

## Notes sur l'histoire de la spectroscopie

### LE PROBLEME POSE PAR LA RAIE JAUNE DU SODIUM

par M. SAILLARD,

43, route de Dissignac, 44600 St-Nazaire.

---

#### Résumé.

Dans l'histoire de l'analyse spectrale (\*), la raie d'émission jaune, dont on sait aujourd'hui qu'elle est caractéristique du sodium, a joué un rôle exemplaire. En effet, tant que le problème de l'émission jaune, qui est observée dès les premières expériences sur les spectres, n'est pas résolu, le principe de l'analyse spectrale ne peut être énoncé de façon conséquente et dès lors qu'il est résolu, on comprend en même temps les possibilités de cette méthode d'une sensibilité alors inégalée et l'on assiste à partir de 1861 à un développement remarquable de l'analyse chimique par les spectres.

#### LES DEBUTS DE LA SPECTROSCOPIE ; OU SONT FAITES LES PREMIERES OBSERVATIONS DE LA RAIE JAUNE ; OU J. FRAUNHOFER NOTE LA COINCIDENCE DE LA RAIE D'EMISSION R ET DE LA RAIE SOLAIRE D.

Si NEWTON n'est pas le premier à observer la dispersion de la lumière par le prisme [1], l'article qu'il publie en 1672 [2] marque une étape décisive dans la connaissance des couleurs. Il montre que la lumière blanche est hétérogène ; elle est décomposée par le prisme en lumières colorées homogènes caractérisées par leur degré de réfrangibilité (indice). Du point de vue de la spectroscopie, l'expérience la plus intéressante est relatée dans son « Traité d'Optique » [3] où il fait remarquer l'importance de la dimension du diaphragme sur la « pureté » (séparation) des images de différentes couleurs.

---

(\*) Rappelons que le principe de l'analyse chimique par les spectres repose sur le fait que chaque spectre est caractéristique d'un élément. Ainsi la connaissance préalable des spectres des corps simples permet d'identifier, à partir du spectre d'un corps composé quelconque, les éléments qui entrent dans sa composition. Cette technique donne le moyen de mettre en évidence des éléments à l'état de traces et qui seraient difficilement détectables par les méthodes classiques de la chimie.

Les expériences faites au cours du XVIII<sup>e</sup> siècle sont des reconstitutions fidèles des expériences de NEWTON. Remarquons cependant l'œuvre isolée et originale de T. MELVILL [4] qui, en 1752, observe à travers un prisme les couleurs prises par la flamme à alcool lorsqu'on y place différents sels ; il note la présence « dans la plupart des cas, d'une lumière jaune définie par son degré de réfrangibilité » [5]. La mort prématurée de MELVILL en 1753 à l'âge de 27 ans interrompt ses recherches.

Il faut attendre le début du XIX<sup>e</sup> siècle pour que naisse véritablement la spectroscopie. En 1800, W. HERSCHELL [6] déplace un thermomètre dont le réservoir est noirci dans le spectre solaire et constate que l'échauffement s'étend, du côté du rouge, bien au-delà du violet du spectre. Ainsi en 1802 on connaissait l'existence de ce que l'on appelle aujourd'hui l'infrarouge et l'ultra-violet. La même année, W.-H. WOLLASTON [8] est le premier à observer quelques raies sombres dans le spectre solaire. Le dispositif utilisé [9] est semblable à celui utilisé par NEWTON (cf. note 3). Lorsqu'il étudie la lumière émise par une chandelle, il note parmi cinq images de différentes couleurs la présence d'une « ligne brillante de couleur jaune » [10].

Une place importante doit être faite à J. FRAUNHOFER dans l'histoire de la spectroscopie. En effet, le dessin remarquable du spectre solaire qu'il fait en 1814-1815 [11] est le point de départ des travaux qui aboutissent en 1859-1860 lorsque R. BUNSEN et G. KIRCHHOFF, énoncent clairement et précisément les principes de l'analyse spectrale. Le dispositif expérimental utilisé par FRAUNHOFER [12] lui permet d'observer 574 raies sombres dans le spectre solaire ; il caractérise les raies les plus larges par les lettres A, B, C, D, E, F, G, H, I selon une nomenclature encore utilisée de nos jours. Plus tard, au cours de ses recherches pour obtenir des lumières homogènes qui lui permettraient de mesurer avec précision les indices des verres qu'il utilise pour fabriquer des lunettes achromatiques, il relate ses expériences sur les flammes : « Ces flammes cependant, celle d'une lampe, surtout d'une chandelle, et en général la lumière produite par la flamme du feu, montraient entre le rouge et le jaune du spectre, une raie ou ligne claire, bien prononcée, au même endroit dans tous les spectres. Elle paraît formée par des rayons qui ne sont pas décomposées par le prisme, et qui, par conséquent, sont homogènes » [13]. Plus loin, dans le même article, il ajoute lorsqu'il observe la raie d'émission R : « Elle est cependant à la même place que D, de sorte que l'exposant du rapport de réfraction du rayon D est aussi celui de R, et que, par conséquent, ils sont égaux » [14]. Remarquons que l'auteur figure les deux composantes de la raie d'émission R et que par ailleurs il observe, avec une fente fine, que la raie sombre D se dédouble. Dans un autre

article, FRAUNHOFER, acquis à la théorie ondulatoire, calculera à partir de la loi des réseaux plans la « longueur d'ondulation » de la raie D [15].

Ainsi, on voit que FRAUNHOFER pose avec précision les problèmes des deux raies brillantes R et des deux raies noires solaires D. Mais il est, avant tout, un constructeur d'instruments d'optique ; ce qui explique vraisemblablement pourquoi il ne s'attarde pas sur ce phénomène dont on sait aujourd'hui qu'il porte en soi l'essence de l'analyse chimique de l'atmosphère solaire.

La présence quasi permanente de la raie d'émission R est également notée en 1823 par J.-F.-W. HERSCHEL [16] et D. BREWSTER [17] lorsqu'ils examinent les spectres des flammes où ils introduisent différents sels. BREWSTER observe que « la plupart des corps pour lesquels la combustion était imparfaite tels que le papier, le lin, le coton, etc. donnaient une lumière où les rayons jaunes homogènes étaient prédominants — que la quantité de lumière jaune augmentait avec l'humidité des corps — et que l'on obtenait une grande proportion de ces rayons lorsqu'on forçait la combustion à l'aide d'un chalumeau ou d'un soufflet » [18].

