

## CHIMIE.

## 1

*L'analyse spectrale*, nouvelle méthode d'analyse chimique de MM. Bunsen et Kirchhoff. — Le *cæsium* et le *rubidium*, métaux nouveaux découverts par l'emploi de la méthode spectrale.

La découverte scientifique la plus remarquable de l'année 1861 est sans contredit celle que l'on doit aux deux professeurs d'Heidelberg, MM. Kirchhoff et Bunsen, et qui est venue étendre d'une manière grandiose la portée des moyens d'investigation chimique : la méthode nouvelle inaugurée par MM. Kirchhoff et Bunsen est une des plus étonnantes applications à la chimie des procédés de la physique.

On sait qu'il existe dans le spectre solaire ce que l'on nomme improprement des *raies*, effet provenant de l'interruption de l'action lumineuse. MM. Bunsen et Kirchhoff ont reconnu que les métaux et leurs composés, placés au sein d'une flamme dont on forme et recueille le spectre lumineux, produisent chacun dans ce spectre des raies spéciales. Ainsi, par exemple, un sel du sodium, le chlorure de sodium, le carbonate de soude, etc., interposé dans la flamme du gaz de l'éclairage, dont on décompose la lumière au moyen d'un prisme, laisse voir dans le spectre formé par ce prisme des raies jaunes brillantes; les composés de lithium forment deux raies : l'une jaune et très-faible, l'autre rouge et brillante. Chaque métal donnant des résultats différents dans cet examen optique, on

comprend que l'on ait pu fonder ainsi une nouvelle méthode d'analyse chimique, méthode entée sur la physique, et que les auteurs appellent *analyse par les raies du spectre* ou *analyse spectrale*. Ce qui caractérise cette méthode, c'est une sensibilité vraiment prodigieuse. Les auteurs assurent qu'elle peut faire reconnaître la présence de millièmes de milligramme d'un métal dans une substance donnée.

C'est en opérant de cette manière que MM. Bunsen et Kirchhoff ont trouvé le *cæsium* et le *rubidium* dans les eaux minérales de Kreussnach, à côté du potassium, du sodium et du lithium. Si l'on veut se faire une idée du degré de sensibilité de la méthode qui a fait découvrir ces deux métaux nouveaux, nous dirons que les expérimentateurs ont dû opérer sur les résidus laissés par l'évaporation de 20 000 kilogrammes d'eaux minérales de Kreussnach pour obtenir 16 grammes d'un composé renfermant ces deux métaux.

Par une prodigieuse extension de nos procédés d'investigation chimique, MM. Bunsen et Kirchhoff croient pouvoir conclure de l'examen des raies du spectre de la lumière solaire ou de l'auréole lumineuse qui environne l'astre central, c'est-à-dire la *photosphère*, la nature des substances métalliques qui existent dans ces masses lumineuses. Le fer, le magnésium, le chrome, le nickel existeraient, d'après eux, dans la *photosphère*. Il est difficile de se prononcer sur l'exactitude de tels faits, mais ce que l'on ne saurait trop admirer, c'est la hardiesse d'un pareil mode d'expérimentation.

En raison de l'importance de cette découverte, nous rapporterons les appréciations qui en ont été faites en France par les savants les plus autorisés dans ces matières : par M. Dumas, qui a donné, dans le *Moniteur*, une appréciation générale de cette méthode nouvelle, et par M. Léon Foucault, qui en a présenté un exposé beaucoup

plus précis dans le *Journal des Débats*, en insistant surtout sur le point de vue physique.

Voici d'abord la note de M. Dumas :

« La philosophie naturelle vient de s'enrichir de résultats nespérés. Si, au commencement du siècle, entre les mains de Davy, l'électricité devenue un moyen d'analyse général et puissant, a isolé les métaux des alcalis, le potassium et le sodium, ainsi que les métaux des terres, aujourd'hui, la lumière, non moins fertile en miracles, après avoir donné la photographie aux arts, devient, à son tour, entre les mains de MM. Bunsen et Kirchhoff, deux éminents professeurs de l'Université d'Heidelberg, un instrument d'analyse universel, d'une délicatesse infinie, qui révèle l'existence de métaux inconnus.

« La décomposition au moyen du prisme d'un faisceau de lumière blanche émanée du soleil montre, tout le monde le sait, qu'elle se compose des sept couleurs inégalement réfrangibles, qui constituent le spectre solaire, et que chacune d'elles comprend une infinité de nuances de réfrangibilités différentes. On sait aussi que, parmi ces nuances, il en est qui font défaut dans le spectre solaire, leur place étant occupée par des bandes ou raies obscures.

« Ces raies noires, occupant toujours le même lieu, forment autant de repères à l'aide desquels on s'assure, par exemple, que la lumière du soleil dont les raies n'ont changé ni de nombre ni de position depuis les observations de Fraunhofer, n'a pas varié de nature. La lune et les planètes qui, comme autant de miroirs, nous renvoient la lumière du soleil, donnent, par l'analyse de leurs radiations lumineuses au moyen du prisme, des spectres exactement doués de caractères qui appartiennent au spectacle solaire direct.

