

Auteur ou collectivité : Radau, Rodolphe

Auteur : Radau, Rodolphe (1835-1911)

Titre : Les radiations chimiques du soleil

Adresse : Paris : Gauthier-Villars, 1877

Collation : 1 vol. (90 p.) ; 19 cm

Cote : CNAM-BIB 12 Ke 111 (P.3)

Sujet(s) : Photochimie ; Rayonnement solaire ; Rayonnement solaire -- Mesure

URL permanente : <http://cnum.cnam.fr/redir?12KE111.3>

LES
RADIATIONS CHIMIQUES
DU SOLEIL.



12^e Ke 117 (3)

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES.

LES

RADIATIONS CHIMIQUES DU SOLEIL,

PAR

M. R. RADAU.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1877

(Tous droits réservés.)

LES

RADIATIONS CHIMIQUES

DU SOLEIL.

Peu de temps après l'invention de la Photographie, sir John Herschel se mit à étudier l'action de la lumière sur une foule de substances, et il proposa, dès cette époque (1841), de faire usage du papier sensible pour la construction d'un *actinographe* qui servirait à mesurer tous les jours le degré d'éclairement du ciel. Cette idée a été ensuite reprise par divers physiciens, qui ont créé des instruments propres à mesurer l'activité chimique des rayons solaires et celle de la lumière diffuse, en utilisant quelques-unes des réactions qui ont lieu sous l'influence de la lumière.

J'essaierai d'exposer ici avec quelques détails les recherches que MM. Bunsen et Roscoe d'une part et de l'autre M. Eug. Marchand, ont entreprises dans cette direction; mais il est nécessaire

RADAY, *Radiat. chimiq.*

1

de présenter d'abord quelques remarques générales sur les réactions photochimiques.

On sait que le spectre visible est prolongé des deux côtés (au delà du rouge extrême comme au delà du violet) par des radiations obscures. Le spectre *infra-rouge* constitue la région de la chaleur obscure, le spectre *ultra-violet* celle des rayons chimiques obscurs; mais c'est à tort que beaucoup d'auteurs réservent à ces derniers le nom de *rayons chimiques*, car tous les rayons du spectre peuvent déterminer ces ébranlements moléculaires qui se traduisent par des combinaisons ou des décompositions chimiques. Il est vrai que la plupart des substances employées aujourd'hui en Photographie sont particulièrement sensibles à l'action des rayons très-réfrangibles que l'on rencontre dans la région du violet et au delà; mais n'oublions pas que ce sont au contraire les rayons rouges et jaunes qui déterminent la réduction de l'acide carbonique par les feuilles et par conséquent la nutrition aérienne des végétaux. Les rayons les plus brillants jouent ainsi un rôle considérable comme instigateurs des réactions sur lesquelles repose la vie végétale. Au surplus M. H. Vogel a découvert qu'il suffisait de mêler, par exemple, au bromure d'argent certaines matières colorantes qui absorbent fortement les rayons rouges, jaunes ou verts, pour le rendre sensible à l'action des mêmes rayons. Les rayons infra-rouges eux-mêmes peuvent exercer une action

chimique qui a permis de photographier cette région du spectre ⁽¹⁾.

Enfin M. P. Chastaing a étudié tout récemment l'action des rayons lumineux sur un grand nombre de composés métalliques (sulfate ferreux, arsenic, acide arsénieux, hydrogène sulfuré, sulfure de sodium, etc.) et de corps organiques (carbures, aldéhydes, éther, phénol, etc.), en se servant tour à tour de verres colorés et de prismes, et en comparant l'effet obtenu dans l'obscurité à celui qui se produisait dans les rayons rouges, dans le jaune, le vert, le violet ⁽²⁾. Voici les conclusions de ce remarquable travail.

L'action chimique du spectre sur les composés binaires et les sels est double : réductrice, c'est-à-dire désoxydante ou hydrogénante du côté du violet, elle est oxydante ou déshydrogénante du côté du rouge. Mais l'action réductrice est bien plus marquée par l'action oxydante, ce qui explique pourquoi l'action totale de la lumière blanche ressemble en somme à celle de la région violette. Cette action peut être représentée par une courbe à deux branches, séparées par un point neutre qui se trouve entre les raies D et E. (La combinaison du chlore avec l'hydrogène doit être

⁽¹⁾ Voir l'étude sur *la Lumière et les climats*, p. 21 à 36.

⁽²⁾ Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris au mois d'avril 1877.

considérée comme une hydrogénation du chlore, c'est-à-dire qu'il faut la ranger parmi les actions réductrices).

L'action photochimique sur les corps organiques est simplement une *oxydation* : dans le rouge, l'effet est à peu près double de celui qu'on obtient dans l'obscurité; dans le violet, il est au moins triple.

L'action exercée sur les mélanges de matières organiques et de sels est la résultante des deux effets exercés sur les éléments du mélange, mais elle est en outre accélérée par l'influence de l'état naissant. On peut ainsi arriver à réduire un sel d'argent jusque dans le rouge, en y mêlant une matière organique très-oxydable.

En définitive, les réactifs qu'on emploie pour évaluer la force de la lumière mesurent surtout l'intensité d'une certaine espèce de rayons (le plus souvent celle des rayons violets). Or la perte que la lumière éprouve en traversant une épaisseur donnée d'air et de vapeur d'eau atmosphérique est très-différente pour les diverses régions du spectre : faible pour les rayons lumineux proprement dits, elle est très-forte pour les radiations obscures. Les variations d'intensité qui ont pour cause l'absorption atmosphérique sont donc loin d'être les mêmes pour toutes les régions du spectre, et de l'intensité relative des rayons violets, par exemple, on ne saurait déduire avec certitude celle des rayons rouges et jaunes, qui

intéresse plus particulièrement la vie végétale. C'est là un point qu'il ne faut jamais perdre de vue en discutant les résultats des expériences d'*actinométrie* exécutées à l'aide de réactifs chimiques.

Une autre difficulté que soulève l'emploi des actinomètres chimiques a été signalée par M. Berthelot ⁽¹⁾. On sait que M. Berthelot distingue les réactions chimiques en *endothermiques* (qui absorbent de la chaleur) et en *exothermiques* (qui dégagent de la chaleur). Parmi les réactions exothermiques que provoque la lumière, il range la formation de l'acide chlorhydrique, les phénomènes d'oxydation si nombreux en Photographie, la réduction des sels d'argent, d'or, de peroxyde de fer, etc., opérée avec le concours d'une substance oxydable. « Dans ce groupe de réactions, la lumière détermine le phénomène chimique, mais ce n'est pas elle qui effectue le travail principal, c'est-à-dire qui fournit la chaleur mise en jeu ; la lumière, en un mot, joue un rôle analogue à celui d'une allumette qui servirait à incendier un bûcher. »

Dans les réactions endothermiques, au contraire c'est la lumière qui effectue elle-même le travail chimique. Ainsi c'est elle qui décompose l'acide carbonique dans la nutrition aérienne des végétaux,

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1869.

elle qui décompose le chlorure d'argent en chlore et en argent métallique.

