer des effets dus, non seulement au dégagement de gaz occlus dans les électrodes, mais aussi à des matières adhérentes au verre ou, comme l'a montré Salet en 1876, à des réactions s'effectuant entre les corps en présence sous l'influence de l'électricité.

38. Spectres donnés par les tubes de Plücker. — Les gaz simples donnent, dans les tubes de Plücker, deux sortes de spectres. Avec

une décharge à faible tension, on obtient un spectre *primaire*, formé de bandes; la décharge à haute tension fournit un spectre de lignes ou spectre *secondaire*.

39. Hydrogène.—L'hydrogène produit facilement un spectre formé de quatre raies, dont la netteté et l'éclat vont en diminuant vers le violet. Voici les longueurs d'onde de ces raies (*fig. 11*).

H α	656,18	rouge
H β	486,06	verte
H γ	433,95	bleue
H δ	410,12	violette

Ces raies coïncident avec les quatre raies C, F, G' et h du soleil.

Il y a, en outre, une série de lignes dans la partie ultra-violette, dont M. Huggins a signalé la remarquable coïncidence avec les raies ultra-violettes des étoiles blanches. Elles diminuent d'intensité et



se resserrent de plus en plus à mesure qu'elles deviennent plus réfrangibles (1).

M. Balmér a montré que les longueurs d'onde de ces raies peuvent se calculer par la formule

$$\lambda = 364,5 \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

Raies	Calcul	λ	Étoiles blanches
H $_{\alpha}$ ou C. . .	656,10	654,19	//
H $_{\beta}$ ou F. . .	486,00	486,08	//
H $_{\gamma}$ ou G' . .	433,93	433,95	//
H $_{\delta}$ ou h. . .	410,06	410,10	410,10
H $_{\epsilon}$ ou H . . .	396,90	396,89	396,89
α	388,80	388,78	388,75
β	383,43	383,46	383,40
γ	379,69	379,69	379,50
δ	376,96	376,94	376,75
ϵ	374,91	374,98	374,50
ζ	373,33	373,36	373,00
η	372,09	372,16	371,75
θ	371,10	371,07	370,75
i	370,29	//	369,90

en donnant à m toutes les valeurs comprises entre $m = 3$ (raie C) et $m = 16$ (raie i). C'est le premier exemple connu d'une formule em-

(1) Ces raies sont représentées dans notre volume sur LA SPECTROMÉTRIE.

pirique reliant rigoureusement toutes les raies d'un même corps.

Le tableau de la page précédente montre la concordance de la formule de Balmer avec l'expérience, pour toutes les raies visibles et ultra-violettes de l'hydrogène et avec les raies stellaires correspondantes.

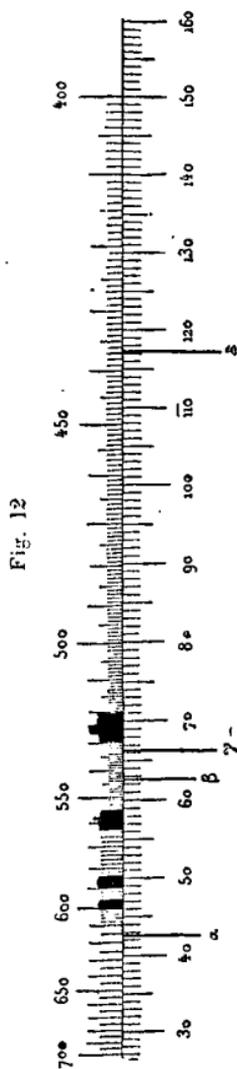
A partir de $H\gamma$, les nombres de la troisième colonne sont empruntés au travail de M. Cornu ; les premiers représentent les moyennes des meilleures déterminations.

40. Iode. — L'iode donne, au contraire, deux spectres distincts. On a, suivant la température, un spectre cannelé correspondant exactement au spectre d'absorption ou bien un spectre de lignes.

Ainsi, quand on vaporise de l'iode dans un courant d'hydrogène et qu'on allume le mélange à l'extrémité d'un tube étroit, on obtient le spectre de bandes. Au contraire, dans le tube de Geissler, où la température est beaucoup plus élevée, on voit apparaître un spectre formé de lignes étroites et brillantes, qui diffère entièrement du spectre de bandes.

41. Oxygène et air. — L'oxygène offre avec l'effluve, dans un tube de Plücker, un spectre formé de quatre raies : M. Schüster nomme ce spectre *composé*, parce qu'il l'attribue à un état

moléculaire plus compliqué que celui de l'oxy



gène ordinaire. En même temps, on obtient aussi au pôle négatif un spectre de bandes, décrit par Wüllner (*fig.* 12). Le spectre de l'oxygène ordinaire, ou spectre *élémentaire*, serait un autre spectre de lignes, qu'on obtient avec l'étincelle condensée, ou simplement avec l'étincelle disruptive, dans un tube excitateur (*fig.* 13).

M. Janssen a étudié récemment la loi suivant laquelle s'exerce le pouvoir absorbant de l'oxygène à l'égard des bandes non résolubles de son spectre : cette loi est celle du carré de la densité, c'est-à-dire que le pouvoir absorbant, relativement à ces bandes, est proportionnel à l'épaisseur de la masse gazeuse et au carré de sa densité.

L'air montre surtout le spectre de l'azote, mais on y reconnaît aussi la présence de l'hydrogène et de la vapeur d'eau. M. Kundt l'a vérifié sur le spectre de l'éclair. L'éclair en zigzag agit comme l'étincelle et donne le spectre de lignes, tandis que l'éclair de chaleur se comporte comme l'effluve et fait apparaître le spectre de bandes.

42. Soufre. — Avec le soufre, on obtient très facilement le spectre de lignes et le spectre de bandes (Plücker et Hittorff). Salet a étudié le spectre du soufre au moyen du tube à gaines (*fig.* 10). « Si l'on chauffe modérément le soufre,

de façon à élever fort peu la pression dans l'appareil, et si l'on se sert de la bobine seule, on voit paraître une lumière bleu tendre, dont le spectre, véritable type des spectres de bandes, se compose de brillantes cannelures généralement doubles, paraissant régulièrement dégradées du côté du rouge, mais dans lesquelles une forte dispersion permet de distinguer une foule de lignes élémentaires, séparées par des intervalles obscurs ».

Voici, d'après le même savant, les longueurs d'onde des bords droits de chacune des bandes ou cannelures :

Faible . . .	638	milieu apparent.
" . . .	632	"
" . . .	626,5	"
" . . .	616,5	"
" . . .	610	cannelure de gauche.
" . . .	603,6	" "
" . . .	596,7	" de droite.
" . . .	590	" de gauche.
" . . .	583,8	" "
" . . .	577,9	" "
" . . .	571,2	" "
" . . .	565,3	" "
" . . .	559,4	" "
" . . .	552,9	bord de droite.
Forté. . . .	547	cannelure de gauche.
"	541,6	" "
"	535,4	bord de droite.
Faible . . .	531	cannelure de gauche.

Forte. . .	524,8	cannelure de gauche.
" . . .	519,2	bord de droite.
" . . .	514,4	cannelure de gauche.
Assez forte.	508,9	" "
Forte. . .	503,7	bord de droite.
" . . .	499	cannelure de gauche.
Faible . . .	493,6	" de droite.
Assez forte.	489,5	maximum de gauche.
Forte. . .	484,2	cannelure de gauche.
Assez forte.	478,7	" de droite.
Faible . . .	474,6	" de gauche.
Assez forte.	470,6	maximum de gauche.
Forte. . .	465,1	cannelure de droite.
Assez forte.	460,7	" de gauche.
Très faible.	456,2	bord de droite.
Assez forte.	452,1	cannelure de droite.
Forte. . .	448	maximum du milieu.
Assez forte.	443,5	bord droit.
" . . .	435,5	cannelure de droite.
" . . .	430	" "
" . . .	417,5	bord droit approxim.
" . . .	414,5	" "
" . . .	405	" "

Les cannelures ne sont pas équidistantes ; les maxima lumineux sont simples, doubles ou triples dans chaque bande, et d'une intensité très inégale ; cependant ils obéissent à une loi très nette.

En effet, ces maxima lumineux peuvent être divisés en plusieurs séries, dans chacune desquelles les distances sont presque égales ; elles vont cependant en croissant légèrement et régu-

lièrement vers le violet. Lorsque la température s'élève assez pour que la tension de la vapeur de soufre devienne sensible, on voit apparaître un beau spectre de lignes, qui a été découvert par Seguin et étudié par Plücker et Hittorff, puis par Salet.

43. Azote. — L'azote paraît présenter deux spectres distincts. Dans un tube de Plücker traversé par l'effluve, il donne un beau spectre formé de deux séries de bandes, l'une dans le rouge et le jaune, l'autre dans le bleu et le violet (*fig.* 14). Ces dernières sont plus développées dans les tubes étroits, où la température est plus élevée. Les *fig.* 15 et 16 montrent, d'après M. Hasselberg, deux bandes de la première série et une de la seconde, vues avec une très forte dispersion.

Lorsqu'on emploie la décharge disruptive ou qu'on se sert d'un tube très étroit ou à pression très faible, on obtient le spectre de lignes (*fig.* 17); on l'observe très facilement dans un tube excitateur (*fig.* 8), en faisant usage de l'étincelle condensée.

Plücker et Hittorff attribuaient les deux spectres à deux états allotropiques de l'azote. Angström et Thalén rapportaient le spectre de bandes à un composé oxygéné. Salet a démontré qu'il n'en

Fig. 14



Fig. 15

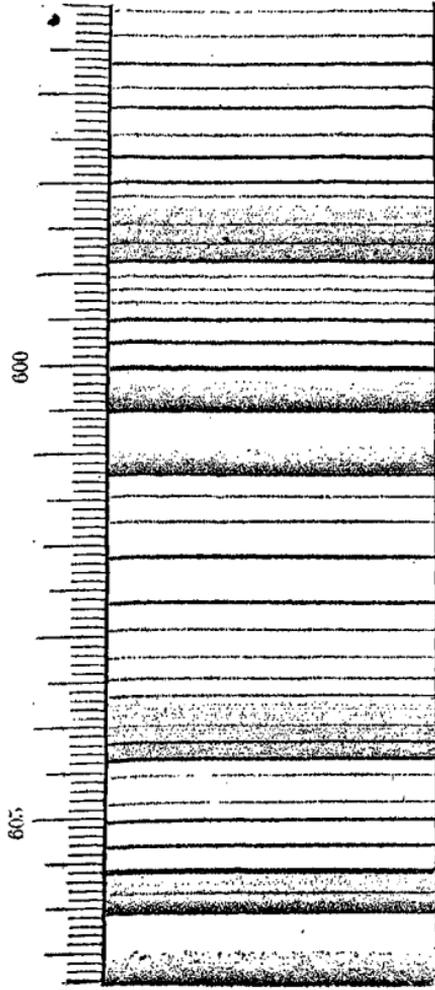
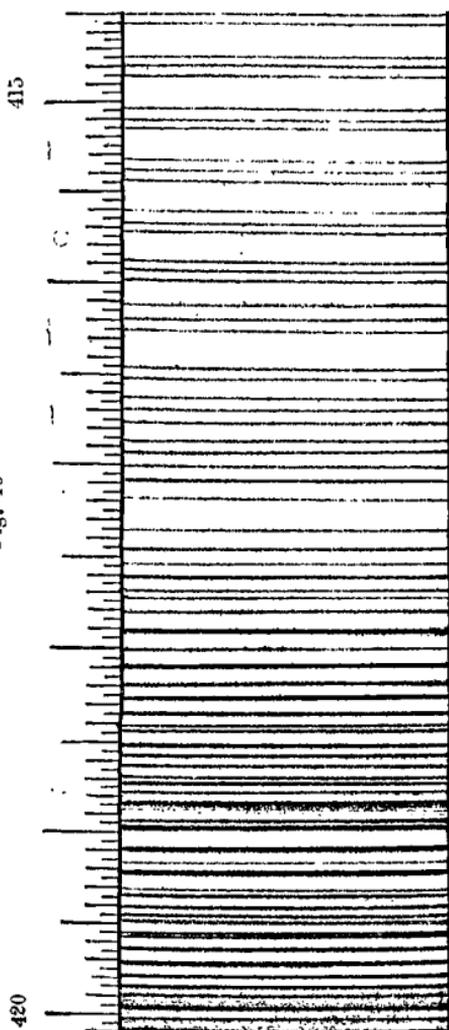
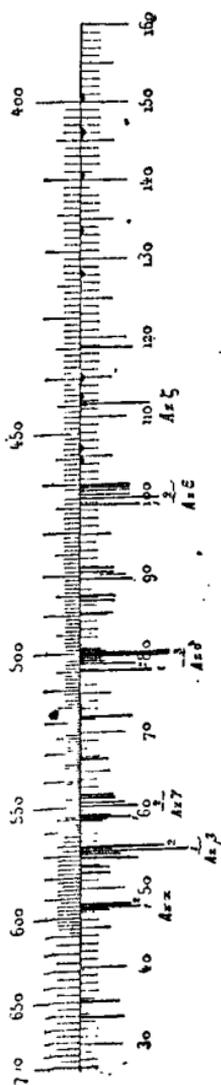


Fig. 16



Bande 5

Fig. 17



est rien ; il regarde les bandes comme le spectre de la molécule, qui est diatomique, et les raies comme le spectre de l'atome. En outre, la lueur bleue, qui entoure l'électrode négative d'un tube de Plücker à azote ou celle d'une bobine d'induction dans l'air, donne un troisième spectre à bandes cannelées, que Salet attribue à un état allotropique, plus condensé et plus actif que l'azote ordinaire.

Wüllner explique, au contraire, les modifications du spectre par les changements de température.

44. Argon. — Si ce n'est pas à l'analyse spectrale elle-même qu'on doit la découverte de l'argon, le nouveau gaz constituant de l'air, elle a cependant rendu les plus grands services dans l'étude de cette nouvelle substance.

M. Crookes, examinant ce gaz avec un très bon spectroscopie, a reconnu qu'il donne, comme l'azote, deux spectres distincts, suivant l'intensité du courant d'induction employé ; mais ces deux spectres sont constitués l'un et l'autre par des raies fines. Les tubes de Plücker ordinaires, avec une partie capillaire au milieu, conviennent bien pour cette étude. Au commencement, les bandes de l'azote se montrent toujours, même avec l'argon qui semble parfaitement pur,

mais elles disparaissent au bout d'un certain temps.

C'est pour la pression de 3 millimètres qu'on obtient le spectre le plus brillant ; dans ce cas, la lumière est rouge. En diminuant la pression et intercalant une bouteille de Leyde dans le circuit, on voit la couleur de la décharge passer à un beau bleu d'acier, et l'on obtient le second spectre.

Le premier se compose de quatre-vingt lignes, le second de cent-dix-neuf ; ils paraissent avoir vingt-six raies communes.

L'analogie que présente l'argon avec les autres gaz simples, par ce fait qu'il peut donner deux spectres distincts, vient à l'appui de l'hypothèse qui le considère lui-même comme un corps simple.

C'est encore par l'analyse spectrale que M. Ramsay a pu déceler la présence de l'argon et de l'hélium dans la *clévite* ou *clévéite*, minéral découvert par Nordenskiöld et formé d'oxyde d'urane et de diverses terres rares, ainsi que dans une météorite de Augusta County, Virginia, U. S. A. ; l'hélium n'avait encore été observé que dans le spectre solaire.

M. Bouchard a trouvé encore les raies caractéristiques de l'argon et de l'hélium dans les

gaz qui se dégagent des eaux minérales de Caunterels.

M. Deslandres a également observé dans le gaz de la clévéite une autre raie, qui se retrouve dans le spectre solaire et qui semble annoncer un nouvel élément commun aux atmosphères du soleil et de la terre.

Enfin, M. Berthelot a étudié le spectre de fluorescence qui s'observe avec l'argon chargé de vapeur de benzine et soumis à l'action modérée de l'effluve, dans certaines conditions qui paraissent correspondre à un état d'équilibre particulier, car la dose de gaz absorbée ne dépasse pas quelques centièmes, même après un temps considérable. On obtient d'abord une teinte violacée, avec une pluie de feu rougeâtre, puis une belle fluorescence verte, visible même en plein jour et à distance. Les raies les plus nettes et les plus caractéristiques comprennent une raie verte, qui est la plus brillante de toutes, une raie jaune, et deux raies violettes moins visibles; la dernière ne se voit bien que dans l'obscurité. Elles répondent aux raies brillantes de l'argon raréfié.

L'apparition de ces raies par fluorescence, dès la pression atmosphérique, semble indiquer l'existence d'une combinaison hydrocar-

bonée de l'argon de l'ordre de l'acide cyanhydrique.

Certaines raies coïncidant avec des raies de la vapeur de mercure raréfié, M. Berthelot conclut qu'il se produit un équilibre complexe, où interviennent à la fois l'argon, le mercure et les éléments de la benzine, ou plutôt un composé condensé qui en dérive.

CHAPITRE V

—

SPECTRES D'ABSORPTION

45. Spectres d'absorption des liquides.

— Pour étudier les spectres d'absorption des liquides, on emploie le plus souvent soit un flacon rectangulaire en cristal taillé, dont on présente à volonté au spectroscopie la plus grande ou la plus petite épaisseur, soit une cuve prismatique, qui permet de faire varier graduellement, et dans des limites assez étendues, l'épaisseur de la couche absorbante. La source peut être la flamme d'un bec papillon, observée suivant sa tranche, ou le capuchon d'une lampe Bourbouze. Certains corps donnent le même spectre, qu'ils soient liquides ou réduits en vapeurs. Ainsi l'oxygène, l'ozone et le peroxyde d'azote liquides donnent les mêmes spectres qu'à l'état gazeux. En visant

une lumière intense à travers un tube d'au moins 2 mètres, plein d'eau filtrée, ou en observant à travers une eau limpide un fond clair illuminé par le soleil, on observe les mêmes bandes qui décèlent la vapeur d'eau dans l'air. La présence de matières étrangères modifie beaucoup le spectre, ainsi que la couleur de l'eau.

46. Spectres des solutions métalliques.

— L'un des plus beaux spectres est celui du permanganate de potassium ; il a été étudié par M. Lecoq de Boisbaudran, qui l'a dessiné pour une concentration de $0^{\text{sr}},1$ par litre et une épaisseur de $9^{\text{mm}},33$ environ. Dans ces conditions, les bandes les plus caractéristiques sont : en première ligne, $\alpha = 546,5$ et $\beta = 524,6$; en seconde ligne, $\gamma = 504,5$ et $\delta = 570,3$. Si la liqueur est beaucoup plus concentrée, les bandes situées dans le vert s'élargissent et se confondent. Si, au contraire, on étend trop la solution, on affaiblit les bandes situées dans le bleu et le violet ; pour ces dernières, il convient de dissoudre 20 à 40 centigrammes de sel par litre en observant sous l'épaisseur indiquée plus haut.

Les sels d'erbium, de didyme, d'uranium, etc., fournissent aussi des spectres d'absorption ca-

ractéristiques. L'étude attentive des spectres, tant d'émission que d'absorption, a permis à l'analyse chimique de séparer un grand nombre de métaux voisins, confondus autrefois sous les noms de didyme et d'yttrium. D'après M. Didier, ces métaux peuvent être classés de la manière suivante :

<i>Famille du cérium</i>	}	Cérium (Ce).	
		Lanthane (La).	
		Didyme (Dy) dé-	} Néodyme (Nd) } [A]
		doublé en . .	
		Samarium (Sm). [A] (Y β de M. Marignac).	
Décipium (Probablement Y α de M. Marignac).			
<i>Famille de l'yttria</i>	}	Mosandrum ou Terbium nouv. (Tb).	
		Yttrium (Y).	
		Erbium nouveau (Er)	[A][E]
		Holmium (de Clève) α de Soret .	[A]
		Thulium (de Clève)	[A][E]
		Ytterbium (Yb) (découvert par M. Marignac) Scandium (de Nilson).	

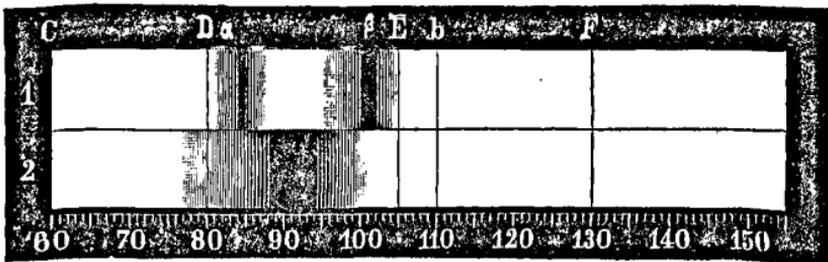
Les lettres [A] et [E] indiquent les métaux qui possèdent un spectre caractéristique d'absorption ou d'émission. Les autres ne présentent rien de particulier au point de vue spectral. Il convient d'ajouter aux métaux précédents le dysprosium, signalé par M. Lecoq de Boisbaudran, et dont la place est encore mal déterminée.

47. Spectres des matières colorantes. — Beaucoup de matières colorantes fournissent des spectres caractéristiques. Ainsi, les matières colorantes du goudron de houille peuvent être décelées par leur spectre lorsqu'elles sont employées à la falsification du vin. Un grand nombre de ces spectres ont été dessinés par Vogel. La chlorophylle présente aussi des bandes caractéristiques, qui ont été étudiées par MM. Stokes, Chautard, Hagenbach. Ce dernier a observé sept bandes très nettes sur les dissolutions alcooliques ou étherées, notamment une bande commençant à la raie B, une seconde entre C et D, une troisième un peu au-delà de D, une quatrième dans le vert, immédiatement avant E.

48. Spectre du sang. — Parmi les spectres des matières colorantes, un des plus intéressants est celui du sang provenant des artères, ou des capillaires; ce spectre est dû à l'oxyhémoglobine. Si l'on examine le sang lui-même ou une solution concentrée d'oxyhémoglobine, « il est facile de constater que tous les rayons colorés sont absorbés, à l'exception des radiations rouges et rouge orangé; si l'on dilue cette solution en ajoutant de l'eau, on voit peu à peu réapparaître le bleu; entre le rouge et le vert existe

alors une large bande; en ajoutant de l'eau, cette bande se divise en deux autres (*fig. 18*), qui sont situées entre le jaune et le vert cyané et séparées par un espace jaune vert: la première bande, située à droite de la raie D, est la

Fig. 18



bande α ; celle qui est située près de la raie E est la bande β ⁽¹⁾. Ces caractères décèlent nettement la présence du sang et sont employés pour cet usage dans les recherches légales; ils permettent même, comme nous l'indiquerons plus loin, de déterminer la proportion d'oxyhémoglobine contenue dans une solution.