« Il n'en est point ainsi des étoiles fixes. Les spectres que leurs radiations lumineuses fournissent reproduisent bien les sept couleurs fondamentales, mais les raies obscures y sont distribuées autrement. Chaque étoile fixe affecte, dans la disposition de ces raies, un mode particulier et caractéristique qui signale dans la constitution de ces mondes, si éloignés les uns des autres et de nous-mêmes, des diversités ou des analogies dont on pourrait se servir pour en tenter la classification.

« Les lumières artificielles fournissent également des spectres colorés ; mais des raies colorées, brillantes, que le spectre solaire ne possède pas, caractérisent ces sortes de radiations lumineuses.

« Ce sont ces raies obscures du soleil, brillantes et colorées des flammes, que MM. Bunsen et Kirchhoff, rattachant leur apparition à la nature des éléments chimiques présents ou manquants dans les astres ou dans les flammes où elles se manifestent, ont mises à profit.

« Ils ont vu que tous les sels d'un même métal mis en contact avec une flamme produisent dans le spectre des raies colorées, brillantes, identiques de teinte et de situation ; que les sels des métaux différents produisent des raies différentes de teinte et de position ; enfin que des quantités infiniment petites d'un métal suffisent pour en faire apparaître les caractères spécifiques.

« Chacun des métaux ou plutôt, en généralisant la proposition, chacun des éléments de la chimie actuelle imprime donc au spectre des flammes au sein desquelles sa vapeur se répand un caractère propre qui signale sa présence : méthode l'analyse chimique aussi extraordinaire par sa simplicité et son exquise sensibilité que par sa généralité et sa certitude. Car elle indique dans tout composé ou dans tout mélange quels éléments s'y trouvent, quels éléments y manquent, et, chose plus merveilleuse encore, elle y manifeste avec une incomparable précision la présence même de tout élément inconnu jusqu'ici.

« La méthode est tellement délicate, et le spectre se montre tellement impressionnable, que la puissance de ces nouveaux moyens d'analyse dépasse tout ce que l'imagination aurait pu rêver. Que l'on partage, par exemple, un kilogramme de sel marin en un million de parties, et chacune de celles-ci en trois millions d'autres plus petites, une seule de ces dernières traces si insaisissables de sel marin suffira pour communiquer à la flamme les propriétés caractéristiques par lesquelles se révèle la présence du sodium, qui en est la base.

« C'est ainsi que MM. Bunsen et Kirchhoff ont reconnu que des éléments réputés très-rares, tels que le lithium, faisaient, en réalité, partie des matières les plus communes, et c'est ainsi que, rectifiant les anciennes analyses chimiques les plus dignes de confiance, ils ont signalé dans des roches et des sédiments très-répandus à la surface de la terre certains éléments que rien n'y faisait soupçonner.

« C'est ainsi surtout que l'apparition dans le spectre de caractères qui n'appartenaient à aucun métal connu a permis à MM. Bunsen et Kirchhoff de deviner l'existence, dans certains produits minéraux, de deux métaux nouveaux dont les traces auraient été inappréciables par tout autre moyen. Justement

confiants dans la sûreté du principe qui leur servait de guide, ils sont parvenus à les isoler en quantité convenable à une étude exacte. Le *rubidium* et le *cæsium*, dont la découverte fait époque dans l'histoire des sciences, sont, dès à présent, inscrits à leur rang parmi les corps simples.

« Désormais aucun élément connu ou inconnu ne pourra donc se dérober aux perquisitions de la chimie ; les lacunes existant encore dans la liste des corps simples qui empêchent d'en compléter le classement méthodique seront comblées ; l'analyse des eaux minérales sera moins souvent impuissante à rendre compte de leurs propriétés thérapeutiques ; la géologie, qui employait surtout les débris des êtres organisés comme témoignages de la contemporanéité des terrains sédimentaires, invoquant la présence ou l'absence de certains éléments dans ces mêmes terrains comme caractères non moins décisifs, rétablira la constitution chimique des mers antédiluviennes d'où ils ont été déposés, ainsi qu'elle en a restitué depuis un demi-siècle la population végétale ou animale.

« Il ne sera plus nécessaire de toucher un corps pour en déterminer la nature chimique ; il suffira de le voir. En effet, le spectre solaire semble être devenu par ces nouvelles découvertes, suivant M. Kirchhoff, le témoin de la constitution chimique de l'atmosphère solaire. Le fer, le chrome, le nickel y ont été reconnus. L'argent, le cuivre, le plomb paraissent y manquer, et, chose assurément digne d'attention, les deux éléments de l'argile qui est si abondante à la surface de la terre, le silicium et l'aluminium, ne s'y trouvent pas.