Partant de là, M. Berthelot conteste l'exactitude des méthodes fondées sur des phénomènes tels que la combinaison du chlore et de l'hydrogène sous l'influence de la lumière. « Les résultats, dit-il, sont de même ordre que ceux que l'on obtiendrait si l'on voulait déterminer la chaleur produite par la combustion du soufre d'une allumette, en pesant le bois brûlé dans le foyer auquel cette allumette communique le feu. Pendant la réunion du chlore avec l'hydrogène, la combinaison développe un travail positif énorme, qu'il est impossible de séparer et même de distinguer du travail de la lumière, lequel est beaucoup plus petit; dès lors comment pouvoir mesurer ce dernier? » Pour arriver à la solution du problème, il faudrait, selon M. Berthelot, choisir un phénomène tout différent, c'est-à-dire une combinaison ou une décomposition qui absorbe de la chaleur; en un mot, une réaction endothermique.

Ces conclusions sont peut-être trop absolues, car, dans les expériences de MM. Bunsen et Roscoe, la quantité d'acide chlorhydrique est toujours proportionnelle à l'intensité de la lumière employée, ainsi qu'on s'en est assuré directement, tandis que le bois brûlé dans le foyer n'a aucun rapport avec le nombre des allumettes qu'on use à y mettre le feu. En outre, pour une quantité donnée d'action chimique produite au sein du mélange ga-

zeux, il y a absorption d'une quantité déterminée de lumière, comme on l'a constaté également. Enfin la réaction s'arrête dès que la lumière cesse d'agir sur le mélange (c'est aussi ce que M. Marchand a constaté pour son réactif à lui). Il y a donc là un rapport évident de cause à effet, et même une proportionnalité incontestable. Sans doute, le travail chimique obtenu n'est pas l'équivalent du travail accompli par la lumière, mais il peut servir à représenter ce dernier par une unité de convention.

I. — EXPÉRIENCES DE MM. BUNSEN ET ROSCOE.

Un physicien de New-York, M. John W. Draper, paraît être le premier qui ait sérieusement essayé de mesurer la force du soleil à l'aide d'un réactif chimique. Dès 1843, il a publié la description d'un instrument qu'il appelle *tithonomètre* et qui mesure l'intensité des radiations chimiques par la quantité d'acide chlorhydrique qui se produit lorsqu'on fait tomber les rayons actifs sur un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène. Mais l'application de ce procédé rencontre dans la pratique de grandes difficultés, qui n'ont été vaincues que dix ans plus tard, quand MM. Robert Bunsen et Henry-Enfield Roscoe ont commencé leurs travaux avec un appareil fondé sur le même principe. Ils ont publié quelques-uns de leurs résultats pour la première fois en 1855. Dans ce premier Mémoire

ils font la critique d'un procédé imaginé par M. Wittwer, qui faisait agir la lumière sur l'eau chlorée. En 1856, ils ont publié la description de leur *photomètre* à chlore et hydrogène.

En 1857, M. Draper a fait connaître à son tour un autre procédé pour mesurer la force chimique de la lumière ⁽¹⁾. Ce procédé repose sur la propriété que possède l'oxalate ferrique de se transformer en oxalate ferreux jaune, insoluble, avec dégagement d'acide carbonique, lorsqu'on expose une dissolution acide de ce sel à l'action de la lumière. Pour empêcher le dépôt de l'oxalate jaune qui se sépare avec facilité en troublant la liqueur et ralentissant la réaction, M. Draper conseille d'ajouter du perchlorure de fer. On mesure l'intensité de la réaction photochimique, soit en recueillant l'acide carbonique dégagé, soit en déterminant dans le liquide impressionné un précipité métallique; si l'on y verse, par exemple, du perchlorure d'or, après l'insolation, l'or se précipite en proportions équivalentes au protosel de fer formé.

M. Draper a essayé de mesurer par ce moyen l'illumination chimique horaire et diurne d'un lieu du globe. Au fond d'un tube tourné vers le pôle, il place une boule remplie d'une solution titrée du sel de fer, et, lorsqu'elle a été exposée

(¹) *Philosophical Magazine*, septembre 1857.

pendant un temps donné, il détermine par une pesée la quantité d'or qu'elle peut réduire. Dans son Mémoire, le célèbre physicien américain insiste sur l'intérêt qu'offrirait l'observation régulière des variations horaires, diurnes et annuelles de l'*actinisme* ou de l'énergie chimique des rayons solaires. Malheureusement le procédé de M. Draper, s'il ne laisse rien à désirer au point de vue de la précision et de la sensibilité, est d'une exécution assez pénible et n'est guère passé dans la pratique.

M. Niepce de Saint-Victor a fait usage, dans le même dessein, d'une solution d'acide oxalique mélangée d'azotate d'urane. Il exposait à la lumière un petit flacon fermé par un bouchon dans lequel était engagé un tube droit ouvert à ses deux extrémités, et plongeant jusqu'au fond du liquide; puis il notait le niveau du liquide dans le tube, sous la pression de l'acide carbonique produit. Ce procédé de mesure ne pouvait donner qu'une approximation assez précaire, mais il eût été facile de le modifier de manière à obtenir des indications plus précises.

L'actinomètre dont MM. Bunsen et Roscoe ont fait usage, de 1853 à 1862, est fondé sur l'emploi d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, qui se conserve indéfiniment dans l'obscurité, mais qui se transforme en acide chlorhydrique lorsqu'on l'expose à la lumière. J'ai donné, dans le *Moniteur scientifique* (année 1863)

une analyse détaillée de leurs Mémoires; j'ai longuement décrit les précautions employées par les deux habiles expérimentateurs pour éviter les explosions qu'entraîne une admission trop brusque de la lumière, et j'ai fait connaître la manière dont les observations ont été réduites pour arriver à une évaluation exacte de la force relative et de la force absolue de la lumière.