En ajoutant quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, on réduit l'hémoglobine et les deux bandes 1 se fondent en une bande unique 2, beaucoup plus large (bande de Stokes), qui

(1) Dr HÉNOQUE. — *Spectroscopie du sang*. Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire de M. Léauté; Masson et Gauthier-Villars, éditeurs.

occupe tout l'intervalle compris entre les deux premières.

Les deux bandes caractéristiques de l'oxyhémoglobine peuvent être observées même avec des solutions très étendues, pourvu qu'on donne à la couche liquide une épaisseur suffisante. Ainsi, elles peuvent être obtenues, comme l'a montré Hoppe Seyler, avec une dissolution contenant $\frac{1}{100}$ de milligramme pour 1 centimètre cube d'eau, soit par conséquent $\frac{1}{100\ 000}$. Le docteur Hénocque a constaté qu'on peut produire ces deux bandes en plaçant une simple couche de cristaux d'oxyhémoglobine entre deux lames de verre ou en introduisant dans le microspectroscope une couche de 3 à 4 globules rouges superposés, ou encore en observant, suivant leur tranche, les globules disposés en pile; on peut ainsi reconnaître des différences de 6 millièmes de milligramme d'oxyhémoglobine.

Outre ces deux bandes bien connues, M. d'Arsonval a signalé, en 1889, l'existence d'une troisième bande, s'étendant de $b = 430$ jusqu'à 390, dans la partie ultra-violette. Cette bande ne peut être observée facilement que par les procédés photographiques.

On peut même obtenir le spectre de l'oxyhémoglobine sur les tissus vivants. Hoppe Sey-

ler l'a reconnu le premier en examinant par transparence l'oreille de l'homme ou la lumière diffuse transmise par la paume de la main. Un spectroscope ordinaire à vision directe suffit parfaitement. Le docteur Hénocque recommande le procédé suivant : « La main gauche est en pronation, formant un angle de 45° avec la face postérieure de l'avant-bras, et elle reçoit directement la lumière ; on place alors sur la face palmaire des doigts une carte de visite blanche ou un morceau de carton blanc ; en fléchissant très légèrement les doigts, cette carte se trouve maintenue naturellement entre le grand pli palmaire et les doigts. On examine alors avec le spectroscope la carte blanche et l'on doit voir le spectre solaire et les raies de Fraunhofer (si l'instrument est bien au point de vision distincte). Cette constatation faite, on examine le creux palmaire immédiatement au-dessous de la carte, et alors la bande de l'oxyhémoglobine apparaît. Par des mouvements alternatifs d'avant en arrière et *vice versa* du spectroscope, l'on voit successivement le spectre solaire et le spectre cutané avec la bande d'oxyhémoglobine.

« Lorsqu'on a bien vu cette bande, il devient alors très facile de la retrouver à la surface unguéale du pouce, à condition qu'on mettra

entre la pulpe du pouce et l'index une carte blanche, et aussi qu'on fléchira bien la phalange, de façon qu'elle reçoive la lumière perpendiculairement à la surface unguéale. De plus, le spectroscopie doit être incliné à 45° sur cette face ».

Lorsqu'on traite l'hémoglobine par un acide ou un alcali, elle se dédouble en une matière albuminoïde, appelée *globuline*, et une matière colorante, nommée *hématine*. Cette dernière, en solution acide, fournit une seule bande noire, à la limite du rouge et de l'orangé, tout près et un peu au-delà de la raie C. Avec une solution alcaline, cette bande se trouve plus près de la raie D et couvre presque tout l'orangé. C'est grâce à cette absorption que l'hématine paraît verte, lorsqu'on l'examine par transmission.

Les caractères spectroscopiques de l'hémoglobine sont assez nets pour qu'on n'ait pas à craindre de confondre le sang avec d'autres matières colorantes, telles que le vin rouge, les couleurs d'aniline, les acétate, hyposulfite, méconate et sulfocyanure ferriques, le suc de cerises, les infusions de rose trémière, de garance, de myrtille, de bois de Brésil ; la cochenille, en solution ammoniacale, donne bien deux bandes analogues à celles de l'hémoglo-

bine, mais elles n'occupent pas absolument les mêmes positions et le sulfure d'ammonium ne fait pas apparaître la bande de Stokes.

49. Spectres des solides. — Les verres colorés absorbent certaines radiations, ce qui permet souvent de les utiliser pour obtenir des rayons d'une couleur déterminée. Le verre rouge, à l'oxyde cuivreux, donne une lumière presque monochromatique, voisine de C. On peut obtenir moins facilement de bons verres violets ou verts. Brewster employait des lames de gélatine colorée.

L'absorption peut encore être étudiée en faisant réfléchir la lumière à la surface des corps opaques ; le spectre ainsi obtenu se compose des radiations non absorbées. Ainsi, l'on peut étudier la couleur d'un papier peint en projetant un spectre à la fois sur ce papier et sur du papier blanc.

50. Spectres des gaz et des vapeurs. — Ce sont les gaz et les vapeurs qui fournissent les résultats les plus intéressants. Dès 1832, Brewster, ayant interposé, sur le trajet de la lumière d'une lampe, un ballon de verre rempli de vapeurs nitreuses, vit apparaître dans le spectre de la lampe, surtout dans le bleu et le violet, un grand nombre de fines raies noires,

semblables à celles observées par Fraunhofer dans le spectre solaire ; il a évalué leur nombre à plus de 2 000. Toutes les vapeurs colorées se comportent d'une façon analogue et donnent des raies plus ou moins nombreuses ; la vapeur d'eau elle-même, quoique transparente et incolore, produit de nombreuses raies dans le rouge et l'orangé.

La vapeur d'iode fournit un spectre d'absorption extrêmement remarquable, qui se compose de nombreuses bandes, régulièrement dégradées du côté du rouge et terminées par un bord net du côté du violet. Avec la vapeur à 100°, M. Morghen a compté 96 bandes, commençant un peu au-delà de la raie B ($\lambda = 679,94$) et cessant brusquement à peu près à égale distance des raies *b* et *c* ($\lambda = 503,86$) ; elles vont en se resserrant et en augmentant d'intensité depuis la première limite jusqu'à la seconde. La disposition de ces bandes d'absorption rappelle celle des bandes lumineuses du soufre ; on peut les représenter par des courbes analogues.

La vapeur de brome donne un spectre du même genre.

Celui du chlore, découvert par M. Morren, est beaucoup moins net ; il s'étend entre les raies *c* et *F*.

La vapeur d'oxychlorure de chrome donne encore un spectre intéressant.

M. W. A. Miller a montré que le nombre et l'intensité des lignes noires augmentent avec l'épaisseur et la densité de la couche gazeuse.

L'oxygène et l'ozone donnent également un spectre caractéristique. Celui de l'oxygène ne s'observe que sous des pressions ou des épaisseurs considérables. M. Janssen a obtenu deux spectres, l'un formé de raies fines, l'autre de bandes estompées, difficilement résolubles.

Le spectre de l'ozone a été étudié par MM. Hautefeuille et Chappuis, à l'aide d'un tube de 4^m,50 de longueur, rempli d'oxygène ozonisé. Ils ont observé ainsi des bandes comprises entre les limites suivantes :

De	628,5	à	''
	609,5	à	593,5
	577,0	à	560,0
	547,0	à	544,5
	535,0	à	527,0
	508,5	à	502,0
	492,5	à	491,0
	484,5	à	479,0
	470,0	à	468,5
	464,5	à	460,0
	440,0	à	''

En cherchant à ozoniser un mélange d'azote et d'oxygène, MM. Hautefeuille et Chappuis ont

obtenu de nouvelles bandes, qui ont permis de caractériser l'anhydride perazotique : ces bandes correspondent aux longueurs d'onde suivantes :

De	668,0	à	665,0
	639,0	à	//
	632,0	à	628,0
	628,0	à	625,0
	617,0	à	//
	606,0	à	//
	598,0	à	//
	588,5	à	590,0

Les vapeurs métalliques présentent aussi des spectres d'absorption remarquables. MM. Roscoë et Schüster ont vaporisé du potassium bien sec dans des tubes remplis d'hydrogène, qu'ils chauffent progressivement ; le tube est interposé sur le trajet de la lumière oxhydrique. La vapeur de ce métal, qui est verte, donne un spectre compliqué, formé de bandes analogues à celles de l'iode. La vapeur de sodium, qui semble à peu près incolore en couches minces, présente cependant un spectre d'absorption, formé de plusieurs bandes dans le rouge et le bleu, et d'une bande dans le vert et le jaune, qui comprend la raie D.

MM. Lockyer et Chaudler Roberts ont étudié les spectres d'absorption d'un grand nombre de vapeurs métalliques, au moyen d'un dispositif

analogue à celui que nous avons décrit plus haut (p. 34). Dans un bloc de chaux est creusé un tube en U, dont l'une des branches s'ouvre dans un tube horizontal que ferment aux deux bouts des lames de verre. Le métal est placé dans la courbure du tube en U et chauffé par la flamme d'un chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, qui pénètre dans la seconde branche de ce tube. Un fourneau au charbon chauffe tout l'appareil. Le tube fermé par des plaques de verre est interposé entre une lampe électrique et le spectroscope. Les expériences ont porté sur l'argent, l'or, le cuivre, le plomb, le bismuth, l'antimoine, le thallium, le cadmium, le zinc, l'aluminium, le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, le chrome, l'étain, le silicium.

51. Proportionnalité des pouvoirs émissifs et absorbants. — Euler affirma le premier « qu'un corps absorbe la série des oscillations qu'il peut lui-même produire » ; mais l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants ne fut pas aussi facile à établir pour la lumière que pour la chaleur.

Foucault ayant cru remarquer, en 1849, qu'une raie très brillante de l'arc voltaïque occupait la même position que la raie sombre D

du spectre solaire, compara les deux spectres de l'arc et du soleil et vérifia l'identité de position des deux raies ; il vit aussi que la raie D devient beaucoup plus sombre lorsque les rayons ont traversé l'arc électrique. D'autres observateurs aperçurent aussi de nouvelles coïncidences et d'autres renversements sans trouver l'explication de ces phénomènes.

Stokes, en 1860, comparait un système de vibrations lumineuses qui rencontre un gaz avec un système de vibrations sonores qui rencontrerait un certain nombre de cordes tendues. Seules, les cordes qui peuvent rendre l'un des sons du système se mettent en mouvement, et absorbent une partie de la force vive des vibrations incidentes synchrones, pour la répandre ensuite dans toutes les directions ; les vibrations qui ne correspondent à aucune des cordes passent sans être affaiblies. Un effet analogue se produit dans le gaz. Il absorbe seulement les lumières simples qu'il est capable d'émettre et les répand ensuite dans tous les sens, tandis qu'il laisse passer les autres.

C'est Kirchhoff qui a donné, à la même époque, l'explication théorique du renversement des raies, en s'appuyant sur la relation qui existe entre les pouvoirs émissif et absorbant. Les in-

dications de Kirchhoff ont été depuis développées par M. Duhem.

52. Spectres des gaz incolores. — Supposons que la source soit un corps parfaitement noir, analogue au noir de fumée, et considérons un tube cylindrique, normal à la surface de cette source et de section égale à l'unité, qui traverse une masse de gaz d'une certaine épaisseur. Soient T et T' , les températures du gaz et de la source; a et e , les pouvoirs absorbant et émissif du gaz pour la radiation correspondant à la température T ; ε et ε' , les pouvoirs émissifs du noir pour les températures T et T' .

D'après le principe de la proportionnalité, on a, pour la température T , en tenant compte de ce que le pouvoir absorbant du noir est égal à l'unité :

$$(1) \quad \frac{e}{a} = \varepsilon.$$

Pendant l'unité de temps, la source lance dans le tube une quantité

$$Q = \varepsilon'$$

d'une radiation déterminée; si la couche gazeuse était supprimée, cette quantité tout entière arriverait à l'observateur.

Mais le gaz laisse passer seulement une cer-

taine proportion de cette radiation, soit $\varepsilon't$, t étant son pouvoir diathermane. Si nous supposons d'abord que ce gaz soit incolore, c'est-à-dire qu'il ne réfléchisse ni ne diffuse aucune radiation, son pouvoir absorbant est

$$a = 1 - t,$$

et l'on a, d'après (1),

$$\frac{e}{1 - t} = \varepsilon.$$

Ce gaz, à la température T , émet e ou

$$\varepsilon (1 - t).$$

L'observateur reçoit donc, du gaz et de la source, une quantité

$$Q' = \varepsilon (1 - t) + \varepsilon't,$$

et l'influence du gaz est représentée par la différence

$$Q - Q' = (\varepsilon' - \varepsilon) (1 - t).$$

Deux cas peuvent se présenter :

1° Le gaz n'émet pas la radiation considérée à la température T ; alors

$$e = 0 \quad . \quad t = 1$$

Donc

$$Q = Q'.$$

L'observateur voit cette radiation avec la même intensité que si le gaz n'existait pas.

2° Le gaz émet cette radiation : $(1 - t)$ étant positif, $Q - Q'$ a le signe de $\varepsilon' - \varepsilon$. Comme le pouvoir émissif du noir de fumée pour une certaine radiation augmente avec la température, on voit que $Q - Q'$ a le signe de $T' - T$. Si le gaz est plus chaud que la source, ses lignes apparaissent brillantes sur le spectre de celle-ci ; dans le cas contraire, elles se détachent en noir (renversement des raies).

53. Spectres des gaz colorés. — Un gaz coloré diffuse certaines radiations ; si la radiation considérée n'est pas au nombre de celles-ci, il agit sur elle comme un gaz incolore. Supposons, au contraire, qu'il ait pour cette radiation un pouvoir diffusif d :

$$a = 1 - t - d.$$

On obtiendrait, en appliquant la méthode précédente

$$Q' = \varepsilon (1 - t - d) + \varepsilon' t$$

et

$$Q - Q' = (\varepsilon' - \varepsilon) (1 - t) + \varepsilon d.$$

{ La diminution d'intensité est plus grande qu'avec un gaz ne diffusant pas la radiation. On

peut donc obtenir des lignes sombres correspondant non aux radiations émises par le gaz, mais aux radiations diffusées.

54. Cas d'une source quelconque. — Nous avons supposé jusqu'ici la source douée des propriétés du noir de fumée; s'il n'en est pas ainsi, il n'y a qu'à remplacer ϵ' par le pouvoir émissif de la source, soit E' ; on a donc, pour les gaz incolores,

$$Q - Q' = (E' - \epsilon) (1 - t),$$

et, pour les gaz colorés,

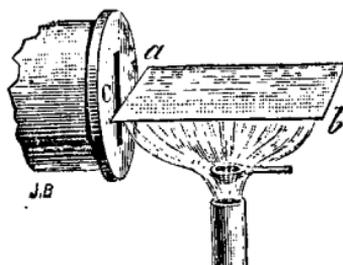
$$Q - Q' = (E' - \epsilon) (1 - t) + \epsilon d.$$

Comme E' est inférieur à ϵ' , on voit que, dans les deux cas, la différence $Q - Q'$ est diminuée; il faudra donc augmenter la différence $T' - T$ pour obtenir le renversement de la raie.

55. Renversement des raies. — Nous avons dit que Foucault obtint, le premier, le renversement de la raie du sodium. Bunsen montrait ce résultat en plaçant l'une devant l'autre deux flammes d'alcool salé: la plus petite paraît sombre et fumeuse, surtout sur les bords. M. Frankland dispose la lampe électrique de manière à obtenir la raie brillante du sodium, à l'aide d'un charbon imprégné de sel

marin ; puis on installe, devant la fente de la lanterne, un bec de Bunsen dont on limite la flamme en plaçant, à la hauteur du milieu de la fente, une lame de platine ou de tôle (*fig. 19*).

Fig. 19



Dès qu'on porte dans la flamme du bec de Bunsen une cuiller de platine chargée de sel marin, on voit la moitié inférieure de la raie devenir plus sombre que le fond, tandis que

Fig. 20



la moitié supérieure reste plus brillante (*fig. 20*). On peut se servir aussi de la lumière oxhydrique et d'une lampe à alcool salé, ou volatiliser.

un morceau de sodium dans un petit tube privé d'air.

56. Raies spontanément renversables.

— Si l'on place un morceau de sodium sur le charbon inférieur de la lampe, les vapeurs se dégagent en abondance et entourent la partie centrale de l'arc, de sorte qu'on voit d'abord la raie sombre; quand ces vapeurs se dissipent, la raie devient brillante. On a ainsi le renversement spontané, signalé par Fizeau.

« Une vapeur incandescente, sous faible densité et à basse température, émet une certaine radiation qui correspond, dans l'observation spectrale, à une certaine raie brillante, mais très fine; si l'on augmente progressivement la température et la densité de la vapeur, la raie croît en intensité et en largeur et devient une véritable bande lumineuse à bords estompés; bientôt on voit, sur cette bande, naître une ligne sombre à la place de la raie fine primitive; finalement, la bande lumineuse s'étale d'une manière en quelque sorte indéfinie, offrant toujours la ligne sombre, qui s'élargit aussi d'une manière à peu près proportionnelle. Sur le fond lumineux produit par l'épanouissement de la bande, les raies brillantes non renversables s'évanouissent complètement (Cornu) ».

Toutes les raies ne sont pas spontanément renversables; celles qui jouissent de cette propriété présentent, d'après M. Cornu, une distribution régulière: «elles vont en se resserrant vers le côté le plus réfrangible et en diminuant d'intensité. Ce caractère est d'autant plus frappant que le nombre des raies renversées est plus considérable et que le champ sur lequel elles se détachent est plus uniforme; il semble qu'avec l'élévation de température le spectre tende vers un aspect limite, celui d'un fond brillant continu, dépouillé de toute raie autre que celles de la série régulière des raies spontanément renversées». D'après le même savant, les raies spontanément renversables des métaux seraient les raies longues observées par M. Lockyer dans les spectres formés à l'aide de l'arc électrique; en outre, elles présenteraient des analogies remarquables de répartition et d'intensité avec les raies de l'hydrogène. Nous revenons ailleurs sur ce dernier résultat ⁽¹⁾.

(1) Voy. LA SPECTROMÉTRIE.

CHAPITRE VI

SPECTROSCOPIE CÉLESTE

60. Raies du spectre solaire. — Fraunhofer, ayant observé les raies du spectre solaire, mesura avec soin leurs indices de réfraction et s'assura qu'elles occupent exactement les mêmes positions dans le spectre de toute lumière émanée du soleil, même indirectement, comme la lumière de la lune, du ciel bleu, des nuées, de la planète Vénus. Ayant remarqué, d'autre part, que le spectre des étoiles fixes contient des raies différentes de celles du soleil, il en conclut que celles-ci n'étaient pas dues à notre atmosphère, mais provenaient de l'astre lui-même.

Fraunhofer a désigné par $A_1 B_1 C_1 \dots H_1$ les principales raies qu'il avait découvertes dans le spectre solaire ; depuis cette époque, on a indi-

qué par des petites lettres un certain nombre d'autres groupes importants ; quelques observateurs ont fait aussi usage des lettres grecques.

Kirchhoff démontra le premier, en s'appuyant sur la proportionnalité des pouvoirs émissifs et absorbants, que ces raies sont dues à une absorption. Les rayons émis par la masse centrale du soleil, ou photosphère, traversent en effet l'atmosphère moins chaude, ou chromosphère, qui entoure cet astre. Les vapeurs qui forment cette atmosphère absorbent les radiations qu'elles sont capables d'émettre et produisent les raies obscures que nous apercevons. L'examen de ces raies peut donc nous faire connaître la composition qualitative de l'atmosphère solaire.

Pour établir ces résultats, Kirchhoff compara les spectres des métaux avec ceux de l'astre, au moyen de son spectroscopie à quatre prismes et du prisme à réflexion totale. Il traça ainsi, avec l'aide d'Hoffmann, un dessin de plus d'un mètre de longueur, établissant la concordance exacte d'un certain nombre de raies solaires avec les raies du fer, du calcium, du magnésium et les raies les plus brillantes du baryum, du zinc et du cuivre.

Angström et Thalén dressèrent ensuite, avec

le spectromètre décrit ailleurs ⁽¹⁾, un magnifique dessin du spectre solaire normal ⁽²⁾, sur lequel une différence de longueur d'onde de 1 milliènième de millimètre est représentée par une distance d'un centimètre.

Ces observations établissent la concordance pour les raies suivantes :

Métaux	Nombre de raies	Métaux	Nombre de raies
Fer	450	Baryum	11
Titane	118	Sodium	9
Calcium	57	Cuivre	7
Manganèse	57	Magnésium	4
Nickel	33	Hydrogène	4
Cobalt	19	Zinc	2
Chrome	18	Aluminium	2

Ces chiffres, qui se rapportent seulement à la partie visible du spectre, établissent, d'une manière indiscutable, la présence dans l'atmosphère solaire des métaux contenus dans la liste précédente. L'analyse spectrale a donc ouvert à la science un champ d'exploration tout à fait

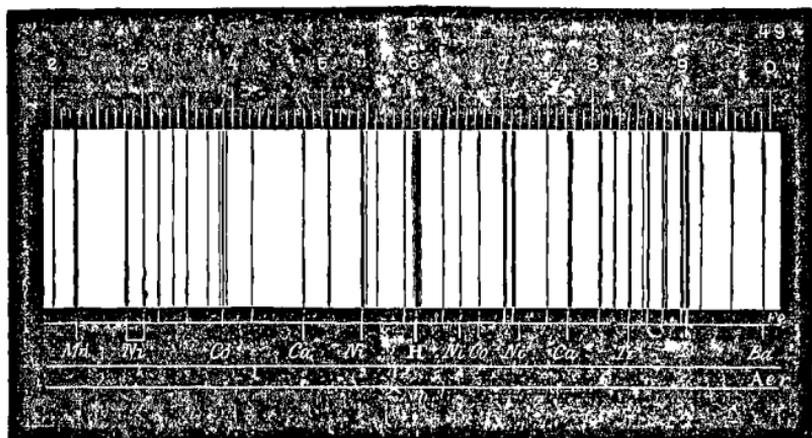
(1) Voy. LA SPECTROMÉTRIE.