« C'est que l'état des instruments actuels d'optique permet d'effectuer aujourd'hui pour le soleil et les principales étoiles fixes, de nouveaux progrès permettraient à l'homme de le tenter pour les astres les plus éloignés et les moins lumineux, et de reconnaître ainsi de quels éléments Dieu a formé les mondes qui peuplent l'univers.

« Les sciences physiques, depuis l'époque de Lavoisier, qui, le premier, a défini les vrais principes des corps, n'ont pas fait d'efforts plus heureux pour arriver à la connaissance exacte de ces éléments actuels de la matière. La chimie minérale qui, cédant le pas à la chimie organique, semblait délaissée, reprend d'un seul coup son ancienne suprématie, et il n'est donné à personne de prévoir jusqu'où les nouvelles méthodes d'investigation dont elle est dotée maintenant lui permettront d'étendre ses découvertes. »

Voici maintenant l'exposé donné par M. Léon Foucault de la même découverte, avec l'indication des moyens pratiques employés par MM. Bunsen et Kirchhoff, et un précieux historique des travaux qui ont précédé ceux de M. Kirchhoff, et ouvert la voie à cet ingénieux et sagace expérimentateur :

« Lorsqu'un faisceau de lumière blanche subit l'action décomposante du prisme, dit M. Foucault, on en voit sortir des rayons de toutes couleurs qui viennent se ranger dans un ordre déterminé. L'ensemble de ces rayons déviés et dispersés par le prisme forme ce qu'on appelle en physique un spectre. Quand on opère sur la lumière solaire, l'expérience est très-brillante et donne un spectre dans lequel Newton a distingué d'une manière tout arbitraire les sept couleurs : rouge, orange, jaune, vert, bleu, indigo, violet.

« Souvent il arrive que ces couleurs empiètent les unes sur les autres ; mais si l'on prend la précaution d'associer au prisme une lentille convergente et de rétrécir à l'origine le faisceau par une fente étroite, on obtient un spectre dans lequel les divers rayons simples se trouvent respectivement confinés dans une série d'espaces contigus, rétrécis, analogues à celui qui se trouve compris entre les bords mêmes de la fente. Ainsi traitée, la lumière solaire se résout en un spectre sillonné d'une multitude de lignes plus ou moins marquées et groupées de la manière la plus irrégulière.

« Fraunhofer, à qui l'on doit cette mémorable découverte, aussitôt reconnu que, malgré l'apparence de leur disposition fortuite, ces raies sont cependant d'une fixité absolue. Une fois découvertes dans la lumière venue directement du soleil, il les a retrouvées dans la lumière du jour réfléchie par les nuées, dans la lumière de la lune et des diverses planètes. En sorte qu'il est bien établi que ces raies constituent un caractère indélébile de la lumière solaire.

« Si maintenant on se reporte au mécanisme de la formation du spectre dans l'analyse prismatique d'une lumière quelconque, on reconnaîtra facilement ce que signifie l'apparition des raies. Le prisme a pour effet de dévier en masse tous les rayons de la lumière blanche, mais il agit plus fortement sur les uns que sur les autres, et en proportion de la variation de la qualité physique qui détermine leur coloration propre. Les

divers rayons simples sont, comme on dit, inégalement réfrangibles, et l'ordre dans lequel ils viennent se placer dans le spectre dépend spécialement de leurs réfrangibilités individuelles. Si dans l'espèce de lumière soumise à l'analyse prismatique il existe des rayons de toutes les réfrangibilités possibles comprises entre celles du rouge et du violet extrêmes, toutes les places disponibles dans le spectre seront occupées, et de l'une à l'autre extrémité l'œil ne saisira aucune solution de continuité; mais si primitivement certains rayons font défaut dans la lumière émise par la source, l'analyse prismatique mettra en évidence, sous forme de raies obscurées, les vides correspondant aux rayons manquants. On arrive ainsi à tirer des belles observations de Fraunhofer cette conséquence certaine, que dans la lumière émise par le soleil il y a défaut d'un grand nombre de rayons simples. La lumière solaire contient des rayons de toutes les couleurs, mais elle ne renferme pas rigoureusement toutes les nuances appartenant à chacune des couleurs. C'était déjà un résultat d'une haute importance; mais dans ces derniers temps, les études suivies auxquelles on s'est livré sur les sources terrestres ont prodigieusement avancé la question; elles ont permis de se prononcer avec un haut degré de probabilité sur la véritable cause de la disparition de certains rayons simples dans la lumière solaire.