Toutefois le procédé fondé sur l'emploi du mélange gazeux serait trop délicat et trop compliqué pour les recherches courantes de la Météorologie. MM. Bunsen et Roscoe ont donc cherché un photomètre plus simple. Celui auquel ils se sont arrêtés repose sur l'emploi du papier sensibilisé par le chlorure d'argent, qui noircit à la lumière. On apprécie l'intensité de la lumière par la vigueur de la teinte obtenue dans un temps donné, que l'on détermine par la comparaison avec une échelle de teintes fixes.

Ce procédé, très-simple et très-expéditif, a été employé avec succès par M. Roscoe et par quelques autres physiciens pour des recherches sur le climat chimique de plusieurs régions du globe, dont j'ai également exposé les résultats avec quelques détails dans le *Moniteur scientifique* (années 1866, 1871). Je me bornerai ici à indiquer succinctement le principe des méthodes et les résultats les plus importants.

1. ACTINOMÈTRE A CHLORE ET A HYDROGÈNE.

Le mélange gazeux de chlore et d'hydrogène s'obtient par l'électrolyse de l'acide chlorhydrique étendu d'eau ; mais sa composition tend sans cesse à varier par suite de l'absorption que les liquides de l'appareil exercent sur les gaz qui se dégagent. Or le moindre changement dans la proportion des deux gaz en présence réagit sur la sensibilité du mélange pour la lumière. Après bien des essais, MM. Bunsen et Roscoe sont parvenus à se procurer un mélange à volumes toujours exactement égaux de chlore et d'hydrogène, en laissant s'établir l'équilibre statique entre les gaz libres et les gaz absorbés.

Leur appareil, dans sa forme définitive, se composait d'abord d'un flacon de verre appelé *insolateur*, où les gaz étaient exposés à la lumière : ce flacon renfermait de l'eau (2 ou 3^{cc}) qui le remplissait à moitié et qui absorbait l'acide chlorhydrique à mesure qu'il prenait naissance ; il était noirci jusqu'au niveau du liquide, afin de protéger contre la lumière les gaz non combinés dont ce liquide était toujours saturé.

Les gaz, dégagés entre deux électrodes de charbon, arrivaient dans l'insolateur par une tubulure contenant de l'eau qui les lavait à leur passage, et pouvant se fermer par un robinet ; en sortant de l'insolateur, ils traversaient un tube horizontal gradué, puis une boule remplie d'eau, pour se

rendre dans un vase condensateur rempli de charbon de bois et de potasse hydratée.

Lorsqu'on voulait faire une observation, on fermait le robinet par lequel les gaz arrivaient dans l'insolateur, et l'on faisait tomber sur ce dernier un faisceau de rayons pendant un temps que l'on notait. Il se formait alors une certaine quantité d'acide qui était aussitôt absorbée par l'eau du flacon ; en même temps les gaz éprouvaient une diminution, et l'eau de la boule pénétrait dans le tube gradué par l'extrémité opposée ; la longueur de la colonne d'eau horizontale donnait la mesure de la retraite des gaz.

Toutefois l'action de la lumière n'est point instantanée. Elle est d'abord à peine sensible, puis elle monte peu à peu et finit par atteindre un maximum où elle se maintient : c'est un phénomène semblable aux marées ; M. Bunsen l'appelle *l'induction photochimique*. On l'observe encore lorsqu'on augmente brusquement la lumière. Ce n'est qu'à partir du moment où l'action se régularise que la retraite du gaz devient proportionnelle au temps d'exposition et qu'elle peut donner la mesure de l'intensité chimique de la lumière. Mais l'action de la lumière ne persiste pas dans l'obscurité : l'effet cesse aussitôt que la lumière est supprimée.

Un autre obstacle se trouvait dans l'absorption des gaz par les liquides contenus dans les tubulures de l'appareil. Il fallut toujours, avant de faire usage de l'actinomètre, chasser un courant de gaz

pendant plusieurs jours à travers les tubes, afin d'en saturer les liquides; alors ils ne pouvaient plus troubler l'équilibre du mélange. En outre, on était obligé de prendre une foule de précautions pour empêcher l'introduction de l'air dans les boules, pour mettre toutes les parties de l'appareil à l'abri de la chaleur rayonnante qui aurait pu dilater les gaz, pour graduer l'accès de la lumière afin d'éviter les explosions (on sait que le mélange de chlore et d'hydrogène se combine en détonant s'il est exposé à une lumière trop brusque), etc.

Éclairés par l'expérience, MM. Bunsen et Roscoe sont parvenus à écarter toutes ces difficultés et à créer une balance de précision dans laquelle la force chimique de la lumière est pesée par l'acide chlorhydrique qu'elle forme dans l'unité de temps. Mais il ne suffisait pas de constater la sensibilité de cette balance, il fallait encore s'assurer si elle était juste, c'est-à-dire si un poids double équilibrait toujours exactement une quantité double de ce qu'on voulait peser.

Pour vider cette question préliminaire, nos deux chimistes se sont d'abord procuré une source de lumière constante: c'était une flamme de grandeur déterminée, alimentée par un courant de gaz d'un débit parfaitement constant. En rapprochant cette flamme de l'insolateur jusqu'à des distances déterminées, on obtenait une lumière double, triple, etc., car l'intensité de tout rayonnement varie comme le carré inverse de la distance.

Par ce moyen, on se procurait une série de lumières d'une intensité relative connue d'avance; on pouvait dès lors vérifier les indications de l'actinomètre, et il fut constaté que la quantité d'acide chlorhydrique qui prenait naissance était toujours proportionnelle à l'intensité de la lumière employée. Puis on entreprit de résoudre une autre question non moins importante et d'ailleurs étroitement liée à la première.

Quand la lumière détermine un effet chimique, est-ce un travail qu'elle accomplit et auquel correspond une dépense de force vive, une perte d'intensité équivalente? ou agit-elle à la manière des agents dits *catalytiques*, en détruisant simplement l'équilibre des atomes placés sur le passage des rayons et en provoquant une sorte de fermentation qui se propage ensuite toute seule de proche en proche? Ce serait alors une *action de contact* que n'accompagnerait aucune perte appréciable de force vive, et l'effet obtenu ne donnerait point la mesure de l'intensité des rayons qui l'auraient déterminé; il faudrait renoncer aux méthodes d'observation fondées sur cet ordre de phénomènes. Ces méthodes n'ont aucun sens, si l'on ne peut pas admettre que l'effet chimique est équivalent à une certaine quantité de lumière absorbée par la substance sensible, et qui représente une fraction déterminée de la lumière incidente.

La proportionnalité constatée entre la quantité d'acide produit et l'intensité de la lumière em-

ployée prouve déjà qu'il ne s'agit pas ici d'une simple action de contact; mais MM. Bunsen et Roscoe ne se sont point contentés de cette démonstration: ils ont directement mesuré l'absorption qui accompagne l'effet chimique produit par les rayons lumineux.