(2) Ce dessin est reproduit dans le *Traité élémentaire d'analyse spectrale*, de SALET.

nouveau, en nous fournissant des données inattendues sur la constitution des astres, dont nous sommes séparés par des distances infranchissables.

La *fig. 21* montre la partie du spectre normal d'Angström qui entoure la raie F ; elle indique

Fig. 21



la concordance d'un certain nombre de raies avec des raies métalliques.

La découverte de Kirchhoff a encore reçu une intéressante vérification lors de l'éclipse totale de 1870 ; M. Young a pu, au moment où le soleil allait sortir de l'ombre, observer pendant quelques instants de nombreuses raies brillantes, qui disparurent presque aussitôt, pour faire

Fig. 22

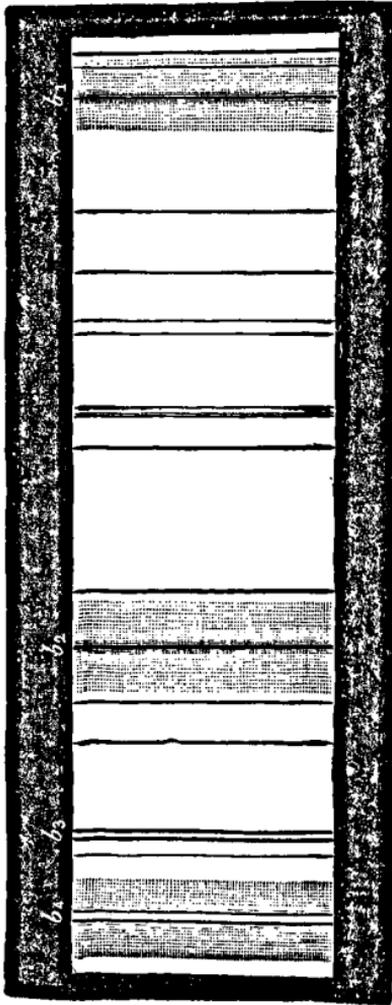


Fig. 23



place au spectre ordinaire de l'astre, avec ses raies sombres bien connues.

Depuis le travail d'Angström, les progrès accomplis dans la construction des spectroscopes ont permis d'obtenir une dispersion considérable ; parmi les travaux qui ont été faits depuis cette époque sur les raies du spectre solaire, il convient de citer ceux de M. Lockyer, de Thollon et de M. Fiévez, et les magnifiques photographies obtenues par M. Rowland.

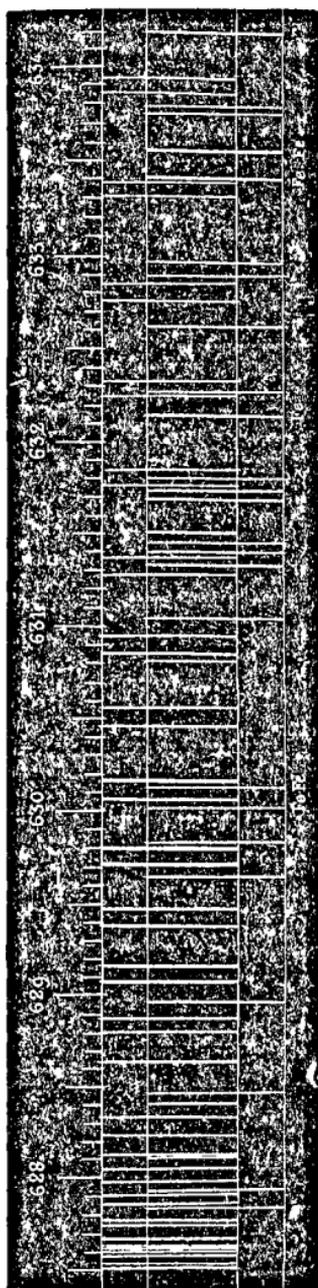
Nous représentons le groupe *b*, d'après Thollon (*fig.* 22), et la partie qui entoure la raie F, d'après M. Fiévez (*fig.* 23) ; on peut comparer cette dernière figure avec celle d'Angström.

Signalons enfin les recherches effectuées par M. Janssen à Meudon, en Algérie et au sommet du Mont-Blanc, et qui ont montré l'absence de l'oxygène dans l'atmosphère solaire, où l'hydrogène se trouve en si grande abondance.

58. Raies telluriques. — Il y a cependant, dans le spectre solaire, des raies dues à l'action absorbante de notre atmosphère.

Brewster a remarqué le premier que certaines bandes sombres, très apparentes dans le spectre du soleil couchant, disparaissent vers midi. M. Janssen a résolu les plus importantes de ces bandes et a montré qu'elles sont dues à la vapeur d'eau de notre atmosphère.

Fig. 21



Angström a vérifié cette explication en constatant que la bande *a*, les raies voisines de C et de D et notamment la bande de la pluie (δ de Brewster) ne se voient plus par une température de -27° . Quelque temps après, M. Janssen a reproduit ces bandes artificiellement, à l'usine à gaz de la Vilette, en faisant passer la lumière dans un tube de 37 mètres de longueur, rempli de vapeur d'eau surchauffée. M. Cornu a montré qu'on peut mesurer avec une certaine précision la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air, en comparant l'intensité des raies obscures de la vapeur d'eau avec celle des raies métalliques les plus voisines.

Enfin, un certain nombre de raies telluriques ne semblent pas dues à la vapeur d'eau. Ainsi, Angström avait déjà remarqué que les groupes A et B (Fraunhofer) et α (Angström) persistent par les plus grands froids. M. Egoroff attribue les deux premiers groupes à l'oxygène et Thollon est arrivé à la même conclusion pour le troisième.

Ces résultats ont été vérifiés par MM. Janssen, Liveing et Dewar, Olszewski. M. Chappuis, puis M. Hartley ont également trouvé dans le spectre du soleil vu à l'horizon les principales bandes de l'ozone.

D'après M. Cornu, chacun de ces trois groupes renferme trois espèces de raies dues : 1° au soleil, surtout dans α ; 2° à la vapeur d'eau ; 3° à un gaz permanent, probablement unique, car ces dernières raies sont, dans les trois groupes, réunies en doublets, disposés sensiblement suivant la même loi.

La *fig. 24* montre l'aspect du groupe α , d'après M. Cornu ; le dessin est divisé en trois parties : au milieu se trouvent toutes les raies qu'on observe lorsque le soleil est près de l'horizon ; les raies d'origine solaire sont prolongées vers le bas et celles qui proviennent de l'atmosphère sèche vers le haut ; les raies de la vapeur

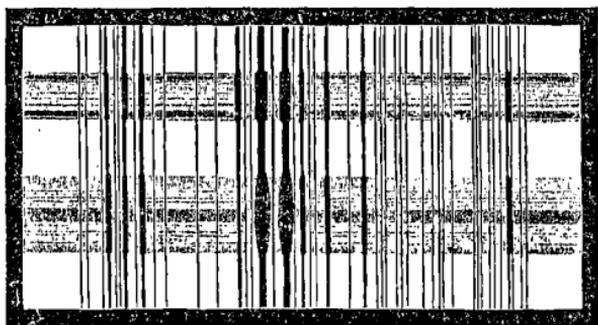
d'eau n'ont été tracées que sur la partie médiane.

Pour terminer ces indications relatives aux raies du spectre solaire, nous donnons un tableau qui résume les résultats relatifs aux principales raies :

Région du spectre	Raies	Longueurs d'onde	Origine	
Rouge extrême	A {	A ₀	762,02	Tellurique (O)
		<i>a</i>	759,81	
Rouge	B {	B ₀	718,45	Tellurique (H ² O)
			688,28	
.	C {		686,87	Tellurique (O)
			656,18	
Orangé	α ₀		628,66	Tellurique (O)
			627,69	
Jaune	D {	D ₁	589,50	Na
		D ₂	589,20	Ni
.	E {		588,90	Na
			526,95	Fe et Ca
Vert	b ₁		526,85	Fe
		b ₂	518,30	Mg
.	b ₃		517,20	Mg
		b ₄	516,86	Ni et Fe
Bleu	F		516,67	Mg et Fe
Indigo	G'		486,06	H
Violet	G {		433,95	H
		<i>h</i>	430,72	Fe
Ultra-violet	H {	H ₁	410,12	H
		H ₂ ou K	396,80	Ca
			393,30	Ca

59. Constitution du soleil. — L'analyse spectrale, jointe aux observations astronomiques, nous révèle d'une manière à peu près complète la constitution des couches extérieures du soleil. Les travaux cités plus haut ont montré l'existence dans la chromosphère des vapeurs de nombreux métaux ; cette atmosphère est assez fluide pour présenter fréquemment des déchi-

Fig. 25



tures ou *taches*, qui changent rapidement de forme et disparaissent ensuite. L'examen spectroscopique montre que le spectre des taches est de même nature que celui des parties brillantes, mais moins intense ; en outre, les raies sombres s'y élargissent d'une façon continue depuis le bord jusqu'au centre du noyau ; certaines raies métalliques conservent des bords nettement tranchés ; celles du sodium (D_1 et D_2) deviennent

diffuses et nébuleuses. La *fig.* 25 montre cet aspect : elle représente l'image obtenue lorsque la fente du spectroscopie traverse deux taches. Les taches sont donc formées par des masses transparentes, mais douées d'un grand pouvoir absorbant, de vapeurs métalliques qui, grâce à leur densité considérable, occupent les parties les plus basses des inégalités de la surface lumineuse, et remplissent les vides et les interstices que laissent quelquefois entre elles les masses brillantes qui nous éclairent.

La portion de l'atmosphère solaire qui contient des vapeurs métalliques est peu épaisse ; la partie extérieure est uniquement formée d'hydrogène.

La *couronne*, sorte d'expansion lumineuse qu'on observe autour du soleil pendant les éclipses totales, et dont les limites extérieures sont irrégulières et mal définies, paraît composée surtout d'hydrogène, d'un corps nommé *hélium*, qui donne une raie jaune D_3 , voisine de celles du sodium, et d'un autre corps inconnu, donnant une raie verte de longueur d'onde 531,59.

Enfin, les protubérances, qui s'élancent autour de l'astre comme d'énormes flammes, sont formées d'hydrogène. M. Janssen, à Guntoor (Inde),

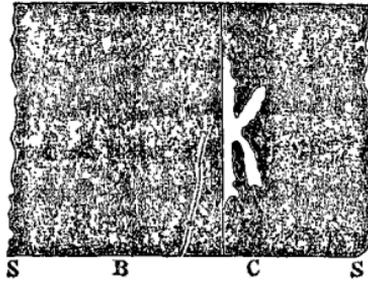
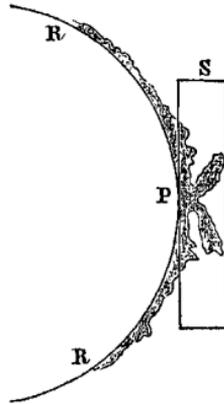
et M. Lockyer, à Londres, ont montré qu'on peut observer ces protubérances en tout temps à l'aide du spectroscopie. La raie C paraît brillante sur toute la hauteur de la fente qui correspond à la protubérance ; on peut donc étudier la forme de celle-ci en déplaçant la fente progressivement.

Cette méthode d'observation est pénible et demande une grande attention.

Si, au contraire, on ouvre largement la fente du spectroscopie, en observant toujours tangentiellement au bord du disque, les raies fines disparaissent complètement, la raie C s'élargit et cesse d'être nette-

ment terminée sur les bords, mais on voit en même temps le contour de la protubérance se

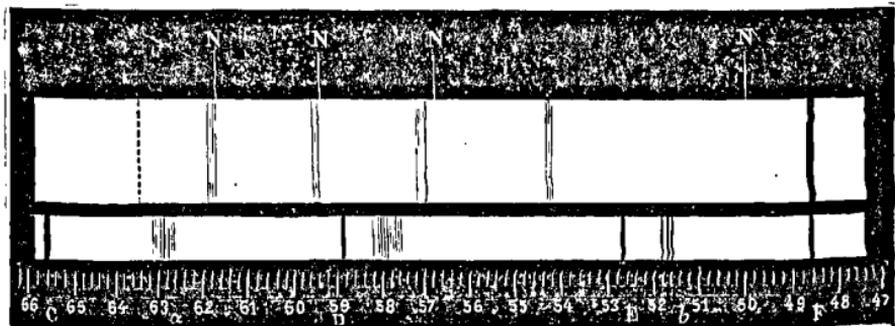
Fig. 26



dessiner avec netteté (*fig. 26*) ; on évite ainsi de déplacer le spectroscopie.

60. Lune et planètes. — La lune et les planètes présentent le spectre du soleil, avec des raies ou des bandes d'absorption produites par leurs atmosphères propres. Ces raies, insensibles pour la lune, sont d'autant plus marquées qu'on observe une planète plus éloignée du

Fig. 27



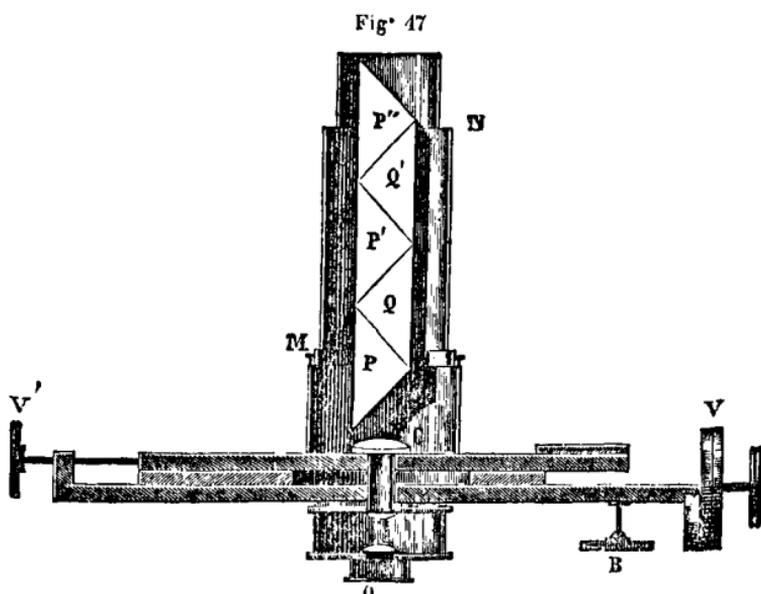
soleil. Mercure et Vénus n'offrent que des bandes d'absorption très faibles dans le rouge et le jaune ; Mars possède les mêmes bandes plus marquées. Dans les spectres de Saturne et de Jupiter, on voit, de plus, une bande très intense dans le rouge, et l'on observe un grand affaiblissement du violet et du bleu. Enfin, les spectres de Neptune et d'Uranus ont un grand nombre de bandes. Ce dernier est, d'après

M. Huggins, très développé dans le jaune ; on y voit une raie assez forte ; les autres ne se retrouvent pas dans le spectre de notre atmosphère. Une de ces bandes semble coïncider avec la raie F ou $H\beta$; les autres ne s'éloignent pas beaucoup de celles de l'azote NN (*fig. 27*). La partie inférieure du dessin montre la graduation en longueurs d'onde et les principaux groupes de raies telluriques du spectre solaire, avec les raies de Fraunhofer les plus voisines. M. Vogel a observé huit raies obscures dont l'une coïncide avec $H\beta$.

61. Étoiles. — L'étude des étoiles exige quelques précautions spéciales, car un astre sans diamètre apparent sensible donnerait un spectre linéaire, très difficile à examiner. Fraunhofer plaçait devant l'oculaire d'une lunette astronomique une lentille cylindrique, qui transformait l'image réelle, réduite à un point, donnée par l'objectif, en une ligne brillante, qu'il observait avec un prisme. Depuis cette époque, divers observateurs, notamment MM. Huggins, Rutherford et le P. Secchi ont étudié les spectres des étoiles.

La *fig. 28* montre un des appareils employés par ce dernier savant. Le prisme à vision directe PP'' est suivi d'une lentille cylindrique

achromatique C et d'un oculaire ordinaire O, formé de deux lentilles sphériques, ou mieux de deux lentilles cylindriques ayant leur axe perpendiculaire au plan de dispersion. Les tambours VV' permettent de déplacer la lentille C de quantités connues, pour amener successivement au centre du champ les différentes parties



du spectre. Un dispositif non figuré permet d'examiner en même temps le spectre d'une source terrestre. Cet appareil donne assez de lumière pour qu'on puisse observer jusqu'aux étoiles de septième et de huitième grandeur.

Toutes les étoiles étudiées ont présenté un spectre continu, sillonné de lignes noires ; elles ont été divisées par le P. Secchi en quatre groupes :

1° Les étoiles blanches, comprenant environ la moitié des étoiles, comme Sirius, Véga, Altair, Régulus, Rigol, les étoiles de la grande Ourse, sauf α , celles du Serpente, etc. Dans le spectre de ces étoiles apparaissent, très marquées, les quatre raies visibles de l'hydrogène ; les raies invisibles de ce gaz s'y retrouvent aussi avec une grande netteté ; nous revenons ailleurs ⁽¹⁾ sur ce résultat. Les étoiles les plus brillantes possèdent en outre une raie noire très fine, qui parait coïncider avec celle du sodium, et, dans le vert, des raies plus faibles appartenant au fer et au magnésium. Dans le spectre de Sirius, les raies de l'hydrogène sont très diffuses, ce qui prouve que le gaz est soumis à une pression considérable.

2° Les étoiles jaunes, comme la Chèvre, Arcturus, Aldébaran, α de la Grande Ourse, Procyon, etc., montrent des raies noires fines et serrées, semblables à celles du soleil et occupant les mêmes positions. Ainsi Arcturus

(1) Voy. LA SPECTROMÉTRIE.

possède plus de trente des raies solaires. Les raies noires sont extrêmement fines dans les spectres de Pollux et de la Chèvre; elles sont plus larges et plus faciles à reconnaître dans Arcturus et Aldébaran. Cette dernière étoile peut être considérée comme intermédiaire entre la seconde et la troisième classe, tandis que Procyon se place entre la première et la seconde.

3° Les étoiles rouges, comme α d'Hercule, α d'Orion (Bételgeuse), β de Pégase, σ de la Baleine, α du Scorpion (Antarès), présentent un double système de bandes nébuleuses et de raies noires. Quelques étoiles plus petites ont, au lieu de ces bandes, des groupes de raies brillantes séparées par des espaces obscurs. Il importe de remarquer que, dans ce type, les raies principales qui séparent les colonnades sont les mêmes dans toutes les étoiles : on y trouve surtout les raies du magnésium, du sodium et du fer. Celles de l'hydrogène s'y rencontrent aussi, mais elles ne dominent pas comme dans les deux premiers types.

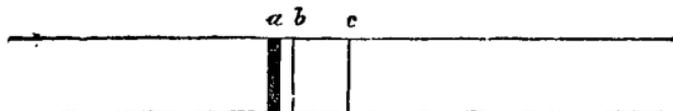
4° La quatrième classe comprend des petites étoiles assez peu nombreuses, de couleur rouge sang, dont le spectre renferme trois zones fondamentales, de couleurs jaune, verte et bleue. La distribution de la lumière diffère complètement de celle du type précédent ; quelques-unes

possèdent encore une trace de zone rouge, mais très sombre. M. Vogel admet seulement les trois premiers types.

M. Lockyer a trouvé récemment, dans le spectre des étoiles qui présentent peu de lignes, et notamment dans celui de Bellatrix, les raies caractéristiques de l'hélium.

62. Nébuleuses, comètes et lumière zodiacale. — Les nébuleuses résolubles, formées d'un grand nombre d'étoiles juxtaposées, présentent un spectre stellaire continu. Les nébuleuses proprement dites se divisent en deux groupes : le premier, peu nombreux (nébuleuses d'Andromède et de la constellation de la Vierge) offre un spectre continu. Les nébuleuses du

Fig. 29



second groupe, comme celles d'Orion, de la Lyre, du Sagittaire, et toutes celles qu'on désigne sous le nom de planétaires, n'ont qu'un petit nombre de raies brillantes, quatre au plus ; ce sont d'abord $Az\delta$, puis deux raies de l'hydrogène, F et G', et une raie qui semble coïncider avec 495,67 du fer. Les trois premières de ces raies se voient en *a*, *b*, *c* (*fig.* 29).

Le noyau des comètes donne trois bandes lumineuses, attribuées par M. Huggins à la vapeur de carbone. La queue donne un spectre continu, avec quelques-unes des raies de Fraunhofer ; ce spectre paraît donc dû à la réflexion de la lumière solaire sur des particules solides.

La lumière zodiacale donne aussi le spectre de la lumière réfléchie.

63. Aurore boréale. — Le spectre de l'aurore boréale ne ressemble à aucun autre ; la raie principale est la raie jaune 556 ; Zöllner, puis M. Vogel, l'ont attribué à l'azote très froid et très raréfié. Dans ce cas, le phénomène se produirait dans les parties supérieures de l'atmosphère.

En étudiant le spectre de fluorescence de l'argon, dont nous avons parlé plus haut, M. Berthelot a remarqué son analogie avec le spectre de l'aurore boréale. « Si la fluorescence actuelle n'est pas la même que celle de l'aurore boréale, cependant son développement et le rapprochement des raies qui précèdent ⁽¹⁾ établissent une relation probable entre ce météore et l'existence de l'argon dans l'atmosphère ».

(1) Une forte raie de l'argon est très voisine de la raie principale de l'aurore boréale.

64. Résultats relatifs aux mouvements des astres. — L'analyse spectrale ne nous renseigne pas seulement sur la constitution des astres, mais aussi sur leurs mouvements, car le déplacement du centre d'ébranlement agit sur la couleur d'une lumière comme sur la hauteur d'un son. Si le centre se rapproche, un plus grand nombre de vibrations parviennent à notre œil dans le même temps, et la raie correspondante se déplace vers le violet ; s'il s'éloigne, la raie s'avance vers le rouge. On peut ainsi mesurer la vitesse du centre d'ébranlement.