« L'analyse prismatique appliquée à l'étude des sources de lumière artificielle fournit des résultats généraux dont le caractère dépend surtout de l'état physique des particules portées à l'incandescence. Quand la source est un corps solide ou liquide, tel que l'argent fondu, le charbon ou le platine rougi, le spectre qu'on en tire se montre parfaitement complet et continu d'une extrémité jusqu'à l'autre; mais si la lumière émane d'une flamme uniquement formée d'un gaz incandescent, il arrive presque toujours qu'elle fournit un spectre plus ou moins incomplet dans lequel les rayons simples se disposent en groupes séparés par des intervalles obscurs. On dit alors que le spectre est formé de raies brillantes. Ce sont surtout les métaux qui, réduits en vapeur dans l'arc voltaïque, sont les plus aptes à former des spectres remarquables par leur discontinuité. M. Wheatstone, en signalant le premier ce curieux phénomène, n'a pas manqué de faire remarquer que le nombre et la disposition des lignes lumineuses dans le spectre sont caractéristiques de tel ou tel métal. Cependant, à l'époque où la pile à charbon imaginée par M. Bunsen venait permettre

à tous les physiciens de répéter et de varier ces expériences, on fut frappé de voir apparaître constamment une certaine ligne double placée à la limite du jaune et de l'orange. Cette même ligne apparaissait dans la lumière de la flamme de la bougie, dans la lumière du gaz et de l'alcool salé. Il y a plus : cette ligne double existe dans le spectre solaire, mais elle y apparaît en noir. Enfin, comme pour rendre cette énigme encore plus indéchiffrable, il fut constaté à la même époque que dans la lumière électrique cette double ligne apparaît en noir comme celle du soleil dans les circonstances où la vive lumière des charbons polaires se mêlait à la lumière plus faible de l'arc voltaïque. En d'autres termes, l'analyse prismatique faisait voir que, dans presque toutes les sources lumineuses où intervient un gaz incandescent, il y a deux rayons simples très-voisins l'un de l'autre qui se singularisent par excès ou par défaut d'éclat. Ces faits bien avérés, et reproduits avec insistance sous les yeux de tous les physiciens qui, à Paris, pouvaient en juger d'une manière compétente, n'ont été expliqués d'une manière complète que par les observations successives et isolées de M. Svan, en Écosse, et de M. Kirchhoff, à Heidelberg.

« M. Svan commence par établir que tous les sels de soude introduits dans la flamme des liquides spiritueux, leur communique cette teinte jaune livide si connue que répand en brûlant l'alcool salé; puis, songeant à l'énorme quantité de sel marin ou chlorure de sodium répandu dans la nature, il arrive à supposer que sa présence dans les poussières de l'air suffit à expliquer la constante apparition de la double ligne des spectres des flammes, et il en donne une démonstration décisive en montrant l'influence des plus minimes quantités de ce sel mis en présence avec les flammes. Qu'on porte en effet dans la flamme de l'alcool ou de l'esprit de bois une lame de platine mouillée d'une solution de sel marin étendue au cinquante millième, à l'instant cette flamme prend la teinte jaune indécomposable par le prisme. Ceci bien établi, il ne faut plus s'étonner de rencontrer la double ligne du sodium dans l'analyse prismatique de la lumière émise par les sources terrestres. Le sodium est le radical métallique du sel marin; engagé dans cette combinaison, il se glisse partout avec les poussières de l'air, et nos mains, au moindre contact, le déposent, avec la transpiration insensible, à la surface de tous nos appareils. Ce ne serait donc que par des précautions extra-

ordinaires, et pour le plaisir d'en tirer une confirmation superflue, qu'on parviendrait peut-être à purger des rayons du sodium les différents spectres de nos lumières terrestres.

« Mais comment se fait-il que dans certaines circonstances les rayons du sodium soient précisément ceux qui manquent à l'appel, comme il arrive, par exemple, pour la lumière solaire ? Dans les sciences, quand on a l'explication d'un phénomène, on est bien près de saisir aussi celle du phénomène inverse. La présence du sodium, dont la vapeur possède une spécialité élective de pouvoir émissif pour deux rayons particuliers, explique d'une manière complète la surexcitation de ces rayons dans nos lumières terrestres. Or, admettons avec M. Kirchhoff que les vapeurs métalliques soient douées d'un pouvoir absorbant en rapport avec leur pouvoir émissif, et nous arriverons à cette conséquence que la vapeur du sodium, placée comme écran sur le trajet d'une lumière composée, doit arrêter au passage les rayons identiques à ceux qu'elle émet pour son propre compte. Si d'ailleurs, cette lumière est très-vive, elle remplira tout le spectre, à l'exception des points occupés par les raies du sodium, qui, par le contraste de leur moindre intensité, se détacheront en noir.

« Pour vérifier la justesse de cette conception, M. Kirchhoff a commencé par se procurer les spectres de divers métaux alcalins, tels que le sodium, le lithium, le strontium; en portant leurs sels dans la flamme pâle du réchaud à gaz, puis faisant briller derrière cette flamme la vive lumière de Drummond, il a vu ces spectres se renverser par la substitution de raies obscures aux raies lumineuses et caractéristiques de ces métaux. Par cette expérience véritablement admirable, M. Kirchhoff a généralisé le fait du renversement du spectre, qu'on avait aperçu quelques années plus tôt dans la lumière électrique; il l'a généralisé sciemment, en vue de confirmer la conception théorique d'une corrélation existante entre les pouvoirs émissifs et absorbants des substances gazeuses.