Les rayons qui agissent avec le plus d'énergie sur le mélange de chlore et d'hydrogène sont les rayons très-réfrangibles, et principalement les rayons violets. Parmi les substances qui laissent passer ces rayons avec le plus de facilité, il faut compter surtout les milieux incolores et ceux de couleur bleue ou violette (d'après M. Allen Miller, le cristal de roche, la glace, l'eau pure, le spath-fluor blanc, le sel gemme, se distinguent sous ce rapport); au contraire, les milieux opaques de couleur rouge ou jaune arrêtent ces rayons plus ou moins complètement. Mais l'effet varie par degrés; ainsi le verre ordinaire arrête beaucoup plus de rayons chimiques obscurs que le cristal de roche. Les rayons absorbés par un milieu quelconque y produisent soit de la chaleur, soit des effets chimiques, et il est probable *a priori* que l'effet, quel qu'il soit, sera proportionnel à la perte de force vive que la lumière a éprouvée en route.

Cette perte peut se déterminer en comparant l'intensité de la lumière avant et après son passage par le milieu absorbant. Si, toutes circonstances égales d'ailleurs, la perte est moindre dans le cas où la lumière n'a produit aucun effet chimique que

dans le cas contraire, on en conclura que l'action chimique résulte d'une absorption de force vive. Or MM. Bunsen et Roscoe ont mesuré l'absorption exercée par le chlore pur, par des mélanges de chlore et d'air, enfin par le mélange sensible de chlore et d'hydrogène. Comme le chlore pur arrête une forte proportion des rayons chimiques, tandis qu'ils traversent l'hydrogène sans être affaiblis, on peut admettre que dans le mélange explosif c'est le chlore seul qui agit comme absorbant, et par conséquent calculer la perte qui s'observerait si la lumière, en traversant ce mélange, n'éprouvait qu'une absorption ordinaire ou extinction optique, sans produire d'effet chimique, comme lorsqu'elle traverse le chlore pur. Cette perte est évidemment égale à l'absorption qu'exerce un mélange à volumes égaux de chlore et d'air, ou une couche deux fois moins épaisse de chlore pur. Or il s'est trouvé que, toutes choses égales d'ailleurs, l'absorption était beaucoup plus forte dans le mélange sensible que dans le chlore mélangé d'air; il y avait donc une absorption *chimique*, corrélative de l'effet chimique produit.

Comme ce point est très-important, nous nous y arrêterons un instant. Les expériences sur l'absorption étaient faites à l'aide de tubes, fermés aux deux bouts par des glaces parallèles, qui contenaient les milieux absorbants. Il fallait donc tenir compte de la perte due à la réflexion aux surfaces des deux verres. On constata qu'une seule réflexion

faisait perdre 5 pour 100 des rayons incidents, et qu'en somme les deux glaces arrêtaient 19 pour 100 des rayons qui traversaient un tube (l'*absorption* exercée par les glaces était à peu près nulle; la perte était presque entièrement due aux réflexions). Comme source de lumière, on employa d'abord un bec de gaz. Des colonnes d'eau de 10 à 30^{mm} affaiblissaient à peine les rayons chimiques émanés de cette source; défalcation faite de la perte due aux réflexions, l'absorption due à 1 centimètre d'eau n'était que de 1 ou 2 pour 100. Ce résultat est d'accord avec ceux de M. Allen Miller; mais il ne s'accorde guère avec l'observation de M. Janssen, d'après laquelle la vapeur d'eau absorbe beaucoup de rayons violets.

MM. Bunsen et Roscoe cherchent toujours l'épaisseur que les rayons doivent traverser pour que leur intensité soit réduite à un dixième; il est plus commode de chercher la perte qu'ils éprouvent en traversant une épaisseur égale à 1 centimètre. Soit p le coefficient de transparence d'un milieu gazeux (rapporté à une épaisseur de 1 centimètre, à la température de zéro et à la pression de 760^{mm}); ce coefficient représente la fraction de la lumière incidente qui est transmise par une couche de 1^e, et la perte sera égale à $1-p$. En désignant par I_0 et I l'intensité de la radiation avant et après son passage par une couche de ε centimètres, on aura

$$I = I_0 p^\varepsilon, \quad \text{et} \quad \log p = \frac{\log I - \log I_0}{\varepsilon}.$$

2.

Pour la flamme de gaz d'éclairage et le chlore, on a trouvé $p = 0,875$, d'où $1 - p = 0,125$. Une couche de chlore de 1 centimètre d'épaisseur arrête donc $12 \frac{1}{2}$ pour 100 des rayons chimiques de la flamme. On peut en conclure que 1 centimètre d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'air arrêterait $6 \frac{1}{2}$ pour 100, et cette conclusion est confirmée par des mesures directes. Enfin 1 centimètre du mélange sensible absorbe 9,4 pour 100 des mêmes rayons; la différence $9,4 - 6,5 = 2,9$ représente l'*absorption chimique*, corrélatrice de la production d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

L'absorption dans le mélange sensible a été calculée en mesurant l'effet chimique produit dans des colonnes $\varepsilon, \varepsilon', \dots$ de ce mélange, et en représentant les nombres observés par la formule $A(1 - p^{\varepsilon})$, qui exprime la somme d'action produite dans une couche d'épaisseur ε par une radiation qui subit une absorption progressive. C'est ainsi qu'on a trouvé

$$p = 0,906, \quad 1 - p = 0,094.$$

Une série d'expériences faites dans les matinées du 4 et du 6 août 1856 ont donné, pour la lumière diffuse du zénith, une absorption très-différente. On a trouvé :

	$p.$	$1-p.$
Chlore pur.	0,604	0,396
Chlore et air.	0,777	0,223
Chlore et hydrogène.	0,731	0,269

La différence $0,269 - 0,223 = 0,046$ représente l'absorption chimique dans 1 centimètre du mélange sensible. Le 15 septembre suivant, vers 3 heures du soir, on a eu, avec le chlore pur, $p = 0,31$, c'est-à-dire une absorption de 69 pour 100, presque double de celle constatée le 4 août. D'autres expériences ont donné, plus tard, pour les rayons solaires et le mélange sensible, $p = 0,642$. Pour la lumière diffuse, en moyenne $p = 0,70$.

En somme, ces expériences prouvent que l'effet chimique produit dans le mélange sensible de chlore et d'hydrogène est proportionnel à la lumière absorbée, et par suite proportionnel à l'intensité de la lumière incidente. Elles justifient l'emploi de ce mélange comme réactif actinométrique.