Cette méthode, indiquée par M. Fizeau, a été appliquée à quelques étoiles fixes par le P. Secchi, mais avec des appareils insuffisants. En comparant, avec des instruments plus délicats, le spectre de Sirius et celui d'un tube à hydrogène, M. Huggins a observé dans le spectre de cet astre un déplacement de la raie F vers le rouge, à peu près égal à $\frac{1}{8}$ de la distance des deux raies D. La différence des longueurs d'onde de ces raies étant de 0,60 millièmième de millimètre et la vitesse de la lumière de 300 000 kilomètres, la vitesse de Sirius est d'environ

$$300\,000 \frac{0,075}{486,06} = 46 \text{ kilomètres,}$$

par seconde.

Si l'on fait tomber successivement sur la fente d'un spectroscopie les images des deux bords de l'équateur solaire, les raies telluriques ne changent pas et les raies d'origine solaire se déplacent légèrement quand on passe d'un spectre à l'autre, car l'indice de réfraction du prisme se trouve augmenté pour tous les rayons provenant du bord qui se rapproche de nous et diminué pour les rayons émis par le bord qui s'éloigne ; or, chaque raie d'origine solaire correspond à une radiation qui manque dans le spectre émis par le soleil ; elle occupe donc une place fixe par rapport aux couleurs et se déplace avec elles. Cette méthode a été employée par Thollon pour distinguer les deux sortes de raies en projetant les deux spectres exactement l'un au-dessus de l'autre ; mais le déplacement est difficile à observer : la différence des vitesses aux deux bords étant de 4 kilomètres, le déplacement est seulement de $\frac{1}{75}$ de l'intervalle des deux raies D.

M. Cornu a obtenu des résultats beaucoup plus précis en substituant rapidement et alternativement l'une à l'autre les images des deux bords du diamètre équatorial, le spectroscopie étant réglé aplanétiquement. Les raies telluriques éprouvent des oscillations très nettes,

tandis que les raies solaires restent fixes. Les raies telluriques, en effet, correspondent, non à une lumière dont la place relative dans le spectre reste fixe, mais à une certaine longueur d'onde des radiations. Or, si l'on observe, par exemple, une portion du soleil qui s'éloigne de nous, la vitesse de la lumière, et, par suite, la longueur d'onde, se trouvent diminuées; les raies telluriques doivent donc se rapprocher du bord le plus réfrangible. M. Cornu a notamment appliqué cette méthode à l'étude des groupes A, B et α .

M. Zöllner emploie, pour ces déterminations, un spectroscopie à réversion. Deux prismes semblables, mais opposés, projettent deux spectres dont les couleurs s'étalent en sens inverse. On observe ces deux spectres avec une lunette dont l'objectif, coupé en deux parties, donne deux images de chacun d'eux. A l'aide d'une vis micrométrique, on peut rapprocher ou éloigner les deux moitiés de l'objectif; on arrive ainsi à faire coïncider, dans deux spectres inverses, une même raie, F par exemple, donnée par une source fixe. Si l'on dirige alors l'appareil sur la source en mouvement, les deux raies F paraissent séparées par une distance double du déplacement réel. On mesure cette distance en rétablissant la coïnci-

dence avec la vis micrométrique. Cet appareil peut servir à démontrer la rotation du soleil. Il est très sensible, mais, comme les deux faisceaux traversent des systèmes réfringents différents, il peut arriver qu'on observe un dédoublement même avec une source fixe.

M. Deslandres a appliqué récemment la méthode de Doppler-Fizeau à la mesure de la rotation de Jupiter ; c'est la première détermination relative à un corps éclairé possédant un mouvement radial notable, non-seulement par rapport à l'observateur, mais aussi par rapport à la source lumineuse. Lorsque la planète est en opposition, le déplacement observé pour les deux extrémités du diamètre équatorial doit correspondre à quatre fois la vitesse linéaire de rotation à l'équateur : c'est bien ce que donne l'expérience. L'étude des planètes promet d'ailleurs des résultats du plus haut intérêt. « Il est permis d'espérer que l'on pourra un jour, grâce aux progrès des réseaux, les employer pour les étoiles, en dépit de leurs grandes dimensions, et malgré la faiblesse des lumières stellaires. Or, la planète Vénus a un grand éclat, surtout en haute montagne ; le déplacement de sa lumière, mesuré avec un spectroscope de même puissance, donnerait la vitesse radiale et

donc la parallaxe du soleil à $\frac{1}{250}$ près ; si la même mesure pouvait être faite sur Mercure, l'approximation serait de $\frac{1}{800}$. Mais l'étude spectrale de Vénus peut, avec des appareils moins puissants, donner la loi de sa rotation ; car, si la planète tourne aussi vite que la terre, les différences de déplacement observables, d'après les résultats précédents sur Jupiter, varieraient de 0 à 2 kilomètres, la planète allant de la conjonction inférieure à la conjonction supérieure. L'étude spectrale de Vénus, indiquée déjà en 1848 par M. Fizeau comme décisive pour la loi des déplacements, peut donner aussi la loi de sa rotation et même une mesure précise de la distance de la Terre au Soleil ».

Plus récemment, le même observateur a appliqué le spectroscopie à l'étude du mouvement radial des principales étoiles. La visée directe donnant des résultats incertains, il a employé la photographie, en se servant du sidérostas de Foucault, muni d'un spectroscopie à un ou deux prismes en flint léger. Il compare la photographie du spectre de l'étoile à celles de spectres de comparaison fournis par l'hydrogène, le calcium et le fer, au moyen des étincelles électriques. Un dispositif spécial ramène

la lumière de l'étoile sur la fente, malgré le mouvement diurne. On a vu ainsi que Sirius se rapproche du Soleil de 1,2 kilomètre par seconde.

CHAPITRE VII

SPECTRE INVISIBLE

65. Spectre solaire infra-rouge. — W. Herschel remarqua le premier, vers 1800, que la chaleur, comme la lumière, se réfracte et se disperse en traversant un prisme; il étudia le spectre solaire à l'aide d'un thermomètre très sensible et vit que la température va en croissant du violet au rouge, qu'elle s'élève encore en dehors du spectre visible, passe par un maximum et décroît ensuite lentement jusqu'à une distance assez grande de l'extrémité du rouge. Longtemps après, Melloni fit les mêmes constatations à l'aide d'une pile thermo-électrique linéaire, disposée parallèlement à l'arête du prisme. Ce dernier appareil, ainsi que la lentille, était en sel gemme.

W. Herschel avait remarqué dans la partie

obscur du spectre des maxima et des minima, qui ne furent pas retrouvés par Melloni ; mais cette première observation fut confirmée depuis par Fizeau et Foucault, M. Lamansky, Desains et enfin M. Langley. Il y a donc, dans le spectre infra-rouge comme dans le spectre visible, des raies, qui ne peuvent être attribuées à l'absorption du prisme, car leur position ne dépend pas de sa nature.

M. Abney a dressé, en 1879, par l'emploi de la photographie, une très belle carte du spectre normal infra-rouge, qui s'étend jusqu'à la longueur d'onde 980. Quelques années après, M. H. Becquerel a employé pour cette étude une méthode imaginée par E. Becquerel et fondée sur l'emploi des phénomènes de phosphorescence. Cette méthode consiste à projeter les spectres qu'on veut étudier sur une substance phosphorescente convenablement choisie, préalablement rendue lumineuse, et à observer l'excitation temporaire qui précède l'extinction sous l'influence des radiations infra-rouges. Elle sera décrite plus loin avec plus de détails.

66. Bolomètre de M. Langley. — M. Langley a pu étendre plus loin ses recherches, grâce à un appareil très délicat, auquel il a donné le nom de *bolomètre*. Deux fils de fer

très fins sont placés sur les deux bras d'un pont de Wheatstone : l'un de ces fils est maintenu à une température constante, l'autre est soumis à la radiation qu'on veut mesurer. L'échauffement de ce dernier fil produit une variation de résistance qui détruit l'équilibre du pont ; vu la petitesse des effets, la déviation du galvanomètre est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue par le fil. Pour avoir des effets appréciables et des indications rapides, il faut donner aux fils une très faible masse et une résistance considérable. Ils sont formés chacun d'une petite bande de 0,004 millimètre d'épaisseur et d'une largeur un peu inférieure à $\frac{1}{2}$ millimètre, qui est repliée quatorze fois sur elle-même, de manière à former une ligne sinueuse occupant un rectangle de 7 millimètres sur 12. La sensibilité de cet appareil est deux cents fois plus grande que celle de la pile thermo-électrique : il peut indiquer une différence de température des deux bandes ne dépassant pas $\frac{1}{10\ 000}$ de degré centigrade.

67. Limite des radiations infra-rouges.

— Grâce à cet instrument si délicat, M. Langley a pu découvrir de nouvelles raies froides et reculer la limite du spectre infra-rouge. Il a placé cette limite, pour le spectre solaire, vers 2 700,

c'est-à-dire à une longueur d'onde presque quatre fois plus grande que celle de la raie A.

Les sources artificielles fournissent, comme le soleil, des radiations calorifiques obscures. M. Langley a cherché s'il serait possible d'obtenir, avec des sources de température très basse, des radiations moins réfrangibles que les précédentes : il a pris pour cela un cube rempli d'aniline ou d'eau bouillante, ou même porté à -20° par un mélange réfrigérant. Les radiations les moins réfrangibles qui aient été ainsi observées ont un indice d'environ 1,45 dans le sel gemme ; leur longueur d'onde n'a pas pu être mesurée directement, mais, d'après une formule relative à la dispersion du sel gemme, qui a été vérifiée par l'expérience jusqu'aux dernières longueurs d'onde mesurées, soit 2 700, elle serait d'environ 15 000, c'est-à-dire vingt fois plus grande que celle de la raie A. Avec le bolomètre, M. Langley a trouvé de la chaleur jusque dans la partie ultra-violette du spectre.

68. Mesure de l'énergie dans le spectre.

— La mesure des intensités calorifiques offre le seul procédé, applicable à toutes les radiations, qui permette d'étudier la distribution de l'énergie dans le spectre et qui ne dépende ni de nos organes, ni des propriétés particulières d'une

substance impressionnable. Si la radiation considérée est absorbée par un corps noir, non phosphorescent, qui n'en réfléchisse, n'en diffuse et n'en transmette aucune partie capable de produire une action chimique ou une impression lumineuse, l'énergie a été complètement transformée en chaleur, pourvu que le corps absorbant reste identique à lui-même.

Les premières mesures d'intensités ont été faites sur des spectres prismatiques. M. Mouton a montré le premier la nécessité de rapporter les mesures au spectre normal, afin d'avoir des résultats indépendants de la dispersion du prisme. N'ayant pas de réseau assez puissant pour se prêter à des mesures directes d'intensités, il dut se servir d'un prisme, et calculer ensuite les intensités relatives au spectre normal. Il faut pour cela multiplier les intensités du spectre prismatique par un facteur qui augmente avec la réfrangibilité. Il en résulte que le maximum d'intensité se trouve notablement déplacé: M. Mouton a été conduit à le placer au voisinage de la raie D, tandis qu'il se trouvait, d'après toutes les observations prismatiques, dans la région infra-rouge.

En se servant du holomètre et d'un réseau de Rowland, M. Langley est arrivé aux mêmes

conclusions : il a placé également le maximum

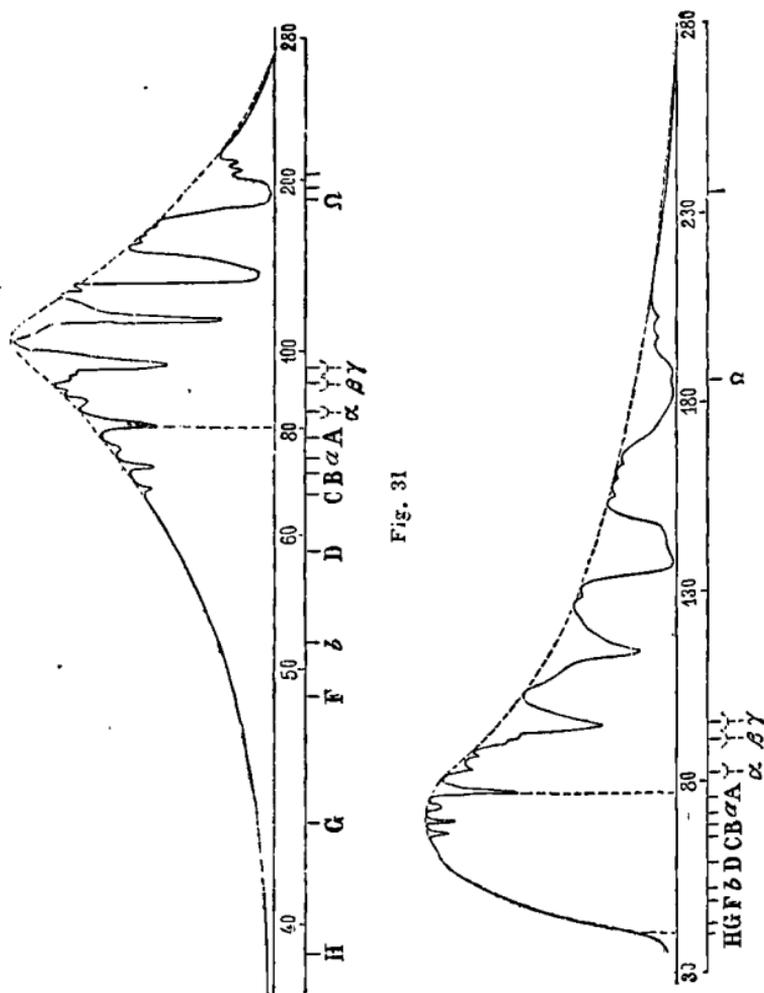


Fig. 31

de chaleur dans le jaune orangé, près de la raie D, et constaté l'identité entre les courbes

des intensités calorifiques et des intensités lumineuses. Les *fig.* 30 et 31 représentent la distribution de l'énergie dans un spectre prismatique et dans un spectre normal, d'après M. Langley. Les deux courbes ont des aires égales.

Le spectre prismatique est très dilaté vers le violet et très resserré vers le rouge, mais l'énergie de la partie ultra-violette est insignifiante. La comparaison de ces deux figures montre le déplacement du maximum d'intensité.

M. Langley a perfectionné récemment son appareil : le ruban métallique a été réduit à $\frac{1}{20}$ de millimètre de diamètre et $\frac{1}{500}$ de millimètre d'épaisseur. Un mouvement d'horlogerie de grande précision fait mouvoir le spectre, et amène successivement chacune des radiations sur ce ruban qui, en vertu de sa faible masse, change d'équilibre thermique en un temps pour ainsi dire insensible. La présence d'une raie est donc signalée par une déviation presque instantanée du galvanomètre.

L'échelle de ce dernier appareil est remplacée par une plaque photographique sensible, que le mouvement d'horlogerie déplace verticalement. On obtient ainsi un synchronisme parfait de la plaque et du prisme, et la courbe tracée automatiquement fait connaître, non seulement la gran-

deur des variations de température du spectre, mais la partie exacte où elles se sont produites.

Pour montrer toute la précision de cet appareil, M. Langley l'a appliqué à l'étude de la raie D ; il a pu ainsi non seulement décomposer cette raie en ses deux éléments, mais faire apparaître la raie du nickel qui se trouve au milieu. Appliqué au spectre infra-rouge, ce nouvel appareil a déjà mis en évidence plus de 2 000 raies. La courbe d'énergie donnée par le galvanomètre est transformée automatiquement en un spectre linéaire.

Nous signalerons encore, parmi les travaux les plus récents, ceux de M. Carvallo et de M. Aymonnet.

M. Carvallo a perfectionné la méthode employée par M. Mouton pour l'étude du spectre infra-rouge et l'a appliquée à l'étude de la dispersion de la fluorine.

En étudiant les spectres calorifiques, M. Aymonnet a observé qu'un système réfringent donnant, avec une source déterminée, un spectre lumineux continu fournit un spectre calorifique présentant des maxima et des minima très accentués. Les maxima sont sensiblement équidistants en longueur d'onde, et leur intervalle Δ croît légèrement avec la réfrangibilité. Les

maxima calorifiques situés dans la partie lumineuse d'un spectre ne répondent pas forcément à des bandes et raies brillantes et réciproquement, et les minima ne correspondent pas toujours à des bandes ou raies noires. Les positions des maxima ne dépendent que de la nature de la matière constituant l'écran diathermane le plus rapproché de la pile thermo-électrique ; elles sont indépendantes de la nature de la source et de celle des matières interposées entre la source et ce dernier écran, ainsi que de la nature du noir de fumée recouvrant la pile.

69. Absorption des radiations calorifiques obscures. — Le sel gemme, ainsi que l'a montré Melloni, laisse passer toutes les radiations calorifiques. Le spath fluor, le spath d'Islande, le quartz et le verre sont, après le sel gemme, les substances les plus diathermanes. Inversement, l'alun, l'acide citrique, la glace et l'eau, qui sont parfaitement transparents pour la lumière et la chaleur lumineuse, arrêtent complètement les rayons de plus grande longueur d'onde. Lorsque leur épaisseur n'est pas trop considérable, le sel gemme noirci, le quartz enfumé transmettent au contraire les rayons infra-rouges et arrêtent tous les autres. La solution d'iode dans le sulfure de carbone laisse

passer, lorsqu'elle est suffisamment étendue, toute la région infra-rouge, une large bande s'étendant, dans le spectre lumineux, jusque vers la raie D, et une autre, qui commence vers G et se termine dans la partie ultra-violette. Sous une plus grande épaisseur, ces deux bandes sont arrêtées ; les radiations calorifiques obscures sont seules transmises. Les propriétés de cette dissolution ont été signalées par Tyndall et étudiées par MM. Abney et Festing.

70. Spectre solaire ultra-violet. — Scheele a reconnu le premier, en 1781, que le chlorure d'argent noircit dans le spectre, surtout dans la partie violette. Wollaston obtint le même résultat dans l'espace situé au-delà du violet, jusqu'à une distance au moins égale à la longueur du spectre visible. Il existe donc des *rayons ultra-violets* ou *rayons chimiques*, plus réfringibles que les radiations lumineuses. Plus heureux que J. Herschel, E. Becquerel obtint le premier, en 1842, une image daguerrienne du spectre chimique, sur laquelle on remarquait un grand nombre de raies inactives et aussi irrégulièrement distribuées que dans le spectre visible. Adoptant la même nomenclature que Fraunhofer, il désigna les plus apparentes de ces raies par les lettres L à T. Stokes a rendu visi-

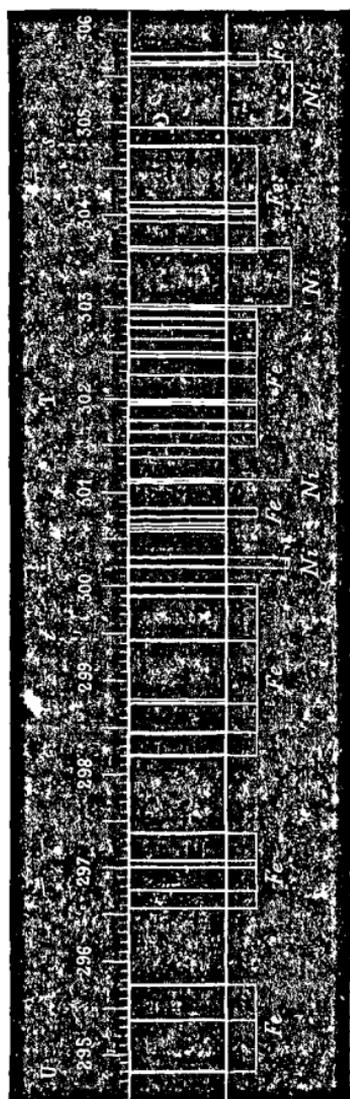
bles les radiations ultra-violettes en les projetant sur des substances fluorescentes, et observé que le quartz est, de tous les corps, celui qui laisse passer ces radiations avec le plus de facilité. M. Soret a également utilisé les propriétés de ces substances pour construire un oculaire à lame fluorescente qui, adapté à un spectroscope, permet à l'œil de voir les rayons ultra-violets. D'autres savants, Helmholtz, Draper, Karsten, Miller, Müller ont étudié aussi le spectre chimique ; ce dernier a photographié environ soixante-dix raies de ce spectre.

Mais ce sont surtout les travaux de M. Mascart et de M. Cornu qui ont fait connaître le spectre ultra-violet. M. Mascart a photographié la petite image qui se forme au foyer de la lunette du spectroscope ; les lentilles et le prisme de l'appareil employé étaient en quartz. Il a pu ainsi dessiner environ sept cents raies inactives, disséminées sur une longueur plus grande que celle du spectre visible, et mesurer les indices ordinaires et extraordinaires de ces raies pour le quartz et pour le spath d'Islande. M. Mascart a employé aussi la méthode des réseaux et mesuré les longueurs d'onde jusqu'à la raie R.

M. Cornu a également étudié le spectre solaire ultra-violet par la méthode des réseaux,

ainsi qu'avec des prismes de quartz et de spath

Fig. 32



d'Islande. Les résultats de ce travail sont résumés dans deux planches faisant suite à l'atlas d'Angström et qui sont reproduites dans l'ouvrage de Salet : la première comprend la région comprise entre $h = 410,1$ (violet extrême) et $O = 343,97$, région qui peut être observée avec les spectroscopes ordinaires, munis de prismes et d'objectifs en verre ; la seconde s'étend depuis la raie O jusqu'à la raie $U = 294,8$,

c'est-à-dire jusqu'aux dernières radiations susceptibles d'être photographiées avec un spectroscope ayant des objectifs en quartz et des prismes en spath d'Islande.

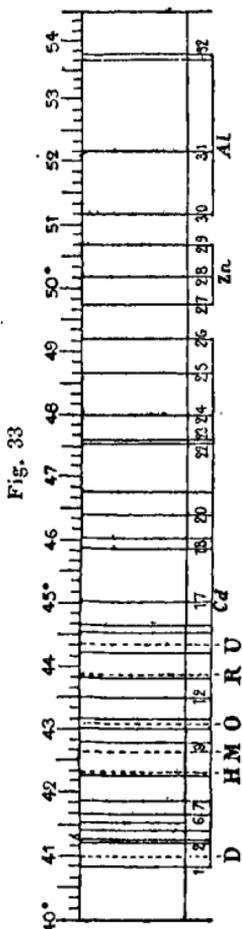
Le miroir argenté de l'héliostat ne réfléchissant qu'une très petite partie de ces radiations, on le remplaçait par un prisme à réflexion totale en quartz. La limite des radiations qu'on peut ainsi étudier ne semble tracée que par le pouvoir absorbant de l'atmosphère. La *fig. 32* montre les principales raies simples de la région comprise entre S et U.