#### **OU L'UBIQUITE DE LA RAIE JAUNE EMPECHE QUE L'ENONCE DU PRINCIPLE DE L'ANALYSE SPECTRALE SOIT CONVAINCANT ; ET OU LEON FOUCAULT FAIT UNE EXPERIENCE ESSENTIELLE.**

H.-F. TALBOT publie, en 1826, une étude sur « les flammes colorées » [19] où est énoncée pour la première fois la possibilité de caractériser un sel à partir de l'observation de son spectre ; mais nous allons voir que les faits sont loin de confirmer l'hypothèse.

HERSCHEL et BREWSTER avaient observé que le sel commun et le soufre émettent la même lumière jaune [20]. L'essai fait par H.-F. TALBOT pour distinguer ces rayons jaunes au moyen du prisme échoue ; et pourtant, dit-il, ces substances chimiques sont supposées n'avoir aucune propriété commune [21]. Du sel dont H.-F. TALBOT saupoudre un morceau de platine propre produit, en crépitant, l'émission jaune ; on peut renouveler cette expérience en mouillant le platine avec de l'eau ; fait qui le conduit « à supposer que cette lumière jaune est due à l'eau de recristallisation plutôt qu'au sodium, mais il est difficile d'expliquer alors pourquoi les sels de potasse et autres ne produisent pas la même chose » [22].

Les expériences faites avec les matériaux les plus divers confirment les observations de BREWSTER en donnant la même émission jaune ; le seul « principe » commun à toutes ces substances, pense-t-il, est l'eau et pourtant le soufre n'a aucune ana-

logie avec l'eau ; mais « il peut être significatif de remarquer, bien que cela soit probablement fortuit, que la gravité spécifique du soufre est 1,99, soit presque exactement le double de celle de l'eau » [23].

L'examen des spectres donnés par d'autres sels et en particulier le spectre des sels de potasse qui possèdent une raie d'émission rouge lui semble « être caractéristique des sels de potasse comme la raie jaune est caractéristique du sel de sodium » [24]. C'est alors qu'il suggère : « qu'il pourrait être admis que lorsque le prisme montre qu'une raie homogène d'une couleur quelconque est produite dans une flamme, cette raie indique la formation ou la présence d'un composé chimique. Un excellent prisme est cependant nécessaire pour déterminer la parfaite homogénéité de la raie ». Puis dans la même page, alors qu'il étudie le spectre des feux rouges dont on se sert pour éclairer les théâtres, il affirme : « La raie brillante dans le jaune est provoquée, sans doute (without doubt) par la combustion du soufre et les autres peuvent être attribuées à l'antimoine, au strontium, etc., qui entrent dans la composition... Si cette opinion est correcte et applicable aux autres rayons définis, un coup d'œil au spectre prismatique d'une flamme peut montrer qu'elle contient des substances qui, autrement, demanderaient une analyse chimique laborieuse pour être détectées » [25].

On peut imaginer que la lecture de cet article par un chimiste de l'époque doit le laisser, pour le moins, sceptique. En fait TALBOT ne peut pas ne pas voir les contradictions dans son propos ; on peut même penser qu'en les énonçant si évidemment son but est précisément d'indiquer les problèmes à résoudre pour que son hypothèse puisse être retenue. Pourquoi s'attache-t-il au principe de l'analyse chimique par les spectres ? Il connaît sans doute déjà assez d'exemples où les spectres obtenus sont caractéristiques et reproductibles pour que la corrélation entre spectre et sel lui paraisse probable. En 1834 [26], il préférera prendre un exemple plus convaincant et passer sous silence le problème de l'émission jaune qu'il ne sait pas résoudre. Il décrira alors les spectres du strontium et du lithium qui illustreront cette fois de façon conséquente le principe qu'il énoncera une nouvelle fois.

WHEATSTONE, dans un article remarquable publié en 1834 [27] donne une table où sont représentées les raies d'émission du mercure, du zinc, du cadmium, du bismuth, de l'étain et du plomb qu'il observe dans l'arc voltaïque. Dans cette table, WHEATSTONE attribue sans commentaire la raie jaune à l'émission de la soude placée dans la flamme ; il commet cependant une erreur lorsqu'il la situe entre les deux raies jaunes du mercure. Remarquons que ce travail, où est énoncée de façon conséquente la caracté-

sation de certains métaux par leur spectre, et qui permet objectivement le développement empirique de cette technique d'analyse, ne trouve pas d'écho immédiat.

En 1845, on peut considérer que les dispositifs utilisés ont, comme nous le disons aujourd'hui, un pouvoir de résolution suffisant pour connaître les différents types de spectre, ceci grâce aux travaux des BREWSTER, HERSCHEL, TALBOT, WHEATSTONE, MILLER et FORBES. Cependant, malgré les travaux de WHEATSTONE qui remontent à onze ans, l'analyse spectrale ne fait pas de progrès important ; quant à la raie jaune, on ne l'attribue pas à un élément particulier ainsi que le montre clairement l'article de W.-A. MILLER : « Le chlorure de sodium, outre l'intensité de lumière concentrée dans la bande brillante près de D, montre une tendance marquée à produire des bandes ailleures ; une lumière distincte bien que faible s'étend loin dans l'indigo, où une raie brillante l'arrête brutalement » [28]. Puis l'auteur ajoute plus loin : « Le zinc, le fer, l'acier, le platine donnent un spectre brillant mais sans raies à l'exception de celle qui est visible en D » [29].

Quatre années plus tard, L. FOUCAULT [30] va faire une communication à la Société Philomatique de Paris où il décrit le phénomène qui, interprété dix ans plus tard par G. KIRCHHOFF, donnera un essor immédiat à l'analyse chimique des atmosphères des corps célestes.

FOUCAULT vérifie d'abord la coïncidence des raies d'émission R dans l'arc voltaïque et des raies noires D du spectre solaire qu'il observe en formant, à l'aide d'une lentille, l'image du soleil sur l'arc. Il poursuit : « Ce procédé d'investigation m'a fourni matière à quelques observations inattendues. Il m'a d'abord prouvé l'extrême transparence de l'arc qui ne porte à la lumière solaire qu'une ombre légère ; il m'a montré que cet arc, placé sur le trajet du faisceau de lumière solaire, absorbe les rayons D, en sorte que ladite raie D de la lumière solaire se renforce considérablement quand les deux spectres sont exactement superposés. Pour faire l'expérience d'une façon plus décisive encore, j'ai projeté sur l'arc l'image réfléchie d'une des pointes incandescentes de charbon, qui comme tous les corps solides en ignition ne donne pas de raie, et dans ces circonstances la raie D m'est apparue comme dans la lumière solaire.