Le coefficient p une fois déterminé par deux observations faites avec deux tubes de longueurs différentes, il suffit de diviser par $(1 - p^2)$ la quantité d'acide produite, en une minute, dans une colonne d'épaisseur ε (par exemple dans l'insolateur) pour avoir l'effet que les mêmes rayons produiraient dans une couche indéfinie du mélange sensible, où ils s'éteindraient et s'épuiseraient complètement, en d'autres termes, pour avoir la puissance totale des rayons, exprimée en centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Mais la quantité de gaz chlorhydrique qui se produit dépend aussi de la surface qui est exposée à la lumière ; il faut donc diviser le volume calculé par la surface

de l'insolateur, pour obtenir la véritable mesure de la puissance des rayons, qui est *la hauteur de la couche d'acide* qu'ils peuvent faire naître en 1 minute dans le mélange sensible. On arrive ainsi à prendre pour unité le *mètre photochimique* (*lightmeter*) ou la radiation qui produit 1 mètre de gaz chlorhydrique par minute en pénétrant dans une couche illimitée de chlore et d'hydrogène.

D'habitude MM. Bunsen et Roscoe emploient cependant une autre unité : c'est l'effet chimique exercé pendant une minute par la *flamme type* sur l'insolateur, placé à la distance de 1 mètre. Dix mille *unités* font un *degré photochimique*. La flamme type est la flamme d'oxyde de carbone, brûlant à l'air libre, à l'orifice circulaire d'un bec de platine de 7^{mm} de diamètre, et alimentée par un courant de gaz de 5^{cc} par seconde à zéro et à 760^{mm}, la différence des pressions qui produit le courant étant infiniment petite. Des expériences spéciales avaient montré que la variation de l'effet photochimique de la flamme était proportionnelle à la variation du débit de gaz :

Débit. . . .	4 ^{cc}	5 ^{cc}	6 ^{cc}
Effet	14,6	21,3	28,1

On détermine, une fois pour toutes, le nombre d'unités photochimiques que représente une division de l'échelle du photomètre. Ainsi une division du *tube étroit* de MM. Bunsen et Roscoe con-

tenait $0^{\text{mmc}},764$ et représentait $1,512$ unités ⁽¹⁾; une division de leur *tube large* contenait $2^{\text{mmc}},60$ et représentait $5,141$ unités. L'unité photochimique équivalait donc ici à $0^{\text{mmc}},505$ d'acide. Seulement, les réductions ayant été faites avec un facteur erroné, l'unité qui figure dans les tableaux de MM. Bunsen et Roscoe représente en réalité l'effet de la flamme type à la distance de $0^{\text{m}},661$, et elle vaut (comme ils l'établissent exactement) $1^{\text{mmc}},155$ d'acide par minute; le degré de dix mille unités vaut par conséquent $11^{\text{cc}},55$. Cette nouvelle définition nous dispense de corriger les chiffres donnés par eux en unités ou degrés photochimiques; au surplus, l'erreur s'élimine dès qu'on passe aux mesures absolues.

L'utilité de cette nouvelle unité ne me paraît pas d'ailleurs bien démontrée. On exprime ainsi simplement, sous une forme déguisée, le volume d'acide chlorhydrique produit dans l'insolateur, c'est-à-dire le résultat *brut* de l'observation, mais nullement l'intensité réelle du rayonnement, car on n'obtient cette dernière qu'en divisant le résultat par la surface de l'insolateur et par le fac-

(¹) J'ai substitué ce chiffre à celui de $0,661$ unités employé par les auteurs, car l'effet de leur flamme-type équivalait à $21^{\text{div}},3\frac{1}{4}$, à la distance de $0^{\text{m}},176$, ou bien à $0^{\text{div}},661$ à la distance de 1^{m} ; par conséquent, 1 unité = $0^{\text{div}},661$, et $1^{\text{div}} = 1,512$ unités. En multipliant par $3,1\frac{1}{4}$, on trouve $5,141$ unités pour la valeur d'une division du tube large.

teur $(1 - p^2)$, dans lequel p n'a pas la même valeur pour deux sources lumineuses différentes. Ainsi une flamme de gaz déterminée produisait 1 unité $= 0^{\text{cc}},000505$ d'acide en agissant sur l'insolateur, dont la surface était de $3^{\text{cm}},3$ et la profondeur ε de $0^{\text{cm}},84$. Pour avoir la puissance totale de ce rayonnement, exprimée en mètres photochimiques, il faut diviser ce chiffre par $3,3 (1 - 0,906^{0,84}) = 0,26$. On trouve ainsi 1 unité $= 0^{\text{mm}},0193$ d'acide. Mais, s'il s'agit du soleil, on a

$$p = 0,642, \quad \text{et} \quad 3,3(1 - 0,642^{0,81}) = 1,023,$$

par conséquent 1 unité $= 0^{\text{mm}},0049$ d'acide. La couche d'acide qui, dans ce cas, équivaut à 1 unité photochimique (c'est-à-dire à $0^{\text{div}},661$ du tube étroit) est quatre fois moindre que dans le cas précédent. La nouvelle unité ne rend pas non plus comparables les indications d'instruments différents, comme le supposent les auteurs, car, avec un insolateur de même surface et de profondeur double, le facteur par lequel il faut diviser devient, pour le gaz d'éclairage, $3,3 (1 - 0,906^{1,68}) = 0,50$, la flamme dont le pouvoir chimique est mesuré ci-dessus par une couche de $0^{\text{mm}},0193$ d'acide produirait dans cet appareil $0^{\text{cc}},00097$ d'acide, à peu près le double de ce qu'elle donne dans l'appareil précédent. Il eût été évidemment plus simple de donner les résultats en divisions d'une échelle, ou en centimètres cubes d'acide. Pour faire usage des nombres de MM. Bunsen et Roscoe, il faut

toujours se rappeler que leur *degré* vaut $11^{\text{cc}},55$ d'acide par minute dans l'insolateur, soit, en mesure absolue, $0^{\text{m}},444$ d'acide pour le gaz d'éclairage, et $0^{\text{m}},111$ pour le soleil.