71. Spectres métalliques ultra-violet.

— L'étude des spectres métalliques ultra-violet a montré qu'il existe des radiations encore plus réfrangibles que celles du soleil, qui ne dépassent pas sensiblement la raie U. M. Mascart a observé par la photographie les raies inactives du magnésium, du zinc, de l'argent et du cadmium et mesuré les longueurs d'onde de ces dernières, qui sont au nombre de vingt-cinq. Ces spectres étaient obtenus en faisant jaillir l'étincelle d'induction entre deux électrodes métalliques.

M. Soret a découvert une nouvelle raie plus réfrangible du cadmium; il a observé aussi dans le spectre du zinc trois raies encore plus

réfrangibles et, dans celui de l'aluminium, trois autres raies, qui sont les plus réfrangibles de



celles actuellement connues. La *fig. 33* indique la position de ces raies, par rapport à l'extrémité du spectre solaire, dans le spectre fourni par un prisme de quartz de 60°.

M. Cornu a déterminé, à l'aide d'un réseau, les longueurs d'onde de ces diverses raies métalliques. La longueur d'onde de la dernière raie de l'aluminium est inférieure aux $\frac{2}{3}$ de celle de la raie U; l'étude des spectres métalliques a donc à peu près doublé l'étendue du spectre ultra-violet.

72. Absorption des rayons ultra-violet. — Ainsi que l'a découvert Stokes, le quartz est le

corps le plus transparent pour les rayons chimiques : cependant il exerce, d'après le

même auteur, une action absorbante sur la dernière raie double (n° 32) de l'aluminium ; d'après M. Soret, une lame de 1 centimètre d'épaisseur affaiblit notablement la raie 29 et intercepte complètement les raies 30, 31 et 32 (*fig.* 33). M. Cornu a observé que le spath-fluor incolore de Suisse possède une transparence au moins aussi grande et une loi de dispersion bien en harmonie avec celle du quartz, ce qui permet de former, avec ces deux substances, des lentilles dont l'achromatisme est presque parfait. L'alun potassique et l'alun ammoniacal sont aussi très transparents. Le spath d'Islande est moins transparent que le quartz : M. Soret a vu qu'un prisme de cette substance transmet sans affaiblissement notable jusqu'à la raie 25 ; pour les radiations plus réfrangibles, l'absorption devient bientôt considérable.

E. Becquerel a reconnu, à l'aide de l'actinomètre, que l'effet chimique des rayons ultra-violetts, ayant traversé une même épaisseur de 15 centimètres de diverses substances, s'arrête à la raie II pour la créosote et l'essence d'amandes amères, vers la raie I pour l'huile d'élémi, le sulfure et le chlorure de carbone, en M avec l'aldéhyde, l'iodure d'amyle, l'eupione,

l'essence de citron, les acides nitrique et chlorhydrique, vers N ou O avec l'huile de naphte et l'essence de térébenthine. Les substances fluorescentes, comme l'esculine, le sulfate de quinine, le verre d'urane, absorbent à peu près complètement les radiations ultra-violettes.

M. Soret a étudié aussi l'action absorbante de différents sels, notamment de ceux des métaux du cérium et de l'yttria : l'acide nitrique, libre ou combiné aux alcalis, exerce une absorption presque complète sur la plupart des rayons chimiques ; on peut reconnaître ainsi la présence dans l'eau d'un millionième de cet acide.

M. de Chardonnet a montré qu'une mince couche d'argent laisse passer les radiations ultra-violettes.

D'après M. Soret et M. de Chardonnet, les divers milieux de l'œil, sauf le cristallin, sont transparents pour tous les rayons ultra-violets jusqu'à la raie U ; ce dernier organe, au contraire, les absorbe à partir de L ou de M. L'œil normal perçoit donc les radiations de longueur d'onde supérieure à cette limite ; elles sont peu intenses et paraissent d'un gris lavande : les personnes qui ont subi l'ablation du cristallin voient jusque vers S, avec une teinte bleue ou gris bleu.

CHAPITRE VIII

—

PHOSPHORESCENCE ET FLUORESCENCE

73. Phosphorescence. — Un certain nombre de substances peuvent devenir lumineuses sous l'influence de la lumière, de l'électricité, ou de la chaleur. Le premier exemple connu fut le diamant, qui, exposé au soleil, luit quelque temps dans l'obscurité. En 1604, Vincenzo Casca-riolo observa la même propriété dans les coquilles calcinées, qui la doivent au sulfure de calcium (phosphore de Bologne) formé pendant la calcination. Le sulfure de baryum (phosphore de Canton) et celui de strontium agissent de même.

Les solides ne jouissent pas seuls de cette propriété ; elle est partagée par beaucoup de gaz, ainsi qu'on peut le constater avec des tubes de Geissler ; elle s'observe notamment dans l'oxygène et les mélanges de bioxyde d'azote avec les acides

sulfureux ou sulfurique; elle n'a pas été observée dans les liquides.

Presque tous les solides sont plus ou moins phosphorescents, notamment les oxydes et les sels des métaux alcalins et terreux, surtout de l'aluminium, et beaucoup de matières organiques, comme le papier, la soie, le succin, le sucre, le sucre de lait, la chlorophylle, les dents, etc. Au contraire, les corps simples, sauf le soufre et le diamant, ne le sont pas; il en est de même des composés des autres métaux, sauf l'uranium. Le diamant donne une lumière jaune ou bleue; les sulfures alcalino-terreux fournissent toutes les teintes, du rouge au violet. Les recherches de E. Becquerel ont porté surtout sur les sulfures de calcium, de strontium et de baryum; elles ont montré que la quantité de la lumière émise, ainsi que sa couleur, dépendent de la manière dont ils ont été préparés, de la température à laquelle s'est effectuée la réaction et même de l'état moléculaire des carbonates ou des sulfates employés pour cette opération: ainsi des sulfures de calcium, obtenus en soumettant à un traitement identique diverses variétés de chaux et de calcaire, ont donné des colorations orangé, jaune, vert, violet rose.

74. Effets de la chaleur. — Un sulfure

quelconque, conservé longtemps à l'abri de la lumière, redevient lumineux pendant quelques instants dès qu'on le chauffe ; il perd ensuite cette propriété et ne la recouvre que par une nouvelle insolation.

La chaleur paraît donc activer la perte de lumière. Exposé au soleil, le corps absorbe une certaine quantité de force vive, qu'il perd ensuite plus ou moins vite, suivant sa température. A la température ordinaire, l'émission est trop faible pour que l'œil la perçoive ; sous l'action de la chaleur, elle s'accélère et le corps paraît lumineux, mais il perd rapidement toute sa réserve de force vive. On peut donc rendre les effets plus visibles en refroidissant le corps pendant l'insolation et le chauffant ensuite pendant l'observation. De plus, il est bon de chauffer toujours un corps avant de le soumettre à une nouvelle expérience, pour s'assurer qu'il ne conserve pas d'énergie provenant des essais antérieurs.

Le fluorure de calcium agit d'une manière spéciale ; d'après Pearseall, il n'est pas lumineux après avoir été exposé au soleil, mais il le devient si l'on fait passer à travers la masse plusieurs décharges électriques. Malgré cette différence avec les sulfures, il se comporte comme eux sous l'action de la chaleur : la phosphorescence

est activée, puis elle cesse et ne reparait que sous l'influence de nouvelles décharges.

Enfin, la chaleur produit quelquefois un autre effet ; elle change la teinte de la lumière émise. Ainsi le sulfure de strontium, violet à la température ordinaire, présente successivement, à des températures croissantes, toutes les couleurs du spectre, jusqu'à l'orangé (200°). Le sulfure de calcium vert passe, au contraire, au violet sous l'influence de la chaleur.

75. Influence des diverses radiations. — Pour trouver les lois élémentaires de la phosphorescence, il faut étudier isolément l'effet de chaque radiation simple. Il suffit pour cela d'étendre sur un écran des bandes parallèles des diverses matières phosphorescentes et de projeter sur ces bandes un spectre très pur, formé au moyen d'un prisme et d'une lentille de quartz, de façon que chacune d'elles reçoive des radiations de toute réfrangibilité.

On constate ainsi que presque tous les sulfures deviennent lumineux depuis la raie F ou la raie G jusqu'à la raie O et même au-delà. Cette illumination, visible même pendant l'exposition au soleil, persiste ensuite pendant un temps assez long. Les raies obscures comprises entre ces limites sont parfaitement marquées ; c'est là,

comme nous l'avons dit plus haut, un moyen de les rendre visibles ; on voit cet aspect sur la *fig.* 35. Ce procédé, indiqué par Herschel, a été employé aussi par E. Becquerel et par M. Stokes.

L'aspect de l'illumination varie d'ailleurs avec la nature de la substance. Ainsi, avec les sulfures de strontium, on voit un maximum d'éclat entre M et N, un minimum plus ou moins marqué vers H et parfois un autre maximum vers G. Pour les sulfures de baryum, le maximum est au milieu de l'espace LM, le minimum un peu avant la raie O ; l'action augmente ensuite et s'étend beaucoup plus loin. Sur chaque bande, la teinte est généralement la même sur toute la partie illuminée ; cependant elle change quelquefois. Ainsi, pour le sulfure de baryum jaune, elle est rougeâtre de F à H et jaune de H à O. D'ailleurs, la lumière émise n'est jamais simple : elle se décompose par le prisme en un spectre contenant presque toutes les radiations élémentaires.

On voit donc que les rayons situés en deçà de F sont incapables de produire la phosphorescence ; mais ils sont capables de l'activer. En effet, si l'on expose d'abord une bande de sulfure à la lumière blanche et qu'on projette ensuite

sur elle un spectre très vif pendant quelques moments, on constate ensuite que la région moins réfrangible que F a augmenté d'éclat, mais que cet éclat s'affaiblit et disparaît beaucoup plus vite que si la bande n'avait pas été soumise à l'action des spectres. L'action des rayons moins réfrangibles que F est donc comparable à celle d'une élévation de température.

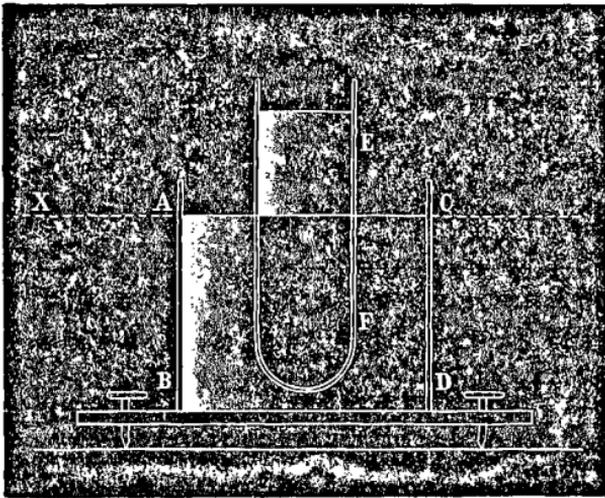
Quant à l'action de la lumière blanche, elle est en quelque sorte la résultante des deux actions précédentes. On peut expliquer ainsi les effets des différentes sources.

76. Durée de la phosphorescence. — Cette durée est très variable : elle est d'une fraction de seconde pour le spath, de 15 ou 20 secondes pour l'arragonite, de quelques heures pour le diamant et la chlorophane ; enfin les sulfures verts de calcium et de strontium émettent encore une lumière appréciable après 30 heures et peuvent redevenir lumineux par échauffement au bout d'une semaine entière.

77. Fluorescence. — Certains cristaux de spath-fluor transparent, placés dans une chambre noire et éclairés par les rayons solaires, paraissent enveloppés d'une couche laiteuse qui répand une lumière variant du bleu verdâtre au violet. De même, si l'on fait tomber un faisceau de lumière

solaire sur une cuve remplie d'une dissolution de sulfate de quinine (*fig. 34*), la face antérieure AB parait lumineuse. Si l'on place une seconde auge du même liquide derrière la première, ou si l'on plonge dans celle-ci un tube EF plein du

Fig. 34



même liquide, le phénomène ne se produit pas dans cette auge ou dans ce tube.

La fluorescence peut s'observer dans un grand nombre de substances transparentes solides ou liquides, solutions alcooliques de chlorophylle, de tournesol, d'orseille, de datura stramonium, solution d'écorce de marronnier d'Inde (esculine) dans l'eau, de sulfate de quinine dans les acides

sulfurique ou tartrique étendus, sels et verre (*canary-glass*) d'urane, etc.

Ce phénomène a été étudié d'abord par Brewster et par J. Herschel, puis expliqué par M. Stokes. Comme il n'affecte que la surface des corps, J. Herschel lui avait donné le nom de *diffusion épipolique*.

78. Procédés d'observation. — La phosphorescence peut être étudiée par plusieurs méthodes. On peut l'observer directement ; pour cela, il faut d'abord, afin d'augmenter la sensibilité de l'œil, se placer dans l'obscurité pendant un temps d'autant plus long que la propriété lumineuse du corps est plus faible. Il suffit d'exposer le corps au soleil et de le rapporter rapidement dans la chambre noire. On a de meilleurs effets en introduisant la substance dans un tube de Geissler ; on fait passer pendant quelques instants la décharge d'une bobine d'induction, puis on l'interrompt au moment où l'on rouvre les yeux pour observer.

On peut encore projeter un spectre réel sur une bande (*fig. 35*) de la substance phosphorescente. Comme nous l'avons dit plus haut, la bande s'illumine et rend visibles de H en O les rayons ultra-violet ; les raies inactives se détachent en noir. Si l'on regarde cette bande

Ainsi le rouge se trouve sur $\Lambda'A'''$, le jaune sur $D'D'''$, etc. Les raies obscures se projettent verticalement en $F'f'$, Hh'' , etc.

Cette méthode s'applique à toutes les phosphorescences, durables ou instantanées, car elle montre l'émission phosphorescente provenant et de l'absorption actuelle et de l'absorption antérieure. Elle peut donc révéler des phosphorescence de durée extrêmement courte, comme celles du verre, du spath d'Islande, du corindon, de l'aluminium, du curcuma, des sels d'urane, des cuirs, des bois, des feuilles, de la plupart des fleurs et même de la peau humaine.

Ce procédé montre en outre qu'un corps n'émet jamais par phosphorescence que des radiations de plus grande longueur d'onde que celles qu'il a absorbées, car aucun des spectres partiels verticaux ne dépasse le spectre oblique $O'O'7'$.

On sait qu'une plaque de métal noircie, exposée aux radiations lumineuses, les absorbe et émet des rayons moins réfrangibles, c'est-à-dire obscurs ; de même, dans la phosphorescence, le corps émet des radiations de plus grande longueur d'onde que celles qu'il a absorbées.

79. Loi de Stokes. — La méthode précédente convient également à l'étude de la fluorescence.

Elle montre que l'absorption lumineuse commence vers F (esculine, sulfate de quinine) ou même vers D (gaiac, curcuma), et s'étend jusque vers T, c'est-à-dire vers l'extrémité du spectre chimique. Le spectre de la lumière émise est généralement continu et renferme presque toutes les couleurs simples. Parfois cependant, il est formé par des raies brillantes séparées : ainsi les composés d'uranium donnent cinq raies brillantes équidistantes.

Comme pour la phosphorescence, toutes les radiations émises ont toujours une longueur d'onde supérieure ou au plus égale à celle du rayon excitateur. Cette loi, indiquée par M. Stokes, a été vérifiée aussi par M. Lamansky.

La fluorescence présente donc tous les caractères de la phosphorescence ; elle n'en diffère que par la durée.

80. Phosphoroscope. — La durée de ces phénomènes a été étudiée par E. Becquerel au moyen du phosphoroscope. La substance étudiée est suspendue en E dans une boîte noircie, entre deux tubes L et O, dont le premier sert à amener la lumière, le second à regarder (*fig.* 36). Dans la boîte sont placés deux disques noircis M et N, montés sur un même axe XX, qui peut leur communiquer une rotation rapide

au moyen d'une manivelle et d'engrenages convenables. Chaque disque est percé de quatre fenêtres équidistantes, qui alternent avec celles de

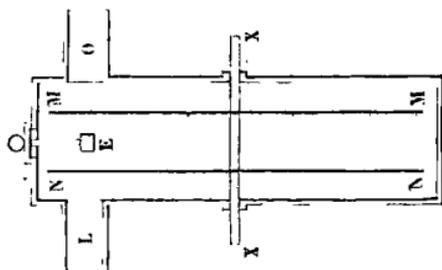
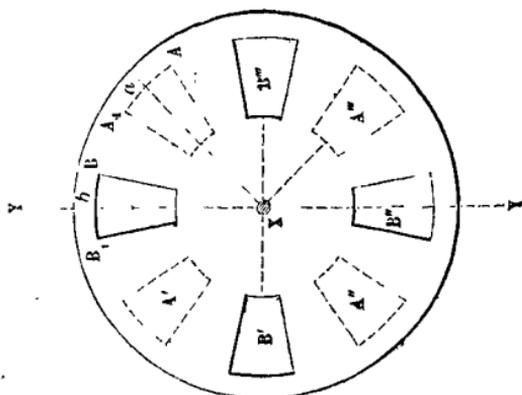


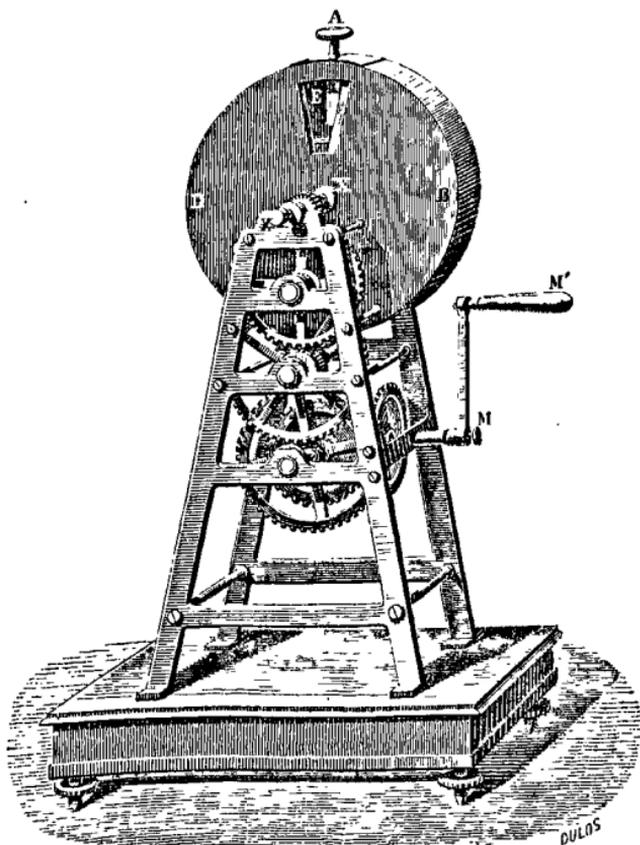
Fig. 36



l'autre disque; on a représenté en traits pleins les fenêtres des disques M, en pointillé celles du disque antérieur. Chaque fenêtre a une ouverture de $22^{\circ},5$, de sorte que les quatre fenêtres de chaque disque correspondent à un angle total de 90° .

Le corps E est éclairé chaque fois qu'une des fenêtres A passe à la verticale ; il est vu par l'œil

Fig. 37



chaque fois qu'une des fenêtres B vient occuper la même position ; si la vitesse est assez grande,

la sensation sera continue. Le corps est donc éclairé pendant un quart de chaque tour, et, par conséquent, reçoit par seconde une quantité de lumière constante et indépendante de la vitesse de rotation. Il en est de même de la quantité de lumière qui parvient à l'œil, de sorte qu'elle peut servir de mesure au pouvoir éclairant du corps. Mais l'intervalle entre le moment où le corps est éclairé et celui où il est vu varie avec la vitesse ; plus il est petit, plus il permet de constater une phosphorescence de courte durée.

La *fig.* 37 montre l'aspect extérieur du phosphoroscope.

E. Becquerel a pu étudier ainsi des phosphorescences de très courte durée, comme celles de l'alumine et de ses composés, des sels d'urane et des platinocyanures : la durée de cette dernière est de 0,003 seconde. Aucun liquide, même parmi les plus fluorescents, ne s'illumine dans le phosphoroscope, ce qui prouve que la durée de la phosphorescence est inférieure à 0,0001 seconde.

Le phosphoroscope permet aussi de constater de grandes différences dans la composition des lumières émises.

81. Application au spectre ultra-violet et au spectre infra-rouge. — M. Soret a utilisé la fluorescence pour rendre visibles les

rayons ultra-violetés : une plaque fluorescente est disposée au foyer de la lunette du spectroscope ; elle s'illumine et les raies apparaissent en noir. Nous décrivons ailleurs ⁽¹⁾ cet oculaire.

E. Becquerel a employé pour l'étude du spectre infra-rouge une méthode qui présente une certaine analogie avec celle de M. Soret pour le spectre ultra-violet. On projette sur une substance phosphorescente un spectre bien pur, puis on superpose à la partie infra-rouge la région ultra-violette d'un autre spectre, provenant d'une fente assez large pour que les raies n'y soient pas marquées. Comme les radiations infra-rouges détruisent la phosphorescence, la lumière s'éteint dans la partie correspondante de l'écran, sauf sur les points où manquent ces radiations, c'est-à-dire sur les raies, qui apparaissent brillantes.