« La lumière de Drummond est fournie par un corps solide, la chaux portée à l'état d'une vive incandescence par le dard du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. C'est ce foyer de lumière qui, vu à travers une flamme transparente chargée de sodium, de lithium, de strontium ou autre métal volatil, donne un spectre qui présente une analogie frappante avec celui de la lumière solaire. Mais le soleil lui-même est formé d'un globe incandescent dont la radiuse surface est voilée par une atmo-

sphère sensiblement absorbante. Toutes les conditions expérimentales conçues et réalisées par M. Kirchhoff pour obtenir le renversement du spectre, se trouvent donc naturellement réunies dans le soleil. De plus, il arrive que la double raie du sodium apparait en noir dans le spectre solaire rigoureusement à la même place que dans l'expérience artificielle du renversement. Comment refuser de croire qu'effectivement l'atmosphère rosée du soleil renferme une certaine proportion de sodium ?

« Mais outre cette double raie dont la signification est maintenant éclaircie, le spectre solaire en présente beaucoup d'autres distribuées dans les diverses couleurs, et qui ont vraisemblablement une origine analogue. Elles sont dues certainement à l'absorption élective exercée par les éléments gazeux dont le mélange constitue l'atmosphère solaire; et si parmi ces éléments il y en a de communs avec ceux que nous connaissons sur la terre, on pourra les distinguer, comme déjà on a reconnu le sodium. Cette étude exige la connaissance préalable des spectres de tous les métaux connus, puis elle suppose que, par une observation minutieuse et attentive, on s'appliquera à débrouiller, au milieu des innombrables raies du spectre solaire, celles qui, par leurs positions exactes, leurs groupements et leurs dimensions relatives, appartiennent à tel ou tel métal. Pour faciliter ce genre de recherche, M. Kirchhoff a eu recours à une disposition déjà connue qui permet de reconnaître à première vue les raies communes aux deux spectres que l'on compare. Il a pu constater ainsi que toutes les lignes lumineuses qui caractérisent le fer correspondent à des lignes obscures dans le spectre solaire. Il en est de même pour le magnésium, le chrome et le nickel, en sorte qu'il y a au moins cinq de nos métaux qui se trouvent également dans l'atmosphère solaire. On peut affirmer au même titre l'absence de l'argent, du cuivre, du zinc, de l'aluminium, du cobalt et de l'antimoine, qui, tout en donnant des spectres bien caractérisés, ne fournissent aucune ligne commune avec celles du soleil.

« Telles sont les conséquences grandioses et inattendues auxquelles on arrive en suivant pas à pas la logique des faits. La lumière est le seul moyen de communication que la nature ait mis entre nous et les corps célestes. Mais cette lumière, dans son admirable complexité, se compose d'une infinité de rayons différents dont chacun peut contenir un renseignement,

et que le prisme a la précieuse propriété d'isoler et de ranger dans l'ordre parfait de leur réfrangibilité. Une fois étalés en spectres, ces innombrables rayons sont pour ainsi dire numérotés par ordre, si bien qu'au premier coup d'œil on constate les forts, les faibles, les présents et les absents. La pile, ce puissant engin de caléfaction qui réduit en vapeur tous les corps conducteurs, nous montre, en les portant à l'incandescence, que dans ces circonstances, où la cohésion est détruite, toutes ces vapeurs vibrent comme des harpes avec une sonorité propre, émettant dans l'espace des notes lumineuses douées d'un timbre inaltérable, et capables de franchir les plus grandes distances. Qu'importent donc les 30 millions de lieues qui nous séparent du soleil? Si les rayons parviennent jusqu'à nous et qu'ils renferment les signes caractéristiques de substances connues parmi nos éléments, la conséquence est forcée: ces substances appartiennent incontestablement au soleil.

« Tandis que M. Kirchhoff poursuivait, en physicien habile et sagace, les brillantes conséquences de l'analyse spectrale appliquée à l'étude de la lumière solaire, son collaborateur, le célèbre chimiste M. Bunsen, récoltait avec bonheur les premiers résultats d'une méthode qui permet de suivre comme à la piste les moindres traces des éléments connus ou inconnus qui se trouvent répandus sur notre propre globe. Pour donner une idée de la petite quantité de matière qui, introduite dans une flamme, suffit à lui imprimer un caractère propre, M. Bunsen a fait brûler dans un coin de son laboratoire quelques parcelles d'une matière organique mêlée à deux ou trois milligrammes de chlorate de soude. Quelques minutes après, les flammes de tous les becs de gaz étaient modifiées dans leur partie transparente, de manière à donner à travers le prisme la raie caractéristique du sodium. L'air qui lui servait de véhicule en contenait alors, par centimètre cube, environ un vingt-millionième de milligramme! Dans les autres métaux, cette puissance d'irradiation, sans être aussi prononcée, constitue cependant pour tous un caractère d'une sensibilité inouïe. La seule difficulté pour mettre en pratique une méthode d'analyse aussi délicate, a été de préparer des corps assez purs pour en obtenir des réactions absolument distinctes. Cependant, en usant de toutes les ressources d'une habileté consommée, M. Bunsen a réussi à obtenir les spectres isolés de tous les métaux; il les a dessinés, il les a gravés dans sa mémoire, si

bien qu'il se trouvait prêt à reconnaître toute substance nouvelle qui se serait glissée dans les réactifs.