Passant à l'examen des arcs fournis par d'autres matières, j'ai presque constamment trouvé la raie D positive et à sa place, et j'ai constaté qu'elle coïncide aussi avec la raie brillante de la flamme de la bougie... Avant de rien conclure de la présence presque constante de la raie D, il faudra sans doute s'assurer si son apparition ne décèle pas une même matière qui serait mêlée à tous nos conducteurs » [31].

FOUCAULT ne propose cependant aucune hypothèse pour expliquer le phénomène du renversement de la raie D ; il est vraisemblable que s'il avait pu attribuer la raie d'émission à la présence du sodium, le problème se serait posé différemment. A l'appui de cette affirmation, citons W. THOMSON qui, en 1854, dira : « Si je pouvais mettre en évidence que la ligne D ne se produit jamais lorsqu'il n'y a pas de soude, je considérerais comme parfaitement certain qu'il y a de la soude ou du sodium sous une forme ou une autre dans ou autour du soleil » [32].

### LA CORRESPONDANCE DE 1854 à 1855 DE LORD KELVIN ET G. STOKES SUR LA SPECTROSCOPIE.

A la veille de travaux décisifs en spectroscopie, la correspondance entre W. THOMSON et G. STOKES (Secrétaire de la Royal Society en 1854) de février 1854 à décembre 1855 nous permet de mieux connaître les idées qui sont alors à l'ordre du jour.

Dans sa première lettre, THOMSON pose à STOKES, plus familiarisé avec la spectroscopie [33], les questions suivantes : « Y a-t-il une autre substance que la soude qui ait un rapport avec la raie D ? Y a-t-il des raies brillantes qui lui correspondent et que l'on observe lorsque la soude n'est pas présente ? A-t-on découvert des correspondances sur terre avec quelques autres raies noires du soleil (ou des raies de quelque spectre stellaire) ? » [34].

A propos de la raie D, STOKES répond : « ... Je ne sais s'il y a des substances pures connues qui produisent la ligne brillante D, à l'exception de la soude... Dans la lampe à alcool, cela me satisfait de dire qu'elle provient de la mèche car lorsque je fais brûler l'alcool dans une soucoupe propre elle ne se produit pas, sauf peut-être de façon sporadique » [35].

Dans une autre lettre, THOMSON écrit finalement le fond de sa pensée : « Je pense que c'est réellement un champ d'investigation splendide que celui des raies brillantes de la lumière artificielle et des raies noires du spectre solaire. Ne pensez-vous pas que celui qui l'appréhenderait trouverait une substance pour presque chacune des principales raies noires en examinant les effets des sels dans la flamme à alcool, ou dans d'autres lumières artificielles ? Je pense que cela nous conduira à une analyse qualitative de l'atmosphère solaire » [36]. Nous avons vu que le problème de la raie jaune l'empêche d'aller plus en avant dans cette idée (cf. p. 7) d'autant plus que STOKES suggère : « Il est tout à fait concevable que les métaux chimiquement purs puissent donner, comme les composés du sodium, la raie brillante D. Si cela était mis en évidence, je dirais que peut-être ces métaux sont des composés du sodium, mais plus probablement que ces

corps et le sodium sont composés d'une substance beaucoup plus élémentaire » [37].

Remarquons encore que STOKES suggère un modèle mécanique pour expliquer les phénomènes d'émission et d'absorption : « Il me semble qu'une hypothèse physique plausible serait de supposer qu'une certaine vibration capable d'exister dans les molécules ultimes de certains corps pesants et ayant une certaine fréquence propre, pourrait soit être excitée quand le corps est en état de combustion et par-là donner naissance à une raie brillante, soit être excitée par les vibrations lumineuses de même période, et par-là donner naissance à une raie noire par absorption » [38]. Puis, prudent, il ajoute : « Je n'ai jamais vu cette explication aussi loin que je me rappelle, dans aucun livre, et je ne connais pas une seule expérience qui la justifie [39].

Sans nous étendre davantage sur cet aspect de la question, signalons que cette idée de représenter l'émission et l'absorption comme liées à un même processus est énoncée également une année auparavant par ANGSTRÖM [40].

#### **OU W. SWAN ET G. KIRCHHOFF RESOLVENT LE PROBLEME DE LA RAIE D ET G. KIRCHHOFF ETABLIT DEFINITIVEMENT « L'ANALYSE CHIMIQUE FONDEE SUR L'OBSERVATION DES SPECTRES ».**

W. SWAN [41] va enfin donner, en 1857, une explication probable à la présence quasi permanente de la raie jaune, en observant qu'une masse de sodium inférieure à  $2 \cdot 10^{-11}$  kg, lorsqu'on l'introduit dans une flamme hydro-carbonée, provoque l'émission de la raie D [42]. Il est assez étonnant qu'il ait fallu attendre trente ans environ pour qu'une mesure pondérale, extrêmement simple à faire, mette en évidence la qualité essentielle — du point de vue de l'analyse chimique — de la méthode spectrale, à savoir la sensibilité.

On peut supposer que le travail de SWAN, connu de KIRCHHOFF, lui a été de la plus grande utilité pour interpréter correctement, en octobre 1859 [43], le phénomène observé par FOUCAULT, ouvrant ainsi la voie à l'analyse chimique des atmosphères stellaires. Deux mois plus tard [44], il ébauchera l'interprétation théorique du phénomène, puis la développera dans un article plus élaboré l'année suivante [45].

Dans le célèbre mémoire publié par BUNSEN et KIRCHHOFF [46] qui est le fondement de l'analyse chimique par l'étude des spectres, le problème de l'ubiquité de la raie jaune est définitivement résolu lorsqu'ils montrent de façon convaincante qu'elle est due certainement à des traces indésirables de sodium dans l'atmosphère : « L'expérience suivante montre bien que jusqu'à

présent, la chimie ne peut, même de loin, mettre aucune réaction en parallèle avec celle du spectre, quant à la sensibilité. Nous avons fait détonner 3 milligrammes de chlorate de soude mélangés avec du sucre de lait, dans l'endroit de la salle le plus éloigné possible de l'appareil, tandis que nous observions le spectre de la flamme non éclairante d'une lampe à gaz ; la pièce dans laquelle s'est faite l'expérience mesure environ 60 mètres cubes. Après quelques minutes, la flamme se colorant en jaune fauve présenta, avec une grande intensité, la raie caractéristique du sodium, et cette raie ne s'effaça qu'après dix minutes » [47].