(1) Voy. LA SPECTROMÉTRIE, chap. II.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE	5

CHAPITRE PREMIER

<i>Le spectre solaire</i>	9
1. Définition	9
2. Historique	10
3. Expérience du spectre solaire	14
4. Explication de Newton	16
5. Dispersion anormale	17

CHAPITRE II

<i>Production des spectres d'émission des métaux.</i>	18
6 Installation d'un laboratoire de spectroscopie .	18
7. Installation du spectroscope	19
8. Emploi du spectroscope	21
9. Division des spectres	24
10. Spectres d'émission des métaux	26
11. Emploi du gaz d'éclairage	27
12. Appareil de A. Mitscherlich	31
13. Appareils de Bunsen et de Gouy	31
14. Emploi de l'hydrogène	32
15. Emploi de l'arc voltaïque	33

	Pages
16. Raies courtes et raies longues.	35
17. Emploi de l'étincelle d'induction entre deux électrodes métalliques	35
18. Emploi des tubes de Geissler	40
19. Emploi des solutions salines	41
20. Dispositifs de Demarçay, de A. Mitscher- lich, de Bunsen.	45
21. Emploi de l'étincelle avec les sels fondus. .	48

CHAPITRE III

<i>Résultats relatifs aux spectres d'émission des métaux</i>	49
22. Premières recherches sur les spectres des mé- taux.	49
23. Expériences de Kirchhoff et Bunsen . . .	53
24. Analyse spectrale	54
25. Métaux découverts par l'analyse spectrale .	56
26. Expériences de Thalén et de Huggins . . .	57
27. Tables de Thalén	58
28. Spectres donnés par les métaux et par leurs sels	67
29. Spectres des principales sources calorifiques.	78

CHAPITRE IV

<i>Spectres d'émission des métalloïdes</i>	82
30. Spectres des métalloïdes dans les flammes .	82
31. Hydrogène.	82
32. Chlore, brome, iode	83
33. Soufre et sélénium.	83
34. Azote, phosphore, arsenic et antimoine . .	84

TABLE DES MATIÈRES

187

	Pages
35. Bore	86
36. Spectre de Swan	87
37. Emploi de l'étincelle électrique	88
38. Spectres donnés par les tubes de Plücker.	92
39. Hydrogène.	93
40. Iode	95
41. Oxygène et air	95
42. Soufre	97
43. Azote.	10
44. Argon	100

CHAPITRE V

<i>Spectres d'absorption</i>	107
45. Spectres d'absorption des liquides	107
46. Spectres des solutions métalliques	108
47. Spectres des matières colorantes.	110
48. Spectre du sang.	110
49. Spectres des solides	115
50. Spectres des gaz et des vapeurs	115
51. Proportionnalité des pouvoirs émissifs et absorbants	119
52. Spectres des gaz incolores	121
53. Spectres des gaz colorés.	123
54. Cas d'une source quelconque	124
55. Renversement des raies	124
56. Raies spontanément renversables.	126

CHAPITRE VI

<i>Spectroscopie céleste</i>	128
57. Raies du spectre solaire	128
58. Raies telluriques	133

	Pages
59. Constitution du soleil	137
60. Lune et planètes	140
61. Étoiles	141
62. Nébuleuses, comètes et lumière zodiacale	145
63. Aurore boréale	146
64. Résultats relatifs aux mouvements des astres	147

CHAPITRE VII

<i>Spectre invisible</i>	153
65. Spectre solaire infra-rouge	153
66. Bolomètre de M. Langley	154
67. Limite des radiations infra-rouges	155
68. Mesure de l'énergie dans le spectre	156
69. Absorption des radiations calorifiques obscures	161
70. Spectre solaire ultra-violet	162
71. Spectres métalliques ultra-violet	165
72. Absorption des rayons ultra-violet	166

CHAPITRE VIII

<i>Phosphorescence et fluorescence</i>	169
73. Phosphorescence	169
74. Effets de la chaleur	170
75. Influence des diverses radiations	172
76. Durée de la phosphorescence	174
77. Fluorescence	174
78. Procédés d'observation	176
79. Loi de Stokes	178
80. Phosphoroscope	179
81. Application au spectre ultra-violet et au spectre infra-rouge	182

ST-AMAND (CHER). IMPRIMERIE DESTENAY, BUSSIÈRE FRÈRES

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS.

Envoi franco contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

OUVRAGES SUR LES SCIENCES MATHÉMATIQUES

COURS DE GÉOMÉTRIE ANALYTIQUE

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

Par **M. B. NIEWENGLOWSKI**,

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

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

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

TRAITÉ DE MÉCANIQUE RATIONNELLE

(Cours de la Faculté des Sciences),

Par **M. P. APPELL**,

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

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

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

THÉORIE DES FONCTIONS ALGÈBRIQUES ET DE LEURS INTÉGRALES.

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

PAR

P. APPELL,

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

Édouard GOURSAT,

Maître de Conférences à l'École
Normale Supérieure.

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

ESSAI SUR LA PHILOSOPHIE DES SCIENCES

(Analyse — Mécanique),

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

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

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LEÇONS

SUR LA

THÉORIE GÉNÉRALE DES SURFACES

ET LES

APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES DU CALCUL INFINITÉSIMAL

Par M. G. DARBOUX,

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

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

SUR L'ORIGINE DU MONDE

Théories cosmogoniques des anciens et des modernes,

Par M. H. FAYE,

Membre de l'Institut et du Bureau des Longitudes.

3^e édition, revue et augmentée.

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

RECUEIL

DE

PROBLÈMES DE MATHÉMATIQUES

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

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

7 vol. in-8, se vendant séparément.

Classes de Mathématiques élémentaires.

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

Classes de Mathématiques spéciales.

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

Licence ès Sciences mathématiques.

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

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

ÉLÉMENTS

DE LA

THÉORIE DES FONCTIONS ELLIPTIQUES

PAR

Jules TANNERY,

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

Jules MOLK,

Professeur à la Faculté des Sciences
de Nancy.

4 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

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

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

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

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

ENSEIGNEMENT SECONDAIRE MODERNE.

LEÇONS DE GÉOMÉTRIE,

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

PAR

Eugène ROUCHÉ,

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

Ch. DE COMBEROUSSE,

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

QUATRE VOLUMES PETIT IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

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

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

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

SOLUTIONS DÉTAILLÉES

DES

EXERCICES ET PROBLÈMES

énoncés dans les Leçons de Géométrie

QUATRE VOLUMES PETIT IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

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

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

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

L'ARITHMÉTIQUE AMUSANTE

(INTRODUCTION AUX RÉCRÉATIONS MATHÉMATIQUES)

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

Par Édouard LUCAS.

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

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

OUVRAGES

SUR LES

SCIENCES PHYSIQUES

COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Par M. J. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION, AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE

Par M. E. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

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

On vend séparément :

TOME I. — 9 fr.

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

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

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

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

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

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

TABLES GÉNÉRALES.

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

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

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

**PREMIERS PRINCIPES
D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE**

PILES, ACCUMULATEURS, DYNAMOS, TRANSFORMATEURS,

Par M. Paul JANET.

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

2^e ÉDITION, REVUE ET CORRIGÉE.

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

COURS ÉLÉMENTAIRE D'ÉLECTRICITÉ

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

Par M. Bernard BRUNHES,

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

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

MESURES ÉLECTRIQUES

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

Par M. Eric GÉRARD,

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

Grand in-8, 450 pages, 498 figures; cartonné toile anglaise..... 12 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LEÇONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

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

Par **M. Eric GÉRARD,**

Directeur de l'Institut Électrotechnique Montefiore.

4^e ÉDITION, REFONDUE ET COMPLÉTÉE.

TOME I : Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs et des transformateurs électriques, avec 269 figures; 1895..... 12 fr.

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

LEÇONS DE PHYSIQUE GÉNÉRALE

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

PAR

J. CHAPPUIS,

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

A. BERGET,

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

TROIS VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

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

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

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

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

TÉLÉGRAPHIE ÉLECTRIQUE

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

PAR

L. MICHAUT,

Commis principal à la Direction technique
des Télégraphes de Paris.

M. GILLET,

Commis principal au Poste central
des Télégraphes de Paris.

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

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

TRAITÉ D'OPTIQUE

Par M. E. MASCART,

Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France, Directeur du Bureau Central Météorologique.

3 BEAUX VOLUMES, GRAND IN-8, AVEC ATLAS, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Systèmes optiques. Interférences. Vibrations. Diffraction. Polarisation. Double réfraction. Avec 199 figures et 2 planches; 1889..... 20 fr.

TOME II et ATLAS : Propriété des cristaux. Polarisation rotatoire. Réflexion vitrée. Réflexion métallique. Réflexion cristalline. Polarisation chromatique. Avec 113 figures et Atlas contenant 2 belles planches sur cuivre dont une en couleur (Propriété des cristaux. Coloration des cristaux par les interférences); 1891..... 25 fr.

TOME III : Polarisation par diffraction. Propagation de la lumière. Photométrie. Réfractions astronomiques. Un très fort volume avec 83 figures; 1893..... 20 fr.

LEÇONS

SUR L'ÉLECTRICITÉ ET LE MAGNÉTISME

Par M. DUHEM,

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

3 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Conducteurs à l'état permanent, avec 112 figures; 1891..... 16 fr.

TOME II : Les aimants et les corps diélectriques, avec 32 figures; 1892..... 14 fr.

TOME III : Courants linéaires, avec 71 figures; 1892..... 15 fr.

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE.

COURS ÉLÉMENTAIRE

DE

MANIPULATIONS DE PHYSIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AUX ÉCOLES ET AU CERTIFICAT DES ÉTUDES
PHYSIQUES ET NATURELLES.

Par M. Aimé WITZ,

Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

2^e édition, revue et augmentée. In-8, avec 77 figures; 1895..... 5 fr.

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE.

EXERCICES DE PHYSIQUE ET APPLICATIONS.

PRÉPARATOIRES A LA LICENCE.

Par M. Aimé WITZ,

Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

Un volume in-8, avec 114 figures; 1899..... 12 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE

PROBLÈMES ET CALCULS PRATIQUES D'ÉLECTRICITÉ

Par M. Aimé WITZ,

Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

Un volume in-8, avec 51 figures; 1893..... **7 fr. 50 c.**

TRAITÉ

DE

L'ÉLECTRICITÉ ET DU MAGNÉTISME

Par James Clerck MAXWELL,

Professeur de Physique expérimentale à l'Université de Cambridge,

Traduit de l'anglais, sur la 2^e édition, par M. SELIGMANN-LUI, ancien Élève de l'École Polytechnique, Ingénieur des Télégraphes, avec *Notes et Eclaircissements* par MM. CORNU, membre de l'Institut, et POTIER, Professeurs à l'École Polytechnique, et suivi d'un *Appendice sur la Théorie des quaternions*, par M. E. SARRAU, membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique.

Deux forts volumes grand in-8, avec 122 fig. et 20 pl.: 1885-1889..... **30 fr.**
Chaque volume se vend séparément..... **15 fr.**

LEÇONS

SUR L'ÉLECTRICITÉ ET LE MAGNÉTISME

Par E. MASCART et J. JOUBERT,

2^e ÉDITION, ENTIÈREMENT REFOUNDUE.

Par E. MASCART,

Professeur au Collège de France, Directeur du Bureau Central Météorologique.

2 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Phénomènes généraux et théorie. Grand in-8, avec 126 fig.; 1896. **25 fr.**

TOME II : (Paraitra en 1896)..... (Sous presse.)

CONDITIONS DE PUBLICATION.

Les *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme* seront publiées en 2 Volumes.

Le Tome I est mis en vente au prix de **25 francs**.

Le Tome II, dès à présent sous presse, paraîtra à la fin de l'année 1896.

Les acquéreurs du Tome I qui présenteront ou feront présenter par leur libraire habituel le **bon** contenu dans le Tome I aux éditeurs avant le **31 mars 1897**, auront le droit de retirer le Tome II au prix de **15 francs** et payeront par conséquent l'Ouvrage complet **40 francs**.

Dès la publication du Tome II, le prix des deux Volumes réunis sera porté, pour tous autres que les porteurs du **bon**, à **45 francs**, et le prix de chaque Volume vendu séparément sera de **25 francs**.

LA THÉORIE ATOMIQUE ET LA THÉORIE DUALISTIQUE,

TRANSFORMATION DES FORMULES.

DIFFÉRENCES ESSENTIELLES ENTRE LES DEUX THÉORIES,

Par M. LENOBLE,

Professeur de Chimie à l'Université libre de Lille.

In-18 jésus; 1896..... **2 fr.**

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE

Fondées par M.-C. LECHALAS, Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE MACHINES A VAPEUR
DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

ALHEILIG,

Ingénieur de la Marine,
Ex-Professeur à l'École d'application
du Génie maritime.

Camille ROCHE,

Industriel,
Ancien Ingénieur de la Marine.

2 BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : Thermodynamique théorique et applications. La machine à vapeur et les métaux qui y sont employés. Puissance des machines, diagrammes indicateurs. Freins. Dynamomètres. Calcul et dispositions des organes d'une machine à vapeur. Régulation, épures de détente et de régulation. Théorie des mécanismes de distribution, détente et changement de marche. Condensation, alimentation. Pompes de service. — Volume de XI-604 pages, avec 412 figures; 1895..... 20 fr.

TOME II : Forces d'inertie. Moments moteurs. Volants régulateurs. Description et classification des machines. Machines marines. Moteurs à gaz, à pétrole et à air chaud. Graissage, joints et presse-étoupes. Montage des machines et essais des moteurs. Pas-sation des marchés. Prix de revient, d'exploitation et de construction. Servo-moteurs. Tables numériques. — Volume de iv-560 pages, avec 281 figures; 1895..... 18 fr.

CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION

PAR

E. DEHARME,

Ingénieur principal du Service central
de la Compagnie du Midi.

A. PULIN,

Ingénieur, Inspecteur principal
de l'Atelier central des chemins de fer
du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche; 1895 (E. I.). 15 fr.

VERRE ET VERRERIE

PAR

Léon APPERT et Jules HENRIVAUX,
Ingénieurs.

Grand in-8, avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches; 1894 (E. I.)... 20 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

Par **M. C. BRICKA,**

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

2 VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : Études. — Construction. — Voie et appareils de voie. — Volume de VIII-634 pages avec 326 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers. — Volume de 709 pages avec 177 figures; 1894..... 20 fr.

COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par **M. J. DENFER,**

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. 20 FR.

CHARPENTERIE MÉTALLIQUE

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

Par **M. J. DENFER,**

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

2 VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chainages, linteaux et poitrails. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer. — Grand in-8 de 584 pages avec 479 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferments des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clôtures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas). — Grand in-8 de 626 pages avec 571 figures; 1894..... 20 fr.

ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par **M. Al. GOUILLY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par **Henri DE LAPPARENT**,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES; DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCONOMIE, LÉGISLATION.

GRAND IN-8 DE XII-533 PAGES, AVEC 111 FIG. ET 28 CARTES DANS LE TEXTE; 1895 (E. I.)..... 12 FR.

CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par **M. A. CRONEAU**,

Ingénieur de la Marine,
Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

2 VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.).

TOME I : Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de navires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts. — Gr. in-8 de 379 pages avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4^e doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. 18 fr.

TOME II : Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouvertures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et salissure. — Poids et résistance des coques. — Grand in-8 de 616 pages avec 359 fig.; 1894. 15 fr.

PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.

FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par **Ernest HENRY**,

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOL. GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.)..... 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le contrôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique (économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

BLANCHIMENT ET APPRÊTS
TEINTURE ET IMPRESSION

PAR

Ch.-Er. GUIGNET,
Directeur des teintures aux Manufac-
tures nationales
des Gobelins et de Beauvais.

F. DOMMER,
Professeur à l'École de Physique
et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris.

E. GRANDMOUGIN,

Chimiste, ancien préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHAN-
TILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.)..... 30 FR.

Cet important Ouvrage, avec 345 figures dans le texte et un choix d'échantillons de tissus, s'adresse surtout aux industriels; mais il sera aussi très apprécié par ceux qui désirent connaître l'état actuel des grandes industries textiles. Rien n'a été négligé par les Auteurs pour donner une idée aussi exacte que possible des merveilleuses machines récemment créées pour le traitement des fibres textiles à l'état brut ou sous la forme de fils et de tissu. L'emploi des matières colorantes nouvelles est décrit avec tous les détails nécessaires pour guider les praticiens.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par **M. A. JOANNIS,**

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

2 VOLUMES GRAND IN-8 (E. I.).

TOME I : Généralités. Carbures. Alcools. Phénols. Éthers. Aldéhydes Cétones. Quinones. Sucres. — Volume de 688 pages, avec figures; 1896..... 20 fr.

TOME II : Hydrates de carbone. Acides. Alcalis organiques. Amides. Nitrites. Composés azoïques. Radicaux organométalliques. Matières albuminoïdes. Fermentations. Matières alimentaires. (Pour paraître en 1896.)

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par **M. Georges LECHALAS,**

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

2 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT. (E. T. P.)

TOME I : Notions sur les trois pouvoirs. Personnel des Ponts et Chaussées. Principe d'ordre financier. Travaux intéressant plusieurs services. Expropriations. Dommages et occupations temporaires. — Volume de cXLVII-536 pages; 1889..... 20 fr.

TOME II (1^{re} PARTIE) : Participation des tiers aux dépenses des travaux publics. Adjudications. Fournitures. Régie. Entreprises. Concessions. — Volume de VIII-399 pages; 1893..... 10 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS.

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la science, de l'art et des applications pratiques.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fournier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE PAR LES PROCÉDÉS PELLICULAIRES,

Par M. George BALAGNY, Membre de la Société française de Photographie,
Docteur en droit.

2 volumes grand in-8, avec figures; 1889-1890.

On vend séparément :

TOME I : Généralités. Plaques souples. Théorie et pratique des trois développements au fer, à l'acide pyrogallique et à l'hydroquinone. 4 fr.

TOME II : Papiers pelliculaires. Applications générales des procédés pelliculaires. Phototypie. Contretypes. Transparents. 4 fr.

MANUEL DE PHOTOCHROMIE INTERFÉRENTIELLE.

Procédés de reproduction directe des couleurs; par M. A. BERTHIER.
In-18 jésus, avec figures; 1895. 3 fr. 50 c.

CE QU'IL FAUT SAVOIR POUR RÉUSSIR EN PHOTOGRAPHIE.

Par A. COURRÈGES, Praticien.

2^e édition, revue et augmentée. Petit in-8, avec 1 planche en photocollographie; 1896. 2 fr. 50 c.

LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE,

Par M. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens. . . 32 fr.

On vend séparément :

I^e PARTIE : Notions élémentaires. — Historique. — Épreuves négatives. — Principes communs à tous les procédés négatifs. — Épreuves sur albumine, sur collodion, sur gélatinobromure d'argent, sur pellicules, sur papier. Avec 2 planches spécimens et 120 figures; 1886. 16 fr.

II^e PARTIE : Épreuves positives : aux sels d'argent, de platine, de fer, de chrome. — Épreuves par impressions photomécaniques. — Divers : Les couleurs en Photographie. Épreuves stéréoscopiques. Projections, agrandissements, micrographie. Réductions, épreuves microscopiques. Notions élémentaires de Chimie, vocabulaire. Avec 2 planches spécimens et 114 figures; 1888. 16 fr.

Un supplément, mettant cet important Ouvrage au courant des derniers travaux, paraîtra en 1896.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE.

Théorie et pratique; par M. A.-L. DONNADIEU, Docteur ès Sciences,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Grand in-8, avec Atlas de 20 planches stéréoscopiques en photocollographie; 1892..... 9 fr.

LA PHOTOGRAPHIE SANS MAÎTRE,

Par M. Eugène DUMOULIN.

2^e édition, entièrement refondue. In-18 jésus, avec figures; 1896. 1 fr. 75 c.

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par M. C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr.

Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viendront compléter ce traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1^{er} Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

Les 5 volumes se vendent ensemble..... 60 fr.

DICTIONNAIRE PRATIQUE DE CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE,

Contenant une *Étude méthodique des divers corps usités en Photographie*, précédé de *Notions usuelles de Chimie* et suivi d'une description détaillée des *Manipulations photographiques*;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec figures; 1892..... 8 fr.

LES POSITIFS SUR VERRE.

Théorie et pratique. Les Positifs pour projections. Stéréoscopes et vitraux. Méthodes opératoires. Coloriage et montage;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec figures; 1892..... 4 fr. 50 c.

LA PRATIQUE DES PROJECTIONS.

Étude méthodique des appareils. Les accessoires. Usages et applications diverses des projections. Conduite des séances;

Par M. H. FOURTIER.

2 vol. in-18 jésus.

TOME I. Les Appareils, avec 66 figures; 1892..... 2 fr. 75 c.

TOME II. Les Accessoires. La Séance de projections, avec 67 fig.; 1893. 2 fr. 75 c.

LES LUMIÈRES ARTIFICIELLES EN PHOTOGRAPHIE.

Étude méthodique et pratique des différentes sources artificielles de lumières, suivie de recherches inédites sur la puissance des photopoudres et des lampes au magnésium;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec 19 figures et 8 planches; 1895..... 4 fr. 50 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LE FORMULAIRE CLASSEUR DU PHOTO-CLUB DE PARIS.

Collection de formules sur fiches renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois Parties: *Phototypes, Photocopies et Photocalques, Notes et renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections;

Par MM. H. FOURTIER, BOURGEOIS et BUCQUET.

Première Série; 1892..... 4 fr.
Deuxième Série; 1894..... 3 fr. 50 c.

LES PROJECTIONS SCIENTIFIQUES.

Étude des appareils, accessoires et manipulations diverses pour l'enseignement scientifique par les projections;

Par MM. H. FOURTIER et A. MOLTENI.

In-18 jésus de 300 pages, avec 113 figures; 1894.

Broché..... 3 fr. 50 c. | Cartonné..... 4 fr. 50 c.

DICTIONNAIRE SYNONYMIQUE FRANÇAIS, ALLEMAND, ANGLAIS, ITALIEN ET LATIN DES MOTS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES EMPLOYÉS EN PHOTOGRAPHIE;

Par M. ANTHONY GUERRONNAN.

Grand in-8; 1895..... 5 fr.

L'ART PHOTOGRAPHIQUE DANS LE PAYSAGE.

Étude et pratique;

Par HORSLEY-HINTON, — traduit de l'anglais par H. COLARD.

Grand in-8, avec 11 planches; 1894..... 3 fr.

LA PHOTOGRAPHIE MÉDICALE.

Applications aux Sciences médicales et physiologiques;

Par M. A. LONDE.

Grand in-8, avec 80 figures et 19 planches; 1893..... 9 fr.

VIRAGES ET FIXAGES.

Traité historique, théorique et pratique;

Par M. P. MERCIER,

Chimiste, Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

2 volumes in-18 jésus; 1892..... 5 fr.

On vend séparément:

I^{re} PARTIE: Notice historique. Virages aux sels d'or..... 2 fr. 75 c.

II^e PARTIE: Virages aux divers métaux. Fixages..... 2 fr. 75 c.

INSTRUCTIONS PRATIQUES POUR PRODUIRE DES ÉPREUVES IRRÉPROCHABLES AU POINT DE VUE TECHNIQUE ET ARTISTIQUE.

Par M. A. MULLIN,

Professeur de Physique au Lycée de Grenoble, Officier de l'Instruction publique.