« Un jour, en effet, il arriva que dans les résidus d'évaporation des eaux minérales de Durkheim, il se trouvait un composé insaisissable à l'analyse chimique, et qui faisait naître dans le spectre une raie bleue jusqu'alors inconnue; de même dans la roche d'où l'on tire le lithium, il y avait une matière qui donnait une raie rouge occupant dans le spectre une position inusitée. Sur ces seuls indices, 80 tonnes des eaux de Durkheim ont été évaporées, des kilogrammes de lepidolite ont été mis en traitement, et la chimie a conquis deux nouveaux métaux alcalins qu'on se passe aujourd'hui de main en main avec un sentiment de curiosité inexprimable. *Cæsium* et *rubidium*, ce qui signifie bleu et rouge; c'est ainsi que les a nommés M. Bunsen, pour faire allusion aux deux beaux rayons colorés par lesquels ils se sont annoncés l'un et l'autre. Ces métaux ne sont pas destinés à devenir usuels comme le fer, le cuivre, le zinc, l'aluminium; leurs propriétés les rangent parmi les métaux alcalins, tels que le potassium et le sodium, qui ne peuvent subsister à l'état libre, à cause de leur excessive avidité pour l'oxygène.

« Le *cæsium*, malgré le chiffre élevé de son équivalent, est maintenant le plus alcalin ou le plus électro-positif de tous les métaux; il donne un oxyde plus énergique que la potasse caustique, et un nitrate soluble dans l'alcool. Le *rubidium*, par son affinité ainsi que par le chiffre de son équivalent, vient se placer entre le *cæsium* et le potassium.

« On a très-justement comparé cette récente découverte à celle de Neptune, qui, seule entre toutes les planètes connues, a été révélée par la puissance du calcul. Ces deux métaux que l'on vient d'isoler auraient pu, comme tant d'autres, se rencontrer sous la main d'un chimiste dont l'habileté eût consisté à profiter d'un heureux hasard; mais combien n'est-il pas plus glorieux pour la science d'avoir substitué l'induction à l'empirisme, en suivant les indications d'une méthode d'exploration dont l'exquise sensibilité tient du prodige et simule une puissance de divination? »

La traduction des mémoires originaux de MM. Kirchhoff et Bunsen a été publiée intégralement, en 1861, dans le *Moniteur scientifique* de M. le docteur Quesneville.

Recherches de M. Frémy sur la composition de l'acier. — Observations confirmatives ou contradictoires; procédé de Mac-Intosch pour l'aciération au moyen du gaz de l'éclairage; recherches de Saunderson sur la formation de l'acier par l'emploi simultané de l'ammoniaque et du gaz de l'éclairage; travaux récents de MM. de Ruolz et de Fontenay sur l'aciération par les cyanures; travaux de M. le capitaine Caron et de M. Jullien; expériences nouvelles de M. Frémy.

Qu'est-ce que l'acier? Voilà une question à laquelle, dans l'état présent de la métallurgie, on ne saurait faire de réponse satisfaisante. Si nos connaissances, extrêmement avancées sur une foule de points divers, donnent l'idée la plus élevée de la perfection des sciences, il est, au contraire, certaines questions si mal élucidées, si contradictoirement envisagées, qu'elles tendent à réduire de beaucoup la haute opinion que l'on peut se former de la portée actuelle et de la certitude des sciences d'observation. Et il se trouve parfois que ces questions obscures, que ces points mal éclaircis se rapportent aux matières les plus usuelles, à celles dont l'industrie ou la civilisation font le plus fréquent usage. Tel est le cas de l'acier: une substance qui joue un rôle des plus considérables dans l'industrie, dans l'agriculture et les arts, qui forme les outils, les instruments que nous tenons sans cesse dans les mains, est encore à peu près ignorée dans sa composition intime. En quoi l'acier diffère-t-il du fer du commerce? Quelle différence y a-t-il entre la fonte et l'acier? En quoi la fonte grise diffère-t-elle de la fonte blanche, et les diverses variétés de la fonte, du fer pur? Voilà autant de questions théoriques qui sont encore environnées d'obscurité, et qui laissent la métallurgie et le travail du fer en proie aux préventions, aux erreurs de l'empirisme et de la routine. Dès la création de la chimie, c'est-à-dire dès la fin du der-