Quoi qu'il en soit, ces conventions permettent d'exprimer en chiffres l'intensité chimique des rayons qui agissent sur le mélange explosif de chlore et d'hydrogène; nous savons déjà que ce sont surtout les rayons violets, c'est-à-dire les rayons que l'on considère comme les plus importants pour la Photographie. Une expérience instituée le 14 août 1857, vers midi, avec deux prismes de quartz, a donné en effet, pour l'activité chimique des diverses régions du spectre, les nombres relatifs suivants :

Orangé	0,5
Jaune vert	1,5
Bleu.	28
Indigo.	55
Violet.	60
Ultra-violet	$\left\{ \begin{array}{l} 55 \\ 40 \\ 20 \end{array} \right.$

MM. Bunsen et Roscoe ont exécuté à l'aide de leur photomètre une série de recherches sur l'intensité chimique de la lumière solaire, dont il sera question plus loin. En outre, ils ont comparé les pouvoirs photochimiques de différentes sources artificielles. Le pouvoir chimique de la flamme

type étant pris pour unité, ceux d'une flamme d'oxyde de carbone et d'une flamme de gaz d'éclairage, nourries l'une et l'autre par un courant de 4^{cc},1, ont été trouvés respectivement égaux à 0,72 et à 1,97 ⁽¹⁾; ils étaient donc dans le rapport de 1 : 2,74, ou comme 4 : 11, tandis que les pouvoirs éclairants des mêmes flammes, mesurés par des moyens optiques, étaient dans le rapport de 1 : 280!

C'est à cette occasion que MM. Bunsen et Roscoe ont découvert les étonnantes propriétés de la lumière du magnésium, dont les photographes tirent maintenant un si grand parti. A surface apparente égale, le magnésium incandescent produit le même effet chimique que le soleil, élevé de 10° au-dessus de l'horizon. L'effet optique de cette lumière est moins grand; dans une expérience, les intensités optiques du fil de magnésium et du soleil furent comme 1 : 525, tandis que les intensités chimiques étaient comme 1 : 36.

On peut encore faire le calcul suivant. Une flamme de gaz d'éclairage, dont le pouvoir photo-chimique était égal à 2, produisait, à la distance de 1 mètre, à peu près 1 millimètre cube d'acide par minute dans l'insolateur, soit une couche de 0^{mm},0385 d'acide dans une colonne illimitée du mé-

(¹) En comparant simplement les *volumes* d'acide produits en 1 minute.

lange, ou bien $0^{\text{cc}},00385$ par centimètre carré, dont la formation dégage $0,00385 \times 1,06 = 0^{\text{cal}},0041$. Or la flamme brûlait 246^{cc} de gaz par minute, et engendrait par conséquent $246 \times 6,8 = 1673^{\text{cal}}$, qui, distribuées sur une sphère de 1^{m} de rayon, donnent $0^{\text{cal}},0133$ par centimètre carré. Ainsi la formation de l'acide chlorhydrique dégage une chaleur égale aux $0,3$ de celle que le mélange reçoit de la flamme. Mais ce rapport varie avec le débit du bec de gaz, car le pouvoir chimique de la flamme n'est pas proportionnel à ce débit.

Pour faire le calcul qui précède, on a supposé que la radiation pénètre dans une colonne illimitée du mélange sensible, où ses rayons chimiques s'affaiblissent dans le rapport de $1 : 0,906$ en traversant 1^{c} du mélange. Supposons maintenant qu'elle traverse des colonnes de 1^{c} , 10^{c} , 30^{c} , composées soit de chlore et d'hydrogène, soit de chlore et d'air ; on trouve alors pour l'absorption ou perte de force chimique les nombres suivants :

	Épaisseurs		
	1^{c}	10^{c}	30^{c}
Chlore et hydrogène . .	0,0937	0,626	0,948
Chlore et air	0,0644	0,486	0,864

Très-probablement l'absorption se ralentit à mesure que le faisceau traverse une plus grande épaisseur et se dépouille des rayons les plus absorbables ; les chiffres ci-dessus ne représentent qu'une sorte de moyenne.

Nous verrons plus loin que les rayons solaires, à la limite de l'atmosphère terrestre, produiraient $35^m,3$ d'acide par minute, ou bien 3530^{cc} par centimètre carré, dont la formation dégagerait 3760^{cal} , tandis que le rayonnement calorifique du soleil ne paraît pas dépasser 2 ou 3^{cal} par centimètre carré.

2. ACTINOMÈTRE PHOTOGRAPHIQUE.

Il est clair qu'un appareil aussi compliqué et aussi délicat que le photomètre à gaz ne répond en aucune façon aux besoins des météorologistes qui voudraient observer tous les jours la force chimique du Soleil et celle de la lumière diffuse du jour. Pour cet usage, il faut des instruments plus simples, toujours prêts à fonctionner et moins sujets à se déranger. MM. Bunsen et Roscoe ont cherché un autre moyen d'évaluer les effets chimiques de la lumière : ils se sont arrêtés définitivement à l'emploi du papier sensibilisé par le chlorure d'argent. Le moyen n'était pas nouveau ; plusieurs physiciens y avaient déjà eu recours ⁽¹⁾ ; mais le difficile c'était encore de développer le principe donné de manière à créer un instrument susceptible de mesures précises.

Il fallait d'abord chercher quel rapport existe entre l'intensité d'une lumière et la teinte plus ou

(¹) J. Herschel, Hunt, Jordan, Claudet.

moins foncée de l'épreuve qu'elle fournit dans un temps donné. Pour définir la vigueur d'une teinte, la première idée qui se présente c'est de la composer de noir et de blanc en proportions connues. On a donc formé des disques à secteurs noirs et blancs, et, en les faisant tourner rapidement, on a obtenu des teintes d'un gris plus ou moins foncé, exprimées chacune par le rapport du blanc au noir. Pour comparer une de ces teintes à celle d'une épreuve photographique, on n'avait qu'à fixer celle-ci au centre des disques tournants. Lorsqu'on avait trouvé la nuance de gris qui correspondait à la teinte de l'épreuve, cette teinte pouvait s'exprimer par un nombre. Or il s'est trouvé que les teintes définies de cette façon, par la proportion de noir et de blanc dont le mélange les reproduisait, n'étaient dans aucun rapport simple avec l'intensité de la lumière qui les avait produites sur le papier au chlorure d'argent ⁽¹⁾. Dès lors on dut renoncer à toute méthode fondée sur une définition directe de la teinte par la vigueur de la coloration.

Il restait à voir si la valeur d'une teinte ne pourrait pas s'exprimer par la quantité absolue de lumière employée à la produire. En effet, l'expérience a prouvé que le temps d'exposition nécessaire pour obtenir une teinte déterminée est tou-

(¹) Ainsi deux lumières dont les intensités étaient comme 5 à 1 ont donné les teintes 0,50 et 0,22.

jours en raison inverse de l'intensité de la source lumineuse. Une lumière d'intensité 1, qui agit pendant deux secondes, donne le même résultat qu'une lumière d'intensité 2 que l'on fait agir pendant une seconde seulement; la teinte est toujours la même si le produit de l'intensité lumineuse par le temps d'exposition reste le même. Dès lors ce produit, qui représente la quantité totale de lumière versée sur le papier sensible, peut être pris pour mesure de la teinte d'une épreuve; il en représente numériquement la valeur.