### CONCLUSION.

Nous avons vu que l'observation quasi permanente de la raie jaune empêche TALBOT d'énoncer le principe de l'analyse spectrale de façon convaincante en 1826. Plus tard, FOUCAULT, qui ignore que la raie jaune est due à l'élément sodium, ne sait pas interpréter le phénomène d'absorption qu'il observe dans l'arc voltaïque. De même THOMSON, qui n'attribue pas avec certitude la raie d'émission jaune du sodium, demeure prudent quant à l'interprétation du spectre de FRAUNHOFER. Par contre, KIRCHHOFF, qui connaît le travail de SWAN donne l'explication du phénomène décrit dix ans plus tôt par FOUCAULT.

S'il est clair que l'attribution de la raie d'émission jaune au sodium permet d'expliquer la raie D et par conséquent les principes de l'analyse spectrale, quelques commentaires s'imposent.

Entre 1826 et 1859, le problème des spectres est posé de façon très différente. Jusqu'en 1834, les dispositifs expérimentaux sont très rudimentaires et les observations, essentiellement qualitatives, n'ont pas la précision de celles qui ont été faites par FRAUNHOFER. Il faut attendre les années 1840 - 1850 pour que les montages utilisés soient performants et permettent de mieux définir les « objets » que l'on étudie.

Le fait d'attribuer l'émission jaune au sodium suppose que l'on ait compris la qualité essentielle de la méthode pour le chimiste, à savoir sa sensibilité (cf. note [42] et p. 9 note [47]) et par conséquent qu'il soit nécessaire, pour avoir des spectres étalons corrects, pour les différents éléments, d'utiliser des produits de grande pureté. L'idée assez répandue [48] qui consiste à dire que l'ubiquité de la raie jaune égara les savants ou qu'elle a été un frein au développement de la spectroscopie n'est donc pas un reflet si fidèle de la réalité, dans la mesure où elle ne souligne pas d'une part la nécessité d'avoir des moyens d'observation très différents de ceux que l'on possédait en 1826 pour que la spectroscopie se développe, et d'autre part, ne met pas en évidence le caractère exemplaire du problème posé par le

sodium dont la solution faisait comprendre en même temps une propriété plus générale.

Les remarques que nous venons de faire expliqueraient alors peut-être pourquoi, dès lors que la raie jaune est attribuée au sodium, les travaux de KIRCHHOFF qui trouve les métaux terrestres dans l'atmosphère solaire et de BUNSEN et KIRCHHOFF qui découvrent le césium et le rubidium, donnent à la méthode un essor extraordinaire dès 1861. A partir de cette date commence une longue série de travaux descriptifs destinés à définir précisément les spectres d'émission des différents éléments. G. SALET, contemporain de BUNSEN et KIRCHHOFF, écrit : « Tout était si simple dans la théorie et dans la pratique de la science nouvelle, les difficultés si bien aplanies ou si peu visibles, qu'on crut qu'elle était achevée et que ceux qui l'avaient fondée avaient eu la gloire d'en poser le couronnement » [49]. Les différentes études montrèrent assez rapidement qu'en fait les choses n'étaient pas si simples et que l'essentiel n'avait pas été expliqué. Néanmoins LECOQ DE BOIBAUDRAN (le découvreur du gallium en 1875) qui publie en 1874 un ouvrage remarquable sur les « spectres lumineux destinés aux recherches en chimie minérale » [50] fournit aux chimistes non spécialistes un guide clair et précis ; la méthode peut être utilisée facilement pour mettre en évidence pratiquement tous les éléments.

Ajoutons enfin, en accord avec M. CHATELET [51], que l'histoire de la raie jaune du sodium et de la découverte de l'analyse spectrale illustre bien un fait qui n'est pas exceptionnel, c'est-à-dire qu'une découverte est plutôt le fait d'une époque que celle d'un savant ; en effet, l'idée du principe de l'analyse spectrale était déjà « en puissance » avec TALBOT et WHEATSTONE, puis avec STOKES, THOMSON, ANGSTRÖM, etc. Ceux qui ont eu la gloire de cette découverte sont ceux qui l'ont exprimée d'une façon précise ; ce qui explique d'ailleurs (ce qui n'est pas non plus exceptionnel) pourquoi s'élèvent à l'époque d'âpres discussions de priorité.

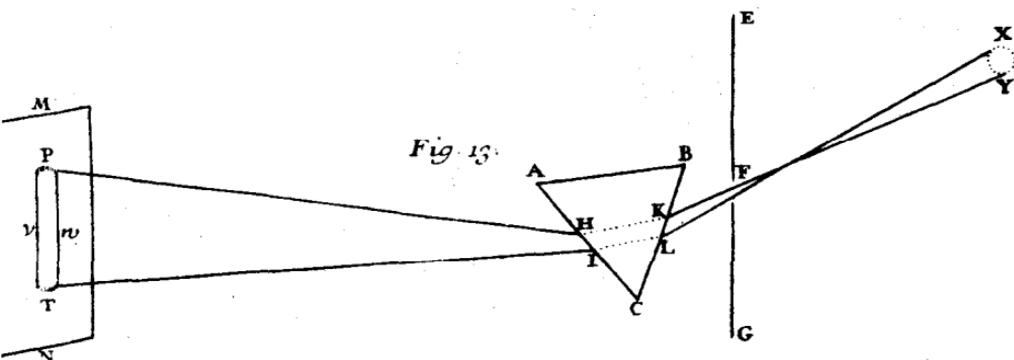
---

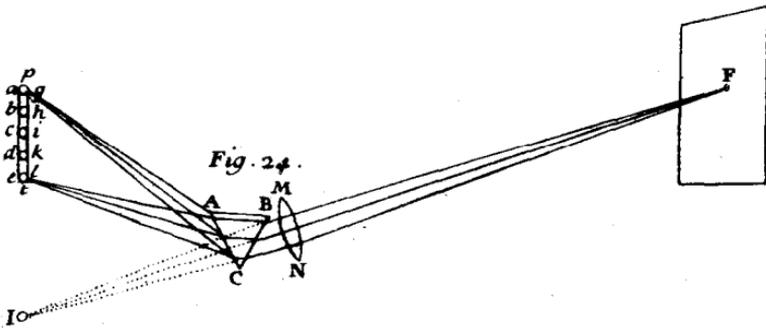
NOTES

- (1) Parmi les nombreux auteurs qui ont publié sur le sujet, signalons l'article bref et clair de G. SARTON (*Isis* ; 1930 ; 14 ; p. 326-341).