nier siècle, on s'est arrêté à cette opinion que l'acier n'est autre chose que du fer combiné avec du charbon, c'est-à-dire une sorte de *carbure de fer*, et que la fonte est un carbure de fer auquel viennent se joindre certains corps étrangers, tels que le phosphore, le silicium, l'arsenic, etc. Bien qu'ébranlée par une foule de faits, cette opinion a prévalu jusqu'à nos jours; elle se trouvait, en effet, suffisamment confirmée, en apparence, par l'analyse chimique, qui permet de constater dans les aciers la présence du carbone, et dans les fontes la présence du carbone uni au phosphore, à l'arsenic, etc. D'un autre côté, la pratique de la métallurgie, les progrès de l'industrie du fer ont apporté plusieurs faits nouveaux en désaccord manifeste avec l'opinion classique concernant la composition de la fonte et de l'acier. Une foule de recettes empiriques qui ont cours dans les ateliers pour obtenir la cémentation ou *aciération*, la production de l'acier par la méthode Bessemer, par la méthode de Krupp, par celle de M. Tessier du Motay, etc., s'accordent mal avec cette conception théorique. La science est entrée, à son tour, dans une voie d'investigations qui a introduit, sur le même sujet, des vues toutes nouvelles. C'est à ce titre qu'il faut citer les recherches de M. le capitaine Caron, qui ont fait connaître le fait imprévu de la production de l'acier par les cyanures, c'est-à-dire par l'intervention d'un composé azoté, fait déjà mis en pratique d'ailleurs dans plus d'une usine, comme l'a appris une communication de M. de Ruolz à l'Académie des sciences, répondant aux remarques de M. Caron.

Ce sont ces dernières recherches, c'est-à-dire les travaux de M. le capitaine Caron concernant la production de l'acier par les cyanures, qui ont sans doute mis sur la voie M. Frémy, et sont devenues l'origine des expériences importantes entreprises par ce chimiste sur la composition de l'acier, et dont il a communiqué, pour la première fois,

les résultats à l'Académie des sciences, dans la séance du 11 mars 1861. Ces expériences ouvrent un horizon imprévu à la pratique métallurgique, et elles auront certainement pour résultat de diriger dans un ordre nouveau d'observations les fabricants d'acier.

L'idée théorique exprimée par M. Frémy dans ce travail, c'est que l'acier n'est point, comme on l'admet, un carbure de fer, mais un *azoto-carbure*, en d'autres termes que le fer se transforme en acier par sa combinaison successive avec une certaine quantité de carbone et d'azote. Voyons par quels faits, par quelles expériences et considérations M. Frémy justifie cette vue nouvelle.

D'après l'auteur, il n'existerait pas une seule expérience rigoureuse démontrant que l'acier est une combinaison de carbone et de fer. Il est une expérience célèbre qui consiste à aciérer le fer au moyen du diamant, c'est-à-dire du carbone pur. Ce fait même ne paraît pas concluant à M. Frémy. Il assure que lorsqu'on s'est proposé d'étudier l'action du carbone pur sur le fer, on a, par erreur, mis en présence d'autres corps que ceux dont on voulait déterminer l'action mutuelle. L'expérience même du diamant ne lui paraît pas à l'abri de cette critique, et il annonce devoir la reproduire lui-même pour lever tous les doutes à cet égard. Dans tous ces cas, sans parler des impuretés que le creuset devait fournir, on a méconnu, selon M. Frémy, soit l'influence des gaz du foyer qui pénètrent dans les appareils, soit l'action de l'azote de l'air, ou la présence de substances diverses contenues dans le charbon même.

M. Frémy rappelle à ce sujet le fait qu'il a précédemment signalé, savoir, que l'acier, en se dissolvant dans les acides, laisse un résidu qui ne ressemble en rien à du carbone pur, et qui, par ses propriétés et sa composition, se rapproche beaucoup de certains produits cyanurés. Ainsi, les expériences synthétiques et analytiques sont

loin de prouver que l'acier ne contienne que du carbone et du fer.

M. Frémy s'est proposé d'étudier successivement l'action chimique qu'exercent sur le fer, le carbone et l'azote. Dans ce but, il a soumis successivement ce métal à l'action d'un composé azoté et d'un composé carburé. Le corps azoté dont il a fait usage, c'est l'ammoniaque. En faisant passer un courant de gaz ammoniac sur le fer, il a produit un azoture de fer, que quelques chimistes, en particulier M. Despretz, avait déjà obtenu, mais que M. Frémy a étudié d'une manière plus approfondie. L'azote en se combinant au fer, forme un azoture grisâtre, cassant, et qui peut contenir jusqu'à 10 0/0 d'azote. Pour soumettre le fer à l'action d'un composé carburé, M. Frémy a employé le gaz de l'éclairage, c'est-à-dire l'hydrogène carboné. Il a reconnu que, lorsqu'on fait passer sur du fer, pendant deux heures, à une température rouge, du gaz d'éclairage desséché, on obtient une carburation très-régulière, et on convertit le métal en une fonte grise, graphiteuse, très-malléable et comparable en tous points aux plus belles fontes produites par le charbon de bois.