Cette nouvelle définition conduit à un procédé photochimique extrêmement simple. On commence par se procurer une série d'échantillons de teintes dont on détermine la valeur absolue en notant les temps d'exposition nécessaires pour les obtenir avec une lumière d'intensité connue; on fixe ces échantillons d'une manière inaltérable et on les conserve pour s'en servir plus tard. Supposons que l'intensité de la lumière employée ait été égale à 10 et que l'une des épreuves types soit restée exposée pendant trois secondes; la valeur de la teinte de cette épreuve s'exprimera par le produit $3 \times 10 = 30$. Le même nombre exprimerait la valeur d'une teinte obtenue en cinq secondes avec une lumière d'intensité 6, ou en quinze secondes avec une lumière d'intensité 2, etc. Par conséquent une lumière quelconque, qui produira une teinte identique en quinze secondes, aura pour intensité 2; si elle produit la même teinte en cinq se-

condes, son intensité sera 6, etc. Plus généralement, l'intensité d'une lumière quelconque se trouvera en cherchant parmi les échantillons fixes la teinte identique à celle que cette lumière a produite sur le papier sensible, et en divisant la valeur connue de cette teinte par le temps d'exposition observé.

Pour obtenir une gamme d'échantillons régulièrement dégradés du noir au blanc, MM. Bunsen et Roscoe exposent une bande de papier sensibilisé sous une fente recouverte par un écran mobile qui se retire peu à peu, de manière à découvrir successivement toute la longueur de la bande ⁽¹⁾. Les différents points du papier se trouvent ainsi soumis à l'action du soleil pendant des temps de plus en plus courts qui sont marqués en regard d'une division tracée le long de la fente, et l'épreuve, en sortant de l'appareil, représente une échelle de teintes de plus en plus foncées dont on connaît les temps d'exposition. Ces temps d'exposition représentent déjà les valeurs relatives des nuances obtenues ⁽²⁾; pour en avoir les valeurs absolues,

(¹) L'écran (une feuille de mica noirci) est commandé par un pendule, et les temps d'exposition qui correspondent aux divers points de la fente sont donnés par une table calculée à cet effet.

(²) Plus tard, M. Roscoe s'est aussi procuré des teintes d'une valeur relative connue, en exposant *simultanément* six bandes de papier sous un nombre égal de boîtes cylindriques, percées d'ouvertures dont la grandeur variait dans le rapport de 1 à 12.

il faudrait encore connaître l'intensité de la lumière employée, puisque c'est le produit de cette intensité par le temps d'exposition qui mesure la valeur absolue d'une teinte.

On s'affranchit de cette condition en prenant pour point de départ une teinte type, qui est donnée par un mélange de 1000 parties de blanc de zinc avec 1 partie de noir de fumée. La lumière qui produirait cette teinte en une seconde est prise pour unité, d'où il suit que la valeur de la teinte type est aussi l'unité. On cherche maintenant sur l'épreuve le point qui offre la teinte type et on lit en marge le temps d'exposition correspondant; si ce temps est de une, deux, trois, quatre,... secondes, l'intensité de la lumière dont on a fait usage se trouve en divisant par 1, 2, 3, 4,... la valeur de la teinte obtenue, qui est l'unité; l'intensité cherchée est donc respectivement $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots$. Connaissant ainsi, par le temps d'exposition correspondant à la teinte type, l'intensité de la lumière employée, on en déduit immédiatement la valeur absolue de toutes les autres teintes de l'épreuve étalon, en multipliant par cette intensité les temps d'exposition marqués en marge ⁽¹⁾.

(¹) Le même principe pourrait s'appliquer à l'ozonométrie. Afin d'éviter de présenter toutes les intensités sous la forme de fractions décimales, nous prendrons plus loin pour valeur de la teinte type, non pas l'unité, mais le nombre 1000.

L'épreuve étalon pourrait dès lors servir à déterminer par une simple comparaison la valeur absolue d'une épreuve quelconque à teinte uniforme, et, en divisant cette valeur par le temps d'exposition, on aurait l'intensité de la lumière avec laquelle cette épreuve a été obtenue. Mais, pour conserver l'épreuve étalon, il faut la fixer par l'hyposulfite de soude, et cette opération la fait virer de ton; en outre les épreuves fixées pâlisent d'abord beaucoup; ce n'est qu'après six ou huit semaines qu'elles deviennent assez stables pour se conserver sans altération pendant plusieurs mois. Il faut donc les laisser vieillir, puis, quand elles ne changent plus, les graduer par comparaison avec une épreuve fraîchement préparée dont on transporte la graduation sur les échantillons fixés en cherchant les points qui, sur l'une et sur les autres, offrent des teintes identiques. Pour s'assurer qu'une épreuve étalon ne varie plus, on y détermine de temps à autre la position de la teinte type; si l'épreuve a pâli, la teinte type s'est déplacée vers l'extrémité noire de l'échelle.

Une des conditions les plus difficiles à remplir, c'était la préparation d'un papier d'une sensibilité uniforme et constante. Après bien des essais, qui avaient pour but d'étudier l'influence que la concentration de la solution de sel marin, le titre du bain d'argent, la qualité du papier et enfin la température et l'humidité de l'air pouvaient exercer sur la sensibilité de la couche de chlorure d'argent,

MM. Bunsen et Roscoe sont parvenus à préparer un papier normal qui offre toutes les qualités requises et qu'on peut conserver à l'obscurité pendant vingt-quatre heures sans qu'il éprouve aucune variation de sensibilité.

Voici maintenant comment se fait l'observation. On expose à la lumière une feuille de papier normal pendant un nombre de secondes comptées à la montre. L'épreuve obtenue de cette manière est portée dans une chambre éclairée seulement par une flamme de soude, qui n'agit pas sur le papier chloruré; là on la compare à une épreuve étalon afin de connaître la valeur de la teinte qui s'est produite. On divise cette valeur par le temps d'exposition, et l'on a l'intensité de la lumière qui a impressionné le papier sensible.

M. Roscoe a fait, par ce procédé, un grand nombre d'observations sur la force chimique du Soleil et de la lumière diffuse; nous en exposerons plus loin les résultats les plus importants.

Ce procédé ne donne toutefois que l'effet complexe des rayons excitateurs, qui se trouvent du côté du violet, et des rayons continuateurs, situés plus vers le rouge; il y aurait assurément grand intérêt à analyser ces actions par des observations prismatiques.