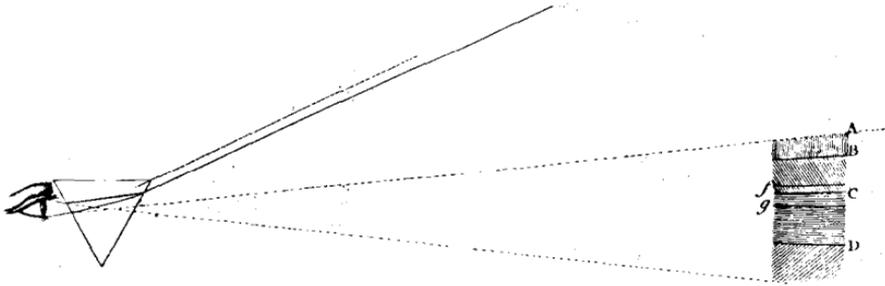
MAUROLYCUS et DESCARTES ont comparé les couleurs de l'arc-en-ciel avec celles produites artificiellement à l'aide du prisme. M. MARCI en 1648 fait des expériences précises sur le spectre solaire sans pouvoir les interpréter. En 1865, F. GRIMALDI observe également la dispersion de la lumière blanche et suggère que les couleurs sont dues à différentes ondulations.

- (2) I. NEWTON. — *Phil. Trans* ; 1671-1672 ; 80 ; p. 3075-3087.
- (3) I. NEWTON. — *Traité d'Optique* - éd. fac. sim. Paris 1955 ; liv. 1 ; part 1 ; exp. 11 ; p. 73-78.
- (4) T. MELVILL. — *Physical and literary essays* - Edind. ; 1752 ; p. 2-35.
- (5) Id. p. 35.
- (6) W. HERSCHELL. — Investigations of the powers of the prismatic colours to heat and illuminate objects - *Phil. Trans.* ; 1800 ; p. 255-327.
- (7) J.-W. RITTER. — Versuche über das Sonnenlicht - *Gilb. Ann.* ; 1801 ; 7 ; p. 527 et aussi *J. de Phys.* ; 1803 ; p. 409-411.
- (8) W.-H. WOLLASTON. — A method of examining refractive and dispersive powers by prismatic reflection - *Phil. Trans.* ; 1802 ; p. 365-381.





Deux expériences de Newton sur la dispersion de la lumière solaire  
(traité d'Optique 1704).



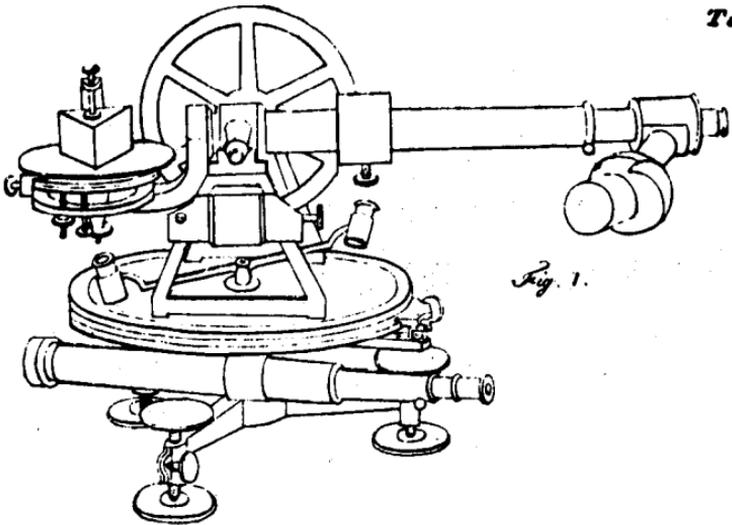
Expérience de Wollaston et dessin du spectre solaire observé (1802).

- (9) Il observe à l'œil nu une fente d'une largeur de  $1/20^e$  de pouce anglais (1,3 mm) située à 10 ou 12 pieds du prisme (3 m à 3,6 m).
- (10) Op. cit. (8) p. 380.
- (11) Les travaux de FRAUNHOFER sur le spectre solaire sont rapportés en 1814-1815 (in *der Münchener Akademie der Wissenschaften*) et publiés en 1817 (*Denkschriften der K. Akademie der Wissenschaften zu München*; 1817; Bd V; p. 193-226) [voir réf. (13)].
- (12) L'appareil utilisé par FRAUNHOFER est constitué d'un théodolithe sur lequel il place un prisme de flint très pur. Le prisme est réglé de façon que les rayons incidents et émergents fassent le même angle avec les faces d'entrée et de sortie, c'est-à-dire au minimum de déviation. Il observe au moyen d'une lunette, une fente éloignée et dont la largeur est réglable. La précision des mesures lui permet d'obtenir la valeur des indices avec 7 chiffres significatifs.

Notons qu'il faut attendre 1834 pour que D. BREWSTER utilise un dispositif semblable (*Trans. Roy. Soc. Edinb*; 1834; 12; p. 519-530). L'utilisation du collimateur apparaît plus tard avec MATHIESSEN

(C.R.; 1843; p. 1081 et Cosmos; 1853; t. 2; p. 497-498) et Masson (Ann. Chim. Phys.; 1851; 31; p. 295-326).

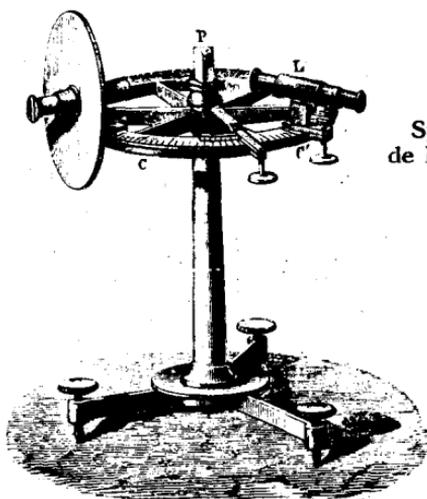
- (13) J. FRAUNHOFER. Détermination du pouvoir réfringent et dispersif de différentes espèces de verres, recherches destinées au perfectionnement des lunettes achromatiques - *Schumachers, Astronomische Nachrichten*; 1823; Bd II; p. 16.
- (14) Op. cit. p. 25.
- (15) J. FRAUNHOFER. Nouvelle modification de la lumière par l'influence réciproque et la diffraction des rayons lumineux avec l'examen des lois de cette modification - *Schumachers, Astronomische Nachrichten*; 1823; Bd II; p. 46-112).