On avait donc, dans l'emploi de l'ammoniaque et du gaz d'éclairage, deux procédés d'une régularisation facile, et qui permettaient d'étudier isolément ou d'une manière simultanée l'action qu'exercent sur le fer le carbone et l'azote.

D'après M. Frémy, lorsqu'on soumet le fer à l'action du gaz de l'éclairage, on obtient de la fonte; mais lorsqu'on fait réagir ce gaz sur un fer qui a été préalablement azoté, on voit apparaître dans ce fer azoté les caractères de l'acier. Il se présente même ici un fait remarquable: c'est que les propriétés de l'acier dépendent en quelque sorte de la quantité d'azote qui a été primitivement donnée au fer. Si l'*azotation* n'a pas été continuée un temps suffisant, le gaz de l'éclairage, en agissant sur le fer, produit un

corps qui est intermédiaire en quelque sorte entre la fonte et l'acier ; si, au contraire, le métal a éprouvé une azotation convenable, le gaz de l'éclairage donne naissance à un acier d'un grain magnifique.

Lorsqu'au lieu de faire réagir successivement sur le fer, l'azote et le carbone, on fait arriver sur ce métal, chauffé au rouge, un mélange de gaz ammoniac et de gaz d'éclairage, on opère immédiatement une aciération, qui varie avec les proportions relatives des deux gaz.

Dans ces curieuses expériences, on est donc arrivé à produire de l'acier au moyen de l'action successive de deux gaz sur le fer : l'un, le gaz ammoniac, qui fournit l'azote ; l'autre, le gaz d'éclairage, qui apporte du carbone.

La théorie émise par M. Frémy, concernant la composition des aciers, a été confirmée d'une manière frappante par la démonstration expérimentale de l'existence de l'azote dans les aciers. En soumettant à l'action d'un courant de gaz hydrogène, des aciers artificiels, qu'il avait préparés lui-même par sa méthode, c'est-à-dire par l'action de l'ammoniac et du gaz de l'éclairage, M. Frémy est parvenu à en retirer des quantités considérables d'ammoniac provenant de l'action de l'hydrogène sur l'azote existant dans l'acier expérimenté.

Après avoir retrouvé l'azote dans l'acier obtenu par l'action de l'ammoniac et du gaz d'éclairage sur le fer, il était intéressant de soumettre aux mêmes épreuves les aciers du commerce, et de rechercher si ces composés métalliques sont également azotés. Dans ce but, l'auteur a opéré sur des aciers de provenances très-différentes et fort estimés dans le commerce ; les expériences ont été faites sur l'acier français de Jackson ; sur l'acier anglais de Huntsmann et sur l'acier allemand de Krupp. Ces corps ont été réduits en limaille très-fine ; la poudre métallique, débarrassée de toute matière étrangère, a été soumise, à

la température du rouge, à l'action de l'hydrogène sec. Dans ces essais, la limaille a dégagé, pendant toute la durée de l'expérience, des quantités très-notables d'ammoniac. Cette dernière expérience ne peut laisser aucun doute ; elle démontre que l'azote fait partie constituante de l'acier.

L'acier, conclut M. Frémy, n'est donc pas un simple carbure de fer, mais un *azoto-carbure*.

Après la lecture du travail de M. Frémy à l'Académie des sciences, M. Dumas prit la parole pour donner son assentiment à la théorie émise par ce chimiste. La théorie de la formation de l'acier lui semble désormais fixée, et l'on peut espérer qu'elle produira de grandes conséquences pratiques. M. Dumas a signalé, à ce propos, une application immédiate qui pourrait être faite de ces nouveaux procédés d'aciération, procédés méthodiques, réguliers et constants. Il n'est pas toujours nécessaire d'obtenir des outils ou des instruments entièrement en acier ; on se contente souvent de durcir la surface ou le tranchant de ces instruments ou outils de fer. La méthode de M. Frémy recevra ici une application facile. Après avoir forgé, façonné, et limé ces outils, à l'état de fer, on transformera plus ou moins profondément leur surface en acier en les plaçant successivement dans un courant de gaz ammoniac et de gaz d'éclairage. On pourra régler la profondeur de la couche d'acier par la durée de cette *cémentation gazeuse* avec une certitude que ne fournit jamais la cémentation dans le charbon pulvérisé, ou l'emploi de la corne et des matières animales dans le procédé empirique dit de la *trempe au paquet*.

Dans la même séance de l'Académie, M. le général Morin fit remarquer que les recherches de M. Frémy expliquent les résultats d'une foule de recettes empiriques ou de procédés employés pour la fabrication des aciers cémentés et pour les opérations que l'on désigne sous les noms de