In-18 jésus, avec figures; 1895..... 2 fr. 75 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

**TRAITÉ PRATIQUE
DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES.**

Par M. E. TRUTAT.

2 volumes in-18 jésus, avec 105 figures; 1891..... 5 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : Obtention des petits clichés; avec 52 figures..... 2 fr. 75 c.

II^e PARTIE : Agrandissements; avec 53 figures..... 2 fr. 75 c.

IMPRESSIONS PHOTOGRAPHIQUES AUX ENGRES GRASSES.

Traité pratique de Photocollographie à l'usage des amateurs;

Par M. E. TRUTAT.

In-18 jésus, av. nomb. fig. et 1 pl. en photocollographie; 1892... 2 fr. 75 c.

LA PHOTOTYPOGRAVURE A DEMI-TEINTES.

Manuel pratique des procédés de demi-teintes, sur zinc et sur cuivre;

Par M. Julius VERFASER.

Traduit de l'anglais par M. E. COUSIN, Secrétaire-agent de la Société française de Photographie.

In-18 jésus, avec 56 figures et 3 planches; 1895..... 3 fr.

TRAITÉ PRATIQUE DE PHOTOLITHOGRAPHIE.

Photolithographie directe et par voie de transfert. Photozincographie. Photocollographie. Autographie. Photographie sur bois et sur métal à graver. Tours de main et formules diverses;

Par M. LÉON VIDAL;

Officier de l'Instruction publique, Professeur à l'École nationale des Arts décoratifs.

In-18 jésus, avec 25 fig., 2 planches et spécimens de papiers autographiques; 1893..... 6 fr. 50 c.

MANUEL DU TOURISTE PHOTOGRAPHE.

Par M. LÉON VIDAL.

2 volumes in-18 jésus, avec nombreuses figures. Nouvelle édition, revue et augmentée; 1889..... 10 fr.

On vend séparément :

I^{re} PARTIE : Couches sensibles négatives. — Objectifs. — Appareils portatifs. — Obturateurs rapides. — Poso et Photométrie. — Développement et fixage. — Renforceurs et réducteurs. — Vernissage et retouche des négatifs..... 6 fr.

II^e PARTIE : Impressions positives aux sels d'argent et de platine. — Retouche et montage des épreuves. — Photographie instantanée. — Appendice indiquant les derniers perfectionnements. — Devis de la première dépense à faire pour l'achat d'un matériel photographique de campagne et prix courant des produits..... 4 fr.

MANUEL PRATIQUE D'ORTHOCHROMATISME.

Par M. LÉON VIDAL.

In-18 jésus, avec figures et 2 planches, dont une en photocollographie et un spectre en couleur; 1891..... 2 fr. 75 c.

NOUVEAU GUIDE PRATIQUE DU PHOTOGRAPHE AMATEUR.

Par M. G. VIEUILLE.

3^e édition, refondue et beaucoup augmentée. In-18 jésus, avec figures; 1892..... 2 fr. 75 c.

5235 B. — Paris, Imp. Gauthier-Villars et fils, 55, quai des Gr.-Augustins.

MASSON & C^{ie}, Éditeurs

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, Paris

P. n^o 6.

EXTRAIT DU CATALOGUE

VIENT DE PARAÎTRE

Leçons de

Géographie physique

Par **Albert de LAPPARENT**

Professeur à l'École libre de Hautes-Études
Ancien Président de la Commission centrale de la Société de Géographie

*1 volume in-8° contenant 117 figures dans le texte
et une planche en couleurs. . . 12 fr.*

Dans les derniers jours de 1893, lors de la discussion du budget devant le Sénat, M. Bardoux appelait l'attention du Ministre de l'Instruction publique sur la situation actuelle de l'enseignement de la Géographie physique. L'honorable sénateur constatait, sans être contredit par personne, qu'il n'y avait aujourd'hui en France qu'un seul cours complet sur la matière, celui que professait M. de Lapparent à l'École libre de Hautes-Études.

C'est ce cours que nous venons offrir au public. Après plusieurs années d'essais, l'auteur croit avoir réussi à unir en un véritable corps de doctrines ces intéressantes considérations, relatives à la genèse des formes géographiques, dont on peut dire qu'il a été en France le plus persévérant initiateur.

Aujourd'hui, muni de toutes les indispensables connaissances de détail que la rédaction et les remaniements successifs de son grand *Traité de Géologie* l'ont mis en mesure d'acquérir, il lui a semblé que l'heure était venue d'une synthèse, où ce qu'on peut appeler l'anatomie du globe terrestre ferait l'objet d'une exposition tout imprégnée des notions géologiques. Mais en même temps il a cherché à rendre cette intervention de la géologie aussi discrète que possible, en n'exigeant à cet égard que le minimum admissible de connaissances spéciales, comme aussi en se montrant de la plus grande sobriété dans l'emploi des termes techniques. C'est un des caractères par lesquels son œuvre se distingue des tentatives analogues déjà faites en Amérique et en Allemagne, et qui impliquent, de la part des lecteurs, une initiation géologique beaucoup plus complète que celle qu'il est prudent d'admettre aujourd'hui dans notre pays.

VIENT DE PARAÎTRE

Leçons

sur l'Électricité et le Magnétisme

De E. MASCART et J. JOUBERT

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

Par E. MASCART

Membre de l'Institut, Professeur au Collège de France
Directeur du bureau central de Météorologie

TOME PREMIER. — PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX ET THÉORIE

1 volume grand in-8° avec 130 figures dans le texte, 25 fr.

L'accueil fait par le public à cet ouvrage, épuisé depuis plusieurs années, nous engageait à en donner une seconde édition, mais il a paru nécessaire d'en remanier presque entièrement la rédaction pour tenir compte des progrès accomplis dans le domaine de l'électricité. Les modifications introduites dans le texte primitif et les développements nouveaux qu'exigent l'état actuel de la science, n'ont pas modifié le plan général de cet ouvrage.

Le premier volume continuera à constituer une sorte de corps de doctrine, renfermant l'ensemble des faits et des conceptions qui ont servi à le coordonner. Le second volume sera plus spécialement consacré à l'étude des méthodes d'observations, au détail des expériences et à l'examen des principaux caractères que présentent les applications si nombreuses de l'électricité dans l'industrie.

Le tome II, dès à présent sous presse, paraîtra à la fin de 1896. Les acquéreurs du tome I trouveront dans le volume un bon qu'il leur suffira de présenter avant le 31 mars 1897 pour avoir le droit de relire le tome II au prix de 15 francs; ils paieront par conséquent l'ouvrage complet quarante francs (au lieu de 45 à l'apparition du tome II).

PRÉPARATION A L'ÉCOLE SPÉCIALE MILITAIRE DE SAINT-CYR

Précis de Géographie

PAR

Marcel DUBOIS

Professeur de Géographie coloniale
à la Faculté des lettres de Paris.

Camille GUY

Ancien élève de la Sorbonne
Prof^r agrégé de Géographie et d'Histoire.

UN TRÈS FORT VOLUME IN-8°

Avec nombreuses cartes, croquis et figures dans le texte.

Broché. . . 12 fr. 50 — Relié. . . 14 fr.

Ce nouvel ouvrage est une adaptation des connaissances géographiques à la première éducation militaire qu'on exige des candidats à Saint-Cyr et qui les prépare à la Géographie que nos officiers leur enseigneront plus tard à l'École avec une supériorité incontestée.

Le **Précis de Géographie** reste fidèle à la méthode que les Maîtres et les Élèves apprécient dans les ouvrages antérieurs de M. Marcel Dubois. C'est le livre d'une classe vraiment spéciale et orientée dans une direction déterminée faisant la part de l'éducation large et libérale du futur officier sans jamais négliger la préoccupation immédiate de l'examen.

Précis d'Histoire MODERNE ET CONTEMPORAINE

Par **F. CORRÉARD**

Professeur au lycée Charlemagne.

Un volume in-8° de 800 pages. Broché. 10 fr. 50. Relié. 12 fr.

En rédigeant cet ouvrage l'auteur a eu constamment présente à l'esprit l'indication suivante qui figure en note du programme des conditions d'admission à l'École de Saint-Cyr. « Le programme de l'examen d'histoire et de géographie a été rapproché, autant que possible, du programme d'enseignement des lycées pour éviter que les candidats ne se croient obligés à se donner une préparation trop spéciale et nuisible par là même à leur éducation intellectuelle. Les candidats doivent, avant toutes choses, faire preuve de connaissances générales et réfléchies en histoire. L'examen ne portera pas sur les menus détails de l'histoire des guerres. » En conséquence l'auteur, suivant la méthode employée dans les précédents ouvrages, s'est attaché d'abord à choisir et à caractériser les faits et les personnages significatifs, puis à marquer la suite et l'enchaînement des événements. Pour les opérations militaires mentionnées dans le programme, il s'est efforcé de faire comprendre le sens et le but soit des campagnes, soit des batailles, en évitant les considérations trop techniques qui supposent des connaissances que les candidats n'auront que plus tard.

VIENT DE PARAÎTRE

Traité

des

Matières colorantes

ORGANIQUES ET ARTIFICIELLES

de leur préparation industrielle et de leurs applications

PAR

Léon LEFÈVRE

Ingenieur (E. I. R.), Préparateur de chimie à l'École Polytechnique.

Préface de **E. GRIMAUX**, membre de l'Institut.

2 volumes grand in-8° comprenant ensemble 1650 pages, reliés toile anglaise, avec 31 gravures dans le texte et 261 échantillons.

Prix des deux volumes : 90 francs.

Le *Traité des matières colorantes* s'adresse à la fois au monde scientifique par l'étude des travaux réalisés dans cette branche si compliquée de la chimie, et au public industriel par l'exposé des méthodes rationnelles d'emploi des colorants nouveaux.

L'auteur a réuni dans des tableaux qui permettent de trouver facilement une couleur quelconque, toutes les couleurs indiquées dans les mémoires et dans les brevets. La partie technique contient, avec l'indication des brevets, les procédés employés pour la fabrication des couleurs, la description et la figure des appareils, ainsi que la description des procédés rationnels d'application des couleurs les plus récentes. Cette partie importante de l'ouvrage est illustrée par un grand nombre d'échantillons teints ou imprimés. Les échantillons, *tous fabriqués spécialement pour l'ouvrage*, sont sur soie, sur cuir, sur laine, sur coton et sur papier. Dans cette partie technique, l'auteur a été aidé par les plus éminents praticiens.

Un spécimen de 8 pages, contenant deux pages de tableaux (couleurs azoïques), six types d'échantillons, deux pages de texte et un extrait de la table alphabétique, est à la disposition de toute personne qui en fait la demande.

Chimie

VIENT DE PARAÎTRE

des Matières colorantes

PAR

A. SEYEWETZ

Chef des travaux

à l'École de chimie industrielle de Lyon

P. SISLEY

Chimiste - Coloriste

PREMIER FASCICULE

Considérations générales. Matières colorantes nitrées. Matières colorantes azoxyques. Matières colorantes azoïques (1^{re} partie).
1^{er} fascicule in-8° de 152 pages 6 fr.

Les auteurs, dans cette importante publication, se proposent de réunir sous la forme la plus rationnelle et la plus condensée tous les éléments pouvant contribuer à l'enseignement de la chimie des matières colorantes, qui a pris aujourd'hui une extension si considérable.

Cet ouvrage sera, par le plan sur lequel il est conçu, d'une utilité incontestable non seulement aux chimistes se destinant soit à la fabrication des matières colorantes, soit à la teinture, mais à tous ceux qui sont désireux de se tenir au courant de ces remarquables industries.

Conditions de la publication. — La Chimie des Matières colorantes artificielles sera publiée en cinq fascicules de deux mois en deux mois. On peut dès à présent souscrire à l'ouvrage complet au prix de 25 fr., payables en recevant le premier fascicule. A partir de la publication du cinquième fascicule, ce prix sera porté à 30 fr.

Pouvoir calorifique

VIENT DE PARAÎTRE

des Combustibles

SOLIDES, LIQUIDES ET GAZEUX

Par **M. SCHEURER-KESTNER**

1 volume in-16 avec figures dans le texte 5 fr.

Cet ouvrage se compose de deux parties : Dans la première, l'auteur expose les systèmes et procédés dont on a fait usage pour chercher à se rendre compte de la chaleur dégagée pendant la combustion. Dans la seconde, il indique les règles à suivre dans les expériences industrielles qui ont pour but de déterminer le pouvoir calorifique d'un combustible. On a recherché tout ce qui a été publié à ce sujet depuis vingt-cinq ans, c'est-à-dire depuis le moment où la chaleur de combustion de la houille a été déterminée pour la première fois. Des tableaux, annexés aux chapitres, donnent les résultats connus pour les différents combustibles. On y a ajouté la composition chimique des combustibles, chaque fois que cela a été possible

A. DE LAPPARENT

Traité de Géologie. *Ouvrage couronné par l'Institut. 3^e édition, entièrement refondue. 2 volumes gr. in-8^o, de 1650 pages avec 726 gravures dans le texte. 24 fr.*

Cours de Minéralogie. *Ouvrage couronné par l'Institut. 2^e édition, très augmentée. 1 vol. gr. in-8^o de 650 pages avec 598 gravures dans le texte et une planche chromolithographiée 15 fr.*

LE LIVRE DES ORCHIDÉES

Botanique, Histoire, Géographie, Culture

PAR

Le Comte OSWALD de KERCHOVE de DENTERGHEM

PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ ROYALE D'AGRICULTURE
ET DE BOTANIQUE DE GAND

1 vol. gr. in-8^o orné de 31 planches coloriées et de plus de 300 gravures.

Prix : 30 francs

Ce livre, d'une lecture facile et attachante, renferme les principales données que nous possédons actuellement sur l'organisation botanique, le lieu d'origine et le mode rationnel de traitement de ces plantes admirées et cultivées de nos jours dans toutes les serres.

VIENT DE PARAÎTRE

CAMBODGE & JAVA

Ruines Khmères et Javanaises

(1893-1894)

Texte et dessins de **M. Albert TISSANDIER**

CHARGÉ D'UNE MISSION PAR M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

*1 vol. in-4^o, avec 30 planches hors texte,
1 carte, 52 gravures et plans 25 fr.*

M. Albert Tissandier donne dans ce volume la description de son voyage exécuté en 1893-1894 aux ruines célèbres de Angkor Thom, l'antique capitale du Cambodge, d'Angkor Vat, la pagode royale et les autres édifices qui les environnaient à l'époque de la prospérité du peuple Khmer. L'auteur passe ensuite à Java et décrit les curieux monuments de Bourou Bondor, de Probanam, etc., qui excitent encore aujourd'hui l'admiration des voyageurs. Il termine son ouvrage par sa traversée rapide de l'Australie, son chemin de retour en France.

Au moment de la convention anglo-française du 15 janvier 1896, ce livre à la fois pittoresque et archéologique devient, en ce qui concerne le Cambodge, d'autant plus intéressant. Il montre avec ses nombreux plans et dessins, l'importance des édifices artistiques que la France va pouvoir rendre à Sa Majesté Norodom, dont les ancêtres ont été les glorieux rois Khmères. Elle remettra en même temps au Cambodge, ce qui est plus appréciable encore à d'autres titres, la riche et fertile province de Battambang.

SUITES AU PRODROMUS

TOME IX

VIENT DE PARAÎTREBromeliaceæ

AUCTORE

CAROLO MEZ

1 fort volume grand in-8° de LXXXVIII-990 pages. . 34 fr.

Le nombre total des espèces décrites dans le volume que nous offrons au public ne s'élève pas à moins de 995, dont 239, soit près du quart, ont été ou sont encore cultivées dans les serres où elles portent, il est vrai, trop souvent des noms inexacts. Or, M. Mez s'est justement appliqué à réformer cette nomenclature horticole, s'efforçant en même temps d'éclaircir, autant que possible, la question de l'origine des espèces cultivées et en ayant toujours soin d'indiquer les serres dans lesquelles il les a étudiées. C'est dire que son ouvrage ne s'adresse pas uniquement aux botanistes de profession et qu'il sera presque indispensable aux horticulteurs sérieux ainsi qu'aux nombreux amateurs de ces végétaux si éminemment décoratifs, dont plusieurs fournissent aussi des produits utiles à l'homme, tels que le fruit de l'ananas et diverses sortes de fibres textiles.

La monographie de M. Mez commence par une remarquable introduction en langue française, donnant un résumé de tout ce que l'on sait aujourd'hui sur l'anatomie, la morphologie, la biologie et la distribution géographique des Broméliacées. Vient ensuite la partie descriptive, rédigée en latin, selon l'usage constamment suivi dans le *Prodrômus* et ses *Suites*. La classification des espèces a été entièrement refaite sur des bases nouvelles et rendue plus précise et plus rationnelle. Les tribus et les genres sont invariablement précédés de conspectus détaillés grâce auxquels les déterminations de Broméliacées seront dorénavant rendues des plus faciles. Enfin la monographie se termine par un index des numéros de collecteurs ainsi que de tous les noms cités dans le volume.

La Photographie moderne

TRAITÉ PRATIQUE DE LA PHOTOGRAPHIE

ET DE SES

APPLICATIONS A L'INDUSTRIE ET A LA SCIENCE

Par M. **Albert LONDE**

Directeur du Service photographique de la Salpêtrière,
Président de la Société d'excursions des Amateurs de photographie,
Secrétaire général adjoint de la Société française de Photographie,
Président d'honneur du Photo-Club de Lyon,
Officier de l'Instruction publique.

DEUXIÈME ÉDITION

complètement refondue et considérablement augmentée.

1 vol. in-8° relié toile avec 346 figures dans le texte et 5 planches
hors texte (dont 4 frontispice). . . . 15 fr.

Dans cette science nouvelle qui se développe tous les jours, la nécessité d'une direction se fait d'autant plus sentir que les progrès sont plus sensibles : pour discerner le bon du mauvais ou du médiocre, il faut une somme de connaissances et une expérience pratique que l'on ne saurait demander à celui qui ne fait de la photographie qu'une occupation passagère.

La plupart des auteurs n'ont pas compris la nécessité de cette direction à donner au débutant, et c'est par des compilations de recettes et de formules qu'ils prétendent initier à la photographie.

Tout en reconnaissant la valeur de ces formulaires pour ceux qui se sont spécialisés, l'auteur n'est pas tombé dans la même erreur : dans chaque hypothèse il a donné la solution la plus simple et la plus sûre, de façon à permettre au lecteur, qui voudra bien le suivre fidèlement, d'atteindre le but sans tâtonnements.

ANNALES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

DERNIERS VOLUMES PARUS :

- Histoire de la compensation en droit Romain**, par C. APPLETON, professeur à la Faculté de Lyon. 1 vol. in-8°. . . . 7 fr. 50
- Sur la représentation des courbes algébriques**, par LÉON AUTONNE, ingénieur des ponts et chaussées, maître de conférences à la Faculté de Lyon. 1 vol. in-8°. . . . 3 fr.
- La République des Provinces-Unies, la France et les Pays-Bas espagnols, de 1630 à 1650**, par A. WADDINGTON, professeur adjoint à la Faculté des lettres de Lyon. Tome I (1630-1642). 1 vol. in-8°. . . . 6 fr.
- Phonétique historique et comparée du sanscrit et du zend**, par PAUL REGNAUD, professeur de sanscrit et de grammaire comparée à la Faculté des lettres de Lyon. 1 vol. in-8°. . . 5 fr.
- Recherches sur quelques dérivés surchlorés du phénol et du benzène**, par ÉTIENNE BARRAL, chargé des fonctions d'agrégé à la Faculté de Lyon, pharmacien de 1^{re} classe. 1 vol. in-8°. 5 fr.
- Saint Ambroise et la morale chrétienne au IV^e siècle**, par RAYMOND THAMIN, professeur de philosophie au lycée Condorcet. 1 vol. in-8°. . . . 7 fr. 50

VIENT DE PARAÎTREL'Orientation nouvellede la Politique sanitairePar le **Professeur PROUST**Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu
Inspecteur général des services sanitaires

1 volume in-8° avec figures dans le texte et 1 carte en couleurs, 40 fr.

Depuis que l'inspection générale des services sanitaires lui a été confiée, la préoccupation constante de l'auteur a été de diminuer autant que possible les entraves imposées au commerce et à la navigation, en sauvegardant bien entendu d'une manière complète les intérêts supérieurs de la santé publique. Il a cherché à substituer à d'interminables quarantaines des mesures infiniment moins vexatoires, plus rationnelles, plus scientifiques et offrant pour la défense des nations des garanties au moins équivalentes. Ces réformes, d'abord acceptées en France, ont été adoptées par les autres nations et sont devenues bientôt la base des conventions internationales. C'est ce qui s'est passé à Venise en 1892, à Dresde en 1893 et à Paris en 1894. Aus-i le professeur Proust a-t-il pensé qu'il ne serait peut-être pas sans intérêt d'exposer les conditions de cette nouvelle orientation sanitaire. C'est là la raison de cet ouvrage. En ce qui concerne l'extérieur, il trace l'histoire des conférences sanitaires internationales; pour ce qui a trait à l'intérieur, il étudie le nouveau Règlement de police sanitaire maritime de 1896.

VIENT DE PARAÎTREHygiène des Animaux domestiquesdans la production du laitPar **Calixte PAGÈS**Vétérinaire sanitaire de Paris et de la Seine
Docteur en médecine, Docteur ès sciences

1 volume in-16 3 fr.

Dans un premier chapitre, l'auteur s'est proposé de démontrer l'influence de la nature des aliments sur l'organisme des animaux domestiques, et, en particulier, sur la sécrétion lactée, il étudie ensuite l'hygiène des femelles laitières en dehors de toute destination économique.

En troisième lieu, l'auteur examine les femelles laitières d'après leur destination économique qui peut être la production du lait-fermé, du lait-fromager, du lait-bourrier, du lait-aliment et du lait médicament.

La dernière partie de l'ouvrage est consacrée à l'étude des principales femelles domestiques utilisées ou utilisables dans l'industrie laitière. En raison de son importance, l'étude de la vache laitière a reçu ici, comme dans les autres parties, tous les développements qu'elle mérite.

On trouvera, dans cette dernière partie, les rations qui conviennent aux femelles affectées à la production du lait-aliment, particulièrement du lait destiné aux enfants du premier âge.