Appareil utilisé par FRAUNHOFER pour observer le spectre de la lumière solaire (1814-1815).



Lentille de MATHIESSEN (1843) où, à notre connaissance est utilisé pour la première fois un collimateur.

Spectroscopie  
de MASSON (1851).

La « longueur d'ondulation » trouvée par FRAUNHOFER à l'aide de 10 réseaux plans (qu'il a inventée et dont il trouve la loi fondamentale) donne en convertissant en unité usuelle, la valeur moyenne  $\lambda = (588,8 \pm 0,8)$  nm.

- (16) J.-F.-W. HERSCHEL. On the absorption of light by coloured media and the colours of the prismatic spectrum exhibited by certain flames; with an account of a ready mode of determining the absolute dispersive power of any medium by direct experiment. *Trans. Roy. Soc. Edind.*; 1823; 9; p. 445-460.
- (17) D. BREWSTER. Description of a monochromatic lamp for microscopical purposes ect... with remarks on the absorption of the prismatic rays by coloured media. *Trans. Roy. Soc. Edimb.*; 1823; 9; p. 433-440.
- (18) Op. cit. (17) p. 435.
- (19) H.-F. TALBOT. Some experiments on coloured flames. *Edinb. J. Sc.*; 1826; 5; p. 77-81.
- (20) Selon G. SALET. (*Traité élémentaire de Spectroscopie* - Paris 1888, p. 174-177) le soufre qui brûle dans la flamme de l'hydrogène donne un spectre de bandes.

Nous avons fait des observations à l'aide d'un spectroscopie de poche qui permet d'observer un certain nombre de raies de FRAUNHOFER dans le spectre solaire et en particulier de distinguer très nettement la raie D. L'introduction du soufre dans différentes flammes ne modifie pas de façon sensible l'émission plus ou moins sporadique de la raie jaune du sodium. Il est donc vraisemblable que l'émission observée par HERSCHEL, BREWSTER, TALBOT, est due à des traces indésirables de sodium dans le soufre. Nous n'avons pas trouvé, par la suite, d'article où la raie jaune d'émission est observée lorsqu'on brûle du soufre.

- (21) Op. cit. (19), p. 78-79 : « Les origines de cette lumière homogène me paraissent difficiles à expliquer. J'ai trouvé que l'on observe le même effet si l'on imprègne la mèche avec du chlorure, du sulfate et du carbonate de sodium, tandis que le nitrate, le chlorure, le sulfate et le carbonate de potassium donnent tous une teinte bleu pâle à la flamme. Ainsi les rayons jaunes peuvent montrer la présence du sodium, mais ils apparaissent également alors que le sodium n'est pas supposé être présent. M. HERSCHEL a découvert que le soufre en brûlant intensément donne une lumière jaune homogène. Pour examiner cela j'enflamme un mélange de soufre et de salpêtre derrière un écran muni d'une fente étroite verticale à travers laquelle on peut voir la flamme. Cette ouverture vue à travers un prisme, donne un spectre où il y a une raie jaune très brillante montrant la combustion du soufre. Je pensais qu'un point d'un intérêt considérable était de savoir si cette raie jaune était identique à celle obtenue avec la flamme de l'alcool contenant du sel, je plaçai une telle flamme, derrière l'autre, leur lumière passant par la même ouverture, ainsi, si leurs rayons étaient de natures différentes, deux lignes jaunes devraient être vues dans le spectre, et une seule dans l'autre cas. L'expérience montra qu'elles étaient identiques ; et j'obtins confirmation en enflammant un mélange de soufre, de salpêtre et de sel ; l'effet produit ne fut pas de montrer une seconde raie dans le spectre mais de renforcer l'éclat de la raie originale. Les résultats de ces expériences font apparaître une analogie optique très singulière entre le sodium et le soufre, corps qui ont été supposés par les chimistes n'avoir jusqu'ici rien de commun ».
- (22) Id. p. 79.
- (23) Id. note de bas de page 79.
- (24) Id. p. 81.
- (25) Id.
- (26) H.-F. TALBOT. Facts relating to Optical Science - *Phil. Mag.* ; 1834 ; 4 ; p. 112-114.
- (27) C. WHEATSTONE. On the prismatic decomposition of electric light. *Rep. Brit. Assoc.* ; 1834 ; 3 ; pt. 2 ; p. 11-13. Voir également *Phil. Mag.* ; 1835 ; 7 ; p. 299-301.
- (28) W.-A. MILLER. Experiments and observations on some cases of lines in prismatic spectrum produced by the passage of light through coloured vapours and gases, and from certain coloured flames - *Phil. Mag.* ; 1845 ; 27 ; p. 81-91.
- (29) Id. p. 90.
- (30) L. FOUCAULT. Note sur la lumière de l'arc voltaïque - *l'Institut* 7 février 1849. Cette note est communiquée à la Société philomatique le 20 janvier 1849. Elle sera publiée à nouveau en 1860. (*Ann. Chim. Phys.* ; 1860 ; 58 ; p. 476-478) alors que de vives réclamations de priorité ont lieu, quant à la découverte du principe

de l'analyse spectrale, et que certains réclament cette gloire pour FOUCAULT.

- (31) Op. cit. (30) p. 477.
- (32) Correspondence of Prof. G.-G. STOKES and Prof. W. THOMSON on the nature and possibilities of spectrum analysis. *Mathematical and Physical Papers*; Cambridge 1904; 4; p. 367-376. Voir lettre adressée à STOKES le 9 mars 1954 (p. 371).
- (33) STOKES publie sur la spectroscopie en 1854 et 1860 (*Proceed. Roy. Inst.*; 1851-1854; 1; p. 259-264 et *Phil. Mag.*; 1860; 19; p. 193-197).
- (34) Op. cit. (33) p. 367 (lettre du 20 février 1854).
- (35) Id. p. 368 (lettre du 24 février 1854).
- (36) Id. p. 369 (lettre du 2 mars 1854).
- (37) Id. p. 373 (lettre du 28 mars 1854).
- (38) Id. p. 370-371 (lettre du 7 mars 1854).
- (39) Id. p. 371.
- (40) A.-J. ANGSTRÖM dit, reprenant les idées d'EULER, qu'un corps « dans l'état d'incandescence doit émettre exactement les rayons qu'il absorbe à la température ordinaire » (*Optical Researches - Phil. Mag.*; 1855; 9; p. 329. Première publication dans *Pogg. Ann.*; 1853; 94; p. 144).
- (41) W. SWAN. On the prismatic spectra of the flames of compounds of carbon and hydrogen - *Trans. Roy. Soc. Edinb.*; 1857; 21; p. 411-430.
- (42) Nous donnons ci-après la traduction [p. 413-414, réf. (41)]. SWAN publiera à nouveau ce passage en 1860 (notes on Professor K(RCHHOFF and BUNSEN's paper on « Chemical analysis by spectrum » *Phil. Mag.*; 1860; 20; p. 174-175).

« Un dixième de grain (\*) de sel commun soigneusement pesé à l'aide d'une balance qui permet des pesées au 1/100<sup>e</sup> de grain a été dissous dans 5 000 grains d'eau distillée. Deux morceaux de feuilles de platine semblables furent ensuite soigneusement enflammés dans la lampe de Bunsen jusqu'à ce qu'ils cessent presque de teinter la flamme en jaune; car obtenir l'absence de lumière jaune est apparemment impossible. L'un des morceaux fut trempé dans la solution de sel, et l'autre dans de l'eau distillée, la quantité de solution de sel adhérent au morceau était bien inférieure à 1/20<sup>e</sup> de grain, et les deux morceaux furent placés au-dessus de la lampe jusqu'à ce que l'eau fût évaporée. Ils furent alors introduits dans la flamme, de part et d'autre de celle-ci; et le morceau qui avait été plongé dans la solution de sel communiquait invariablement à une grande partie de la flamme une lumière jaune intense, facilement distinguable de celle pro-

(\*) Le grain en Grande-Bretagne vaut 0,0648 g.

voquée par le morceau qui avait été plongé dans l'eau pure. Il est prouvé par-là qu'une quantité de chlorure de sodium, pesant moins 1/1 000 000<sup>e</sup> de grain est capable de teinter une flamme d'une lumière jaune intense ; et comme les poids équivalents du sodium et du chlore sont 23 et 35,5 il s'ensuit qu'une quantité de 1/2 500 000<sup>e</sup> de « troy grain » (\*) rend sa présence sensible dans une flamme exempte de lumière jaune ; indépendamment de celle provoquée par le sel introduit dans cette expérience, il est évident qu'on pourrait montrer qu'une quantité beaucoup plus petite de sodium altère de façon appréciable la couleur d'une flamme. Par conséquent, il faut prendre beaucoup de précautions pour rattacher le phénomène du spectre à la constitution chimique du corps qui se consume. Car la raie la plus brillante dans le spectre de la flamme d'une chandelle — la raie R de FRAUNHOFER — peut être produite avec une grande brillance en plaçant une quantité extrêmement petite de sel dans une flamme qui a un spectre où cette raie est faible ou complètement absente. La question se pose alors de savoir si la raie dans la flamme d'une chandelle est due à la combustion du carbone et de l'hydrogène qui constituent principalement le suif de la chandelle, ou si elle est provoquée par les traces infimes de chlorure de sodium contenues dans la plupart des matières animales. Quand en fait on considère la diffusion pratiquement universelle des sels de sodium, et la remarquable énergie avec laquelle ils produisent de la lumière jaune, il semble hautement probable que la raie jaune R, qui apparaît dans les spectres de presque toutes les flammes, est dans tous les cas due à la présence de quantités infimes de sodium.

L'idée d'attribuer une grande partie de la lumière des enveloppes des flammes à la présence accidentelle des traces infimes de matière étrangère, peut servir à expliquer certaines colorations anormales observées dans les enveloppes des flammes durant la combustion des mêmes éléments. Ainsi le suif, le gaz de houille, l'alcool anhydre et l'esprit de vin faible, contiennent tous les mêmes substances combustibles, le carbone et l'hydrogène : cependant l'enveloppe de la flamme d'une bougie est jaune brillant, celle d'une flamme de gaz de houille est violette, et celles de l'alcool fort et de l'esprit de vin faible différent beaucoup en luminosité ».

- (43) G. KIRCHHOFF ; *Monatsberichte der Akademie der Vissenschaften zu Berlin* ; 1859 ; p. 662.

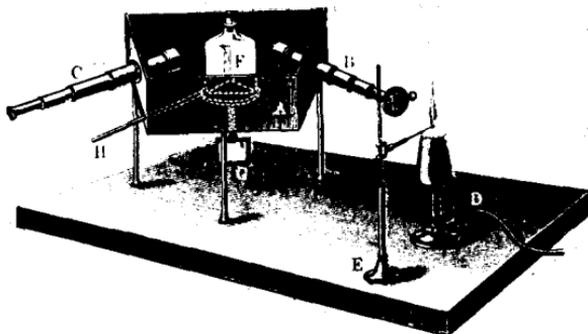
Ci-après note publiée à propos de cette communication dans *Ann. Chim. Phys.* ; 1860 ; 58 ; p. 254-256 :

« La coïncidence du couple de raies obscures de la lumière solaire que FRAUNHOFER a désignée par D et de la double raie brillante caractéristique du sodium a depuis longtemps attiré l'attention des physiciens. M. KIRCHHOFF vient de jeter un jour nouveau et tout à fait inattendu sur la cause probable de cette coïncidence.

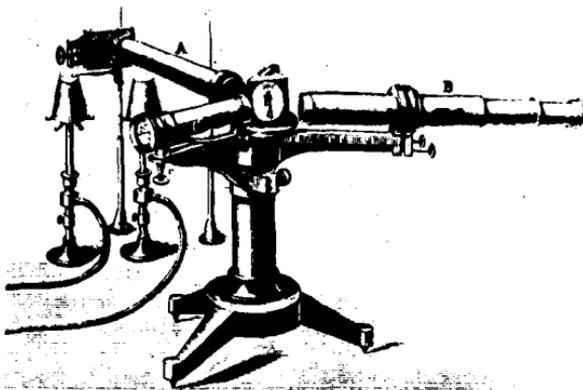
Si l'on fait passer les rayons solaires à travers la flamme de l'alcool salé, dont le spectre se réduit, comme on sait, presque

(\*) « Troy grain » : grain français qui vaut 0,053 g.