Traité de

Pathologie générale

PUBLIÉ PAR

Ch. BOUCHARD

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR DE PATHOLOGIE GÉNÉRALE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

G.-H. ROGER

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

CONDITIONS DE LA PUBLICATION :

Le Traité de Pathologie générale sera publié en 6 volumes grand in-8°. Chaque volume comprendra environ 900 pages, avec nombreuses figures dans le texte. Les tomes I et II sont en vente. Les autres volumes seront publiés successivement et à des intervalles rapprochés.

Prix de la Souscription, 1^{er} janvier 1896 102 fr.

DIVISIONS DU TOME I

1 vol. grand in-8° de 1018 pages avec figures dans le texte. 18 fr.

- H. ROGER. — Introduction à l'étude de la pathologie générale.
- H. ROGER et P.-J. CADIOT. Pathol. comparée de l'homme et des animaux.
- P. VUILLEMIN. Considérations générales sur les maladies des végétaux.
- MATHIAS DUVAL. — Pathogénie générale de l'embryon. Tératogénie.
- LE GENDRE. — L'hérédité et la pathologie générale.
- BOURCY. — Predisposition et immunité.
- MARFAN. — La fatigue et le surmenage.
- LEJARS. — Les Agents mécaniques.
- LE NOIR. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son.
- D'ARSONVAL. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante.
- LE NOIR. — Les Agents chimiques : les caustiques.
- H. ROGER. — Les intoxications.

DIVISIONS DU TOME II

1 vol. grand in-8° de 932 pages avec figures dans le texte. . . 18 fr.

- CHARRIN. — L'infection.
- GUIGNARD. — Notions générales de morphologie bactériologique.
- HUGOUNENQ. — Notions de chimie bactériologique.
- CHANTEMERSE. — Le sol, l'eau et l'air agents de transmission des maladies infectieuses.
- GABRIEL ROUX. — Les microbes pathogènes.
- LAVERAN. — Des maladies épidémiques.
- RUFFER. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes.
- R. BLANCHARD. — Les parasites.

Leçons de Thérapeutique

PAR LE

D^r Georges HAYEM

Membre de l'Académie de médecine,
Professeur à la Faculté de médecine de Paris

5 VOLUMES PUBLIÉS

LES MÉDICATIONS : 4 volumes grand in-8° ainsi divisés :

1^{re} Série. — Les médications. — Médication désinfectante. — Médication sthénique. — Médication antipyrétique. — Médication antiphlogistique. **8 fr.**

2^e Série. — De l'action médicamenteuse. — Médication antihydropique. — Médication hémostatique. — Médication reconstituante. — Médication de l'anémie. — Médication du diabète sucré. — Médication de l'obésité. — Médication de la douleur. . . . **8 fr.**

3^e Série. — Médication de la douleur (suite). — Médication hypnotique. —

Médication stupéfiante. — Médication antispasmodique. — Médication excitatrice de la sensibilité. — Médication hypercinétique. — Médication de la kinésitaraxie cardiaque. — Médication de l'asystolie. — Médication de l'ataxie et de la neurasthénie cardiaque. **8 fr.**

4^e Série. — Médication antidyspeptique. — Médication antidyspnéique. — Médication de la toux. — Médication expectorante. — Médication de l'albuminurie. — Médication de l'urémie. — Médication antisudorale. . . . **12 fr.**

LES AGENTS PHYSIQUES ET NATURELS :

Agents thermiques. — Électricité. — Modifications de la pression atmosphérique. Climats et eaux minérales.

1 volume grand in-8° avec nombreuses figures et 1 carte des eaux minérales et stations climatiques. **12 fr.**

Traité élémentaire

de Clinique thérapeutique

Par le **D^r G. LYON**

Ancien interne des hôpitaux de Paris
Ancien chef de clinique à la Faculté de médecine

1 volume in-8°. **15 fr.**

Dans cet ouvrage, très au courant de l'état actuel de la thérapeutique, les maladies sont classées par ordre alphabétique. Le traitement suit leur description, et à côté de ce traitement, on trouve l'indication des grands symptômes morbides avec un aperçu des moyens cliniques permettant de faire le diagnostic de leurs causes, de telle sorte que la clinique et la thérapeutique s'y trouvent entièrement associées.

Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

Simon DUPLAY

Professeur de clinique chirurgicale
à la Faculté de Médecine de Paris
Membre de l'Académie de Médecine.

Paul RECLUS

Professeur agrégé à la Faculté
de Médecine de Paris
Chirurgien des hôpitaux
Membre de la Société de chirurgie

PAR MM.

BERGER — BROCA — DELBET — DELENS — FORGUE
GÉRARD-MARCHANT — HARTMANN — HEYDENREICH
JALAGUIER — KIRMISSON — LAGRANGE — LEJARS
MICHAUX — NÉLATON — PEYROT — PONCET — POTHERAT
QUÉNU — RICARD — SEGOND — TUFFIER — WALTHER

8 volumes grand in-8° avec nombreuses figures. 150 fr.

Traité de Médecine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

CHARCOT

Prof de clinique des maladies nerveuses
à la Faculté de médecine de Paris,
Membre de l'Institut.

BOUCHARD

Professeur de pathologie générale
à la Faculté de médecine de Paris
Membre de l'Institut.

BRISSAUD

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris,
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

PAR MM.

BABINSKI — BALLEZ — P. BLOCQ — BOIX — BRAULT
CHANTEMESSE — CHARVIN — CHAUFFARD — COURTOIS-SUFFIT
DUTIL — GILBERT — L. GUINON — GEORGES GUINON
HALLION — LAMY — LE GENDRE — MARFAN — MARIE — MATHIEU
NETTER — OETTINGER — ANDRÉ PETIT
RICHARDIÈRE — ROGER — RUVAULT — SOUQUES — THIBIERGE
THOINOT — FERNAND WIDAL

6 volumes grand in-8° avec nombreuses figures. 125 fr.

Précis de Microbie

TECHNIQUE ET MICROBES PATHOGÈNES

PAR MM.

D^r L.-H. THOINOTProfesseur agrégé à la Faculté
Médecin des hôpitaux**E.-J. MASSELIN**

Médecin-Vétérinaire

OUVRAGE COURONNÉ PAR LA FACULTÉ

(PRIX JEUNESSE)

TROISIÈME ÉDITION

revue et augmentée

AVEC 93 FIGURES DONT 22 EN COULEURS

1 vol. in-18 diamant, cartonné à l'anglaise, tranches rouges. 7 fr.

A côté des ouvrages considérables de France ou de l'Étranger, des revues nouvelles, faisant connaître les travaux des maîtres en l'art, d'étudier les infiniment petits, il fallait, pour ne pas oublier les nombreuses précautions que réclame la microbie expérimentale, un aide-mémoire, comme on disait jadis de tous ces petits livres qu'on emportait avec soi à l'amphithéâtre. Les maîtres, les habiles eux-mêmes manquent parfois une expérience, pour une omission légère; à plus forte raison les élèves, les praticiens peu expérimentés. C'est pour ceux-ci que ce livre est fait et il est conçu de façon à être, avant tout, utile...
(*Revue sanitaire de la Province.*)

Nulle science n'a marché plus vite que la microbie, c'est presque un livre nouveau qui est offert au public médical, tant sont nombreux les changements et additions qu'il a dû subir. Les auteurs ont retranché de cette seconde édition des chapitres qui figuraient dans la première et n'ont traité que deux parties, la Technique et les Microbes pathologiques pour l'homme et les animaux.

VIENT DE PARAÎTRE

Traité de Chirurgie cérébrale

PAR

A. BROCAChirurgien des hôpitaux de Paris
Prof^r agrégé à la Faculté de médecine**P. MAUBRAC**Ancien prosecteur
à la Faculté de médecine de Bordeaux

1 volume in-8° avec 72 figures dans le texte 12 fr.

Dans ce livre, les auteurs ont réuni les documents relatifs à cette chirurgie née d'hier et cependant déjà très étendue. Dans une première partie, ils étudient les généralités, c'est-à-dire les grandes indications thérapeutiques et le manuel opératoire, d'après les données actuelles de l'anatomie, de la topographie crânio-cérébrale et de la physiologie des localisations. Dans la seconde partie, sont passées en revue les diverses lésions justiciables de la chirurgie : lésions traumatiques récentes et anciennes, complications des otites, tumeurs, hémorragies et ramollissements, microcéphalie, hydrocéphalie, épilepsie. Ce livre est avant tout écrit au point de vue clinique. Les observations personnelles de M. A. Broca sont au nombre de 31. La bibliographie, avec observations résumées, est très abondante et exacte.

VIENT DE PARAÎTRE

Leçons de Clinique Médicale

(HOTEL-DIEU 1894-1895)

Par le D^r Pierre MARIE

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

1 volume in-8° avec 57 figures dans le texte 6 fr.

Ce volume contient quelques-unes des leçons faites à l'Hôtel-Dieu par M. Pierre Marie pendant un remplacement du professeur G. Sée. La série de ces 16 leçons est consacrée aux sujets suivants : **Rhumatisme chronique infectieux et rhumatisme chronique arthritique.** — **Déformations thoraciques dans quelques affections médicales** (particulièrement « thorax en entonnoir »). — **Des Diabètes sucrés** (3 leçons sont consacrées à ce sujet, elles contiennent des documents intéressants sur différents points tels que l'intervention chirurgicale dans le diabète, le diabète conjugal, la pluralité des diabètes sucrés, l'hémiplégie des diabétiques, etc.). — **Du Diabète bronzé** (l'auteur donne un tableau général de cette affection et soutient qu'il s'agit non pas d'une complication du diabète sucré, mais d'une entité morbide spéciale plus ou moins voisine du diabète sucré). — **Albuminurie cyclique** (celle-ci dans sa forme pure serait due à un trouble dans l'action du grand sympathique). — **Cyanose congénitale par malformations cardiaques** (à l'occasion de deux cas dont un avec autopsie, l'auteur étudie celles des malformations cardiaques qui sont compatibles avec une certaine survie, les seules qui en réalité intéressent le clinicien ; dans cette étude, il s'appuie constamment sur l'embryologie cardiaque, sommairement mais clairement exposée grâce à de nombreuses figures). — La dernière leçon est consacrée à la **Neurofibromatose généralisée**, affection encore peu connue du public médical, bien qu'assez fréquemment observée. Ici encore un grand nombre de très curieuses figures permettent au lecteur de se faire une idée exacte de cette singulière maladie.

VIENT DE PARAÎTRE

Précis**d'Obstétrique**

PAR

A. RIBEMONT-DESSAIGNES

Agrégré de la Faculté de Médecine, Accoucheur de l'hôpital Beaujon

ET

G. LEPAGEAncien chef de clinique obstétricale à la Faculté de Médecine
Accoucheur des hôpitaux.

Deuxième Édition

1 vol. in-8° de 1300 pages, avec 546 figures dans le texte
dont 433 dessinées par A. RIBEMONT-DESSAIGNES.

Relié toile 30 fr.

« Notre désir, disaient MM. Ribemont-Dessaignes et Lepage dans la préface de la première édition de cet ouvrage, est d'être utile aux étudiants; à ceux-ci de dire si nous avons réussi. »

La réponse a été péremptoire : en moins d'un an cette première édition a été complètement épuisée. Nous annonçons aujourd'hui la seconde, dans laquelle les différentes questions actuellement en discussion parmi les accoucheurs ont été soigneusement mises au point; c'est ainsi que les auteurs ont ajouté nombre de notions nouvelles sur la *pathologie de la grossesse*, les *opérations obstétricales*, le *traitement des suites de couches pathologiques*, etc. Pour la partie anatomique on a mis à contribution les leçons de M. Mathias-Duval sur l'*œuf et son développement*, ainsi que les travaux de M. L.-H. Farabeuf sur l'anatomie obstétricale et en particulier sur les *articulations du bassin*; on a tenu également à faire connaître les instruments nouveaux imaginés par L. Farabeuf pour la symphyséotomie. Enfin les auteurs ont demandé aux différents maîtres de l'obstétrique française de leur signaler les lacunes de la première édition, afin de les combler.

VIENT DE PARAÎTRE

Les

Médicaments chimiques

PAR

Léon PRUNIER

Membre de l'Académie de Médecine,
Pharmacien des Hôpitaux,
Professeur à l'École supérieure de Pharmacie.

Première partie : COMPOSÉS MINÉRAUX

1 vol. grand in-8° de 625 pages avec 137 figures dans le texte. 15 fr.

L'ouvrage que nous publions aujourd'hui est le résumé des cours professés par l'auteur à l'École supérieure de pharmacie (chaire de pharmacie chimique) et romaniés pendant dix années consécutives. Ce n'est point un traité de chimie pas plus qu'un traité de pharmacologie, et moins encore un formulaire ou un manuel. C'est un résumé technique et professionnel dans lequel médecins, pharmaciens ou étudiants trouveront rassemblés et coordonnés les documents, dispersés un peu partout, qui peuvent intéresser l'étude chimique des médicaments, mais rien autre. L'ensemble conservera, nécessairement, les grandes lignes de la chimie générale, mais dans chaque groupe ou chaque cas particulier, les détails sont dispersés de manière à mettre en lumière ce qu'ils offrent de spécialement utilisable pour les applications pharmaceutiques et médicales.

Les MÉDICAMENTS CHIMIQUES forment deux parties : la première est consacrée aux COMPOSÉS MINÉRAUX, la seconde aux COMPOSÉS ORGANIQUES.

La deuxième partie (Composés organiques) paraîtra avant la fin de l'année 1896.

Chaque partie forme un tout et peut être vendue séparément. Prix de chaque volume séparé. 15 fr.

Paris. — Imprimerie L. MARETHEUX, 1, rue Cassetto. — 7673.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

DIRIGÉE PAR M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Collection de 300 volumes petit in-8 (30 à 40 volumes publiés par an)

CHAQUE VOLUME SE VEND SÉPARÉMENT : BROCHÉ, 2 FR. 50; CARTONNÉ, 3 FR.

Ouvrages parus

Section de l'Ingénieur

- R.-V. PICOU. — Distribution de l'électricité. — I. Installations isolées. II. Usines centrales.
- A. GOUILLY. — Transmission de la force par air comprimé ou raréfié.
- DUQUESNAY. — Résistance des matériaux.
- DWELSHAUVERS-DERY. — Étude expérimentale calorimétrique de la machine à vapeur.
- A. MADAMET. — Tiroirs et distributeurs de vapeur.
- MAGNIER DE LA SOURCE. — Analyse des vins.
- ALHEILIG. — Recette, conservation et travail des bois.
- ARMÉ WITZ. — Thermodynamique à l'usage des Ingénieurs.
- LINDET. — La bière.
- TH. SCHLESING fils. — Notions de chimie agricole.
- SAUVAGE. — Divers types de moteurs à vapeur.
- LE CHATELIER. — Le Grisou.
- MADAMET. — Détente variable de la vapeur. Dispositifs qui la produisent.
- DUBÉBOUT. — Appareils d'essai des moteurs à vapeur.
- CRONEAU. — Canon, torpilles et cuirasse.
- H. GAUTIER. — Essais d'or et d'argent.
- LECOMTE. — Les textiles végétaux.
- ALHEILIG. — Corderie. Cordages en chanvre et en fils métalliques.
- DE LAUNAY. — I. Formation des gîtes métallifères. — II. Statistique de la production des gîtes métallifères.
- BERTIN. — État actuel de la marine de guerre.
- FERDINAND JEAN. — L'industrie des peaux et des cuirs.
- BERTHELOT. — Traité pratique de calorimétrie chimique.
- DE VIARIS. — L'art de chiffrer et déchiffrer les dépêches secrètes.
- MADAMET. — Épures de régulation.
- GUILLEAUME. — Unités et étalons.
- WIDMANN. — Principes de la machine à vapeur.
- MINEL (P.). — Électricité industrielle. (2 vol.).

Section du Biologiste

- FAISANS. — Maladies des organes respiratoires. Méthodes d'exploration. Signes physiques.
- MAGNAN et SÉRIEUX. — Le délire chronique à évolution systématique.
- AUVARD. — Gynécologie. — Séméiologie génitale.
- G. WEISS. — Technique d'électrophysiologie.
- BAZY. — Maladies des voies urinaires. — Urètre. Vessie.
- WURTZ. — Technique bactériologique.
- TROUSSEAU. — Ophtalmologie. Hygiène de l'œil.
- FÉRÉ. — Épilepsie.
- LAVERAN. — Paludisme.
- POLIN et LABIT. — Examen des aliments suspects.
- BERGONIE. — Physique du physiologiste et de l'étudiant en médecine.
- AUVARD. — Menstruation et fécondation.
- MÉGNIN. — Les acariens parasites.
- DEMELIN. — Anatomie obstétricale.
- CUÉNOT. — Les moyens de défense dans la série animale.
- A. OLIVIER. — La pratique de l'accouchement normal.
- BERGÉ. — Guide de l'étudiant à l'hôpital.
- CHARRIN. — Les poisons de l'organisme. I. Poisons de l'urine. — II. Poisons du tube digestif.
- ROGER. — Physiologie normale et pathologique du foie.
- BROcq et JACQUET. — Précis élémentaire de dermatologie. — I. Pathologie générale cutanée. — II. Maladies en particulier. — III. Dermatoses microbiennes et néoplasies. — IV. Dermatoses inflammatoires. Dermato-neuroses.
- HANOT. — De l'endocardite aiguë.
- WEILL-MANTOU. — Guide du médecin d'assurances sur la vie.
- LANGLOIS. — Le lait.
- DE BRUN. — Maladies des pays chauds. — I. Maladies climatiques et infectieuses. — II. Maladies de l'appareil digestif, des lymphatiques et de la peau.
- BROCA. — Le traitement des ostéo-arthrites tuberculeuses des membres chez l'enfant.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

Ouvrages parus et en cours de publication

Section de l'Ingénieur

LAVERGNE (Gérard). — Turbines.
HÉBERT. — Boissons falsifiées.
NAUDIN. — Fabrication des vernis.
SINIGAGLIA. — Accidents de chaudières.
H. LAURENT. — I. Théorie des jeux de hasard. — II. Assurances sur la vie.
GUENEZ. — Décoration de la porcelaine au feu de moufle.
VERMAND. — Moteurs à gaz et à pétrole.
MEYER (Ernest). — L'utilité publique et la propriété privée.
WALLON. — Objectifs photographiques.
BLOCH. — Eau sous pression.
CRONEAU. — Construction du navire.
DE MARCHENA. — Machines frigorifiques (2 vol.).
PRUD'HOMME. — Teinture et impressions.
ALHEILIG. — Construction et résistance des machines à vapeur.
SOREL. — La rectification de l'alcool.
P. MINEL. — Electricité appliquée à la marine.
DWELSHAUVERS-DERY. — Étude expérimentale dynamique de la machine à vapeur.
AIME WITZ. — Les moteurs thermiques.
DE BILLY. — Fabrication de la fonte.
P. MINEL. — Régularisation des moteurs des machines électriques.
HENNEBERT (C). — I. La fortification. — II. Les torpilles sèches. — III. Bouches à feu.
CASPARI. — Chronomètres de marine.
LOUIS JACQUET. — La fabrication des eaux-de-vie.
DUDEBOUT et CRONEAU. — Appareils accessoires des chaudières à vapeur.
C. BOURLET. — Traité des bicyclettes et bicyclettes.
H. LEAUTÉ et A. BÉRARD. — Transmissions par câbles métalliques.
DE LA BAUME PLUVINEL. — La théorie des procédés photographiques.
HATT. — Les marées.
C^e VALLIER. — Balistique (2 vol.).
SOREL. — La distillation.
LELOUTRE. — Le fonctionnement des machines à vapeur.
DARIÈS. — Cubature des terrasses et mouvement des terres.
SIDERSKY. — Polarisation et saccharimétrie.
MOESSARD. — La topographie.
GOULLY. — Géométrie descriptive (3 v.).
LE VERRIER. — La fonderie.
EMILE BOIRE. — La sucrerie.
BASSOT et DESFORGES. — Géodésie.
SEYRIG. — Statique graphique.
ROUCHÉ. — La perspective.
MOISSAN et OUVRARD. — Le nickel.
HOSPITALIER (E.). — Les compteurs d'électricité.
GUYE (Ph.-A.). — Matières colorantes.

Section du Biologiste

DU CAZAL ET CATRIN. — Médecine légale militaire.
LAPERSONNE (DE). — Maladies des paupières et des membranes externes de l'œil.
KÖHLER. — Application de la Photographie aux Sciences naturelles.
BEAURGARD. — Le microscope et ses applications.
LESAGE. — Le Choléra.
LANNELONGUE. — La Tuberculose chirurgicale.
CORNEVIN. — Production du lait.
J. CHATIN. — Anatomie comparée (4 v.).
CASTEX. — Hygiène de la voix parlée et chantée.
MAGNAN et SÉRIEX. — La paralysie générale.
CUENOT. — L'influence du milieu sur les animaux.
MERKLEN. — Maladies du cœur.
G. ROCHÉ. — Les grandes pêches maritimes modernes de la France.
OLLIER. — La régénération des os et les résections sous-périostées.
LETULLE. — Pus et suppuration.
CRITZMAN. — Le cancer.
ARMAND GAUTIER. — La chimie de la cellule vivante.
MÉGININ. — La faune des cadavres.
SÉGLAS. — Le délire des négations.
STANISLAS MEUNIER. — Les météorites.
GRÉHANT. — Les Gaz du sang.
NOCARD. — Les Tuberculoses animales et la Tuberculose humaine.
MOUSSONS. — Maladies congénitales du cœur.
BERTHAULT. — Les prairies naturelles et temporaires.
ETARD. — Les nouvelles théories chimiques.
TROUSSART. — Parasites des habitations humaines.
LAMY. — Syphilis des centres nerveux.
RECLUS. — La cocaïne en chirurgie.
THOULET. — Guide d'océanographie pratique.
OLLIER. — Les grandes résections des articulations.
HOUDAILLE. — Météorologie agricole.
VICTOR MEUNIER. — Sélection et perfectionnement animal.
HÉNOQUE. — Spectroscopie biologique. Spectroscopie du sang.
GALIPPE et BARRÉ. — Le pain (2 v.).
LE DANTEC. — La matière vivante.
L'HÔTE. — Analyse des engrais.
LARBALETTIER. — Les tourteaux de graines oléagineuses comme aliments et comme engrais.
LE DANTEC et BÉRARD. — Les sporozoaires et particulièrement les coécidies pathogènes.