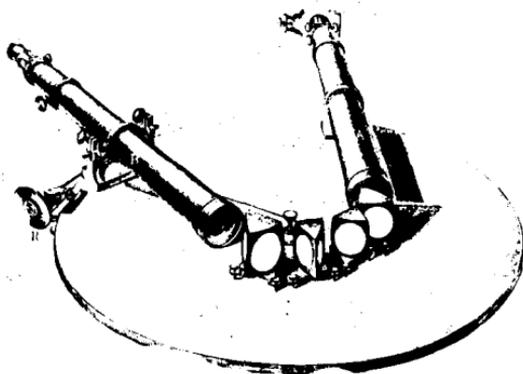
## Spectroscopes de BUNSEN et KIRCHHOFF (1859 - 1860 - 1861).



Le prisme creux F contenant du sulfure de carbone est éclairé à l'aide du collimateur B. Le spectre est observé au moyen de la lunette C.



Ce spectroscopie est muni d'une échelle S. La lunette C en fournit une image par rapport à laquelle sont repérées les raies étudiées.



Spectroscopie à grande dispersion de KIRCHHOFF.

uniquement à la raie brillante dont il s'agit, le spectre que donnent ensuite ces rayons présente les deux raies sombres D beaucoup plus marquées que le spectre ordinaire.

Le spectre de la chaux incandescente (lumière de Drummond) présente dans les premiers instants de l'incandescence la double raie brillante caractéristique du sodium ; mais si l'on prolonge l'incandescence sans toucher au fragment de chaux, cette double raie finit par disparaître. Si alors on interpose sur le trajet des rayons une flamme d'alcool salé, on voit apparaître dans le spectre deux raies obscures qui prennent exactement la place des deux raies brillantes du sodium, et qui, par conséquent, sont identiques aux raies D de la lumière solaire.

Ainsi la présence du sodium dans une flamme, en même temps qu'elle lui donne le pouvoir d'émettre avec une intensité extraordinaire deux groupes de rayons d'une réfrangibilité nettement définie, lui communique un tel pouvoir absorbant pour les rayons de cette réfrangibilité, que l'interposition de cette flamme fait apparaître les raies D de FRAUNHOFER dans un spectre où elles n'existaient pas.

Ce principe paraît général. Si dans la flamme d'une lampe à gaz de BUNSEN on introduit du chlorure de lithium, le spectre de cette flamme présente une raie rouge très brillante correspondant à peu près au milieu de l'intervalle des raies B et C de FRAUNHOFER. Mais en même temps si l'on fait traverser la flamme par des rayons solaires, on voit apparaître une raie obscure nouvelle qui occupe exactement la position de la raie brillante dont il s'agit. Pour reconnaître sûrement dans ces diverses expériences l'identité des raies brillantes et des raies obscures, il faut d'abord donner au spectre solaire une très faible intensité. On voit alors la raie brillante de la flamme se montrer sur le fond relativement obscur du spectre. Ensuite on accroît l'intensité du spectre, et la raie obscure apparaît au point où l'on a vu en premier lieu la raie brillante.

M. KIRCHHOFF conclut de ces observations que les raies du spectre solaire qui ne sont pas attribuables à l'action de l'atmosphère terrestre, indiquent la présence dans l'atmosphère du soleil de corps qui pourraient communiquer à une flamme la propriété de donner des raies brillantes correspondantes. Ainsi la raie D indiquerait l'existence du sodium dans cette atmosphère ; les raies A, a, B feraient conclure à l'existence du potassium, s'il est vrai, comme M. BREWSTER l'a annoncé, qu'en introduisant du nitre dans une flamme on produise trois raies brillantes correspondant aux raies obscures dont il s'agit ; enfin l'absence d'une raie correspondant à la raie caractéristique du lithium indiquerait qu'il n'y a pas de quantité sensible de lithium dans l'atmosphère du soleil.

Il est inutile d'insister sur l'importance que ce point de vue donne à une étude nouvelle du spectre des flammes. »

- (44) G. KIRCHHOFF ; *Monatberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin* ; 1959 ; p. 783 (séance du 15 décembre). On trouve l'essentiel de cet article dans *Ann. Chim. Phys.* ; 1860 ; t. 59 ; p. 124-128.

- (45) G. KIRCHHOFF ; *Pogg. Ann.* ; 1860 ; 109 ; p. 275-301.  
 Cet article est publié en français en 1861 (Du rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant des corps pour la chaleur et la lumière - *Ann. Chim. Phys.* ; 1861 ; t. 62 ; p. 160-191).  
 En 1863, il résume ainsi la loi qui porte son nom : « La relation entre la puissance de l'émission et le pouvoir d'absorption pour chaque sorte de rayon (de chaleur ou de lumière) est la même pour tous les corps à la même température. Partant de cette proposition il en découle facilement qu'un corps incandescent qui n'émet que certaines longueurs d'ondes, de même absorbe les rayons de mêmes longueurs d'ondes ; et de cela nous pouvons savoir comment les raies noires du spectre solaire révèlent les constituants de l'atmosphère solaire » (Contribution towards the history of spectrum analysis of solar spectrum - *Phil. Mag.* ; 1863 ; 25 ; p. 256-257).
- (46) G. KIRCHHOFF et R. BUNSEN - Analyse chimique fondée sur les observations du spectre - *Ann. Chim. Phys.* ; 1861 ; 62 ; p. 452-486 ; et 1862 ; 64 ; p. 257-311.
- (47) Op. cit. (46) p. 459-460.
- (48) G. URBAIN et M. BOLL - *La Science, ses progrès, ses applications* ; Paris 1933 ; t. 1 ; p. 276.  
 A. CLERKE - *A popular history of astronomy during the nineteenth century* - 4<sup>e</sup> édi. ; London 1902 ; p. 131.
- (49) G. SALET - *Traité élémentaire de spectroscopie* - Paris 1888 ; p. 85.
- (50) LECOQ DE BOIBAUDRAN - *Spectres lumineux* ; Paris 1874.
- (51) Op. cit. (48) ; (*La Science, ses progrès, ses applications* ; p. 276).

#### BIBLIOGRAPHIE

---

- J.-F.-W. HERSCHEL. — *Traité de la lumière*, Paris 1829.
- E. BECQUEREL. — *La lumière*, Paris 1867.
- LECOQ DE BOIBAUDRAN. — *Spectres lumineux*, Paris 1874.
- A. CAZIN. — *La spectroscopie*, Paris 1878.
- G. SALET. — *Traité élémentaire de spectroscopie*, Paris 1888.
- J. LEFÈVRE. — *La spectroscopie*, Paris 1896.
- J. LEFÈVRE. — *La spectrométrie*, Paris 1896.
- P. SALET. — *Spectroscopie astronomique*, Paris 1909.
-