M. Léon Vidal et M. Malval ont imaginé aussi, le premier en 1862, le second en 1863, des actinomètres fondés sur l'appréciation de la teinte que le chlorure d'argent revêt sous l'influence de la lu-

mière diffuse ⁽¹⁾. Ces deux appareils, qui ne comportent pas une grande précision, sont essentiellement destinés à déterminer le temps de pose qui correspond à l'intensité lumineuse du jour.

Enfin, en 1874, M. Roscoe a publié la description d'un *actinomètre enregistreur* qui réduit la besogne de l'observateur à un minimum. Une étroite bande de papier sensibilisé, longue de 3^m, qui adhère à un tambour commandé par une horloge électrique, avance par saccades sous une plaque métallique percée d'un trou circulaire de 4^{mm} de diamètre. Les points successifs de cette bande se trouvent ainsi exposés à la lumière du jour pendant des intervalles de temps croissants, depuis deux jusqu'à trente secondes, par exemple :

Nos									
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
2 ^s	3 ^s	4 ^s	5 ^s	7 ^s	10 ^s	12 ^s	17 ^s	20 ^s	30 ^s

suivis d'un repos d'une heure, pendant lequel la lumière produit sur la bande un petit disque très-noir. A la fin de la journée, on enlève la bande impressionnée et l'on détermine la valeur des teintes obtenues par comparaison avec une épreuve étalon.

Quand le temps est humide, l'appareil est abrité

(¹) *Bulletin de la Société de Photographie de Paris*, 1863, nos 8 et 9.

sous une cage de verre, et ses indications sont corrigées pour la perte de lumière qui en résulte. Le facteur par lequel il faut les multiplier dans ce cas est déterminé une fois pour toutes par des comparaisons directes avec un actinomètre photographique ordinaire. Pour l'appareil de M. Roscoe, ce facteur était 1,94; la cage faisait donc perdre à peu près la moitié de la lumière qui devait agir sur le papier sensible.

3. APPLICATIONS CLIMATOLOGIQUES.

Nous arrivons aux expériences que MM. Bunsen et Roscoe ont effectuées à l'aide des deux actinomètres dont le principe a été expliqué précédemment. Ils ont commencé par mesurer l'effet chimique de la lumière diffuse sur le mélange de chlore et d'hydrogène. Comme il était impossible d'exposer l'appareil en plein jour sans risquer une explosion, on se contentait de déterminer l'*éclat chimique* du zénith, c'est-à-dire l'activité de la lumière envoyée par la portion du ciel qui s'apercevait à travers un tube vertical. Ensuite ils comparèrent *optiquement* la lumière zénithale à celle de la voûte céleste entière, qui était reçue au centre d'une cloche percée d'une multitude de petits trous.

Cette cloche admettait sur une surface horizontale une fraction connue de la lumière totale du ciel; l'ouverture du tube vertical était réduite jus-

qu'à produire la même illumination par la lumière émanée du zénith. Un calcul très-simple donnait alors le rapport entre la lumière zénithale et celle du ciel visible. L'ouverture pleine du tube vertical équivalait à 7 millièmes de l'hémisphère céleste (c'est 13 fois la surface du disque lunaire); en le fermant à demi, aux trois quarts, etc., on réduisait la surface éclairante à la moitié, au quart, etc., et la lumière zénithale était affaiblie dans la même proportion. D'un autre côté, la cloche laissait arriver $\frac{1}{435}$ de la lumière du ciel visible. Supposons que cette fraction produise la même illumination que le quart du tube vertical, on en conclura que la lumière totale du jour équivaut à 435 fois la lumière zénithale pénétrant par le quart de l'ouverture, ou à $\frac{435}{4} = 109$ fois celle qui pénètre par l'ouverture pleine.

Pour entreprendre cette comparaison de la lumière du ciel entier avec la lumière du zénith, MM. Bunsen et Roscoe étaient obligés d'attendre un temps clair et serein. Sous nos latitudes, on ne compte, en moyenne, que neuf ou dix journées par an qui remplissent cette condition; même à Rome, on n'en a pas, d'après le P. Secchi, plus d'une vingtaine dans l'année ⁽¹⁾. Le 6 juin 1858 offrit enfin l'occasion tant cherchée d'exécuter

(1) W. Herschel disait qu'une année pendant laquelle on avait rencontré 100 heures de temps parfaitement beau était une bonne année, astronomiquement parlant.

les mesures en question. Avant le point du jour on transporta les instruments sur le Gaisberg, colline boisée qui s'élève près d'Heidelberg, à une centaine de mètres au-dessus du Neckar et à 376^m au-dessus de la mer. On y trouva une tribune haute de 40^m, d'où l'on commandait un horizon libre de tous les côtés. Une bonne brise, qui soufflait de l'est, persista toute la journée; l'air était si limpide que le relief principal de la montagne du Hardt, éloignée de 30^{km}, se distinguait à l'œil nu. Les observations furent continuées depuis 5^h du matin jusqu'à 6^h du soir, et l'on put en conclure la loi d'après laquelle varie d'heure en heure, avec la hauteur du Soleil, le rapport entre la lumière du zénith et celle de la voûte céleste entière. On n'avait mesuré, par ce procédé, que le rapport des intensités optiques; mais il était permis de supposer que les intensités chimiques étaient approximativement dans le même rapport, puisque les lumières comparées émanaient de la même source.

Trois belles journées qui se rencontrèrent dans le courant des années 1856 et 1858 (18 octobre 1856, 23 juillet et 5 août 1858) avaient de plus permis d'évaluer l'intensité absolue de la lumière chimique du zénith pour une série de distances zénithales du Soleil comprises entre 90 et 29° (celles du 6 juin sont comprises entre 76 et 27°). En rapprochant ces données, régularisées par des courbes et exprimées par des formules empiri-

riques, il fut possible de calculer *grosso modo* l'activité chimique qu'un ciel pur et sans nuages possède quand le Soleil se trouve à une hauteur déterminée au-dessus de l'horizon. Les nombres ainsi obtenus se rapportent, bien entendu, à une altitude voisine de celle d'Heidelberg, c'est-à-dire ne dépassant pas quelques centaines de mètres.

J'ai réuni dans le tableau suivant :

1^o Les valeurs de l'éclairement relatif du ciel, déterminées le 6 juin 1858, et données par la formule

$$L = 77,0 + 9,275z,$$

qui représente très-bien les observations, l'unité étant l'éclat d'une surface prise au zénith et égale à 1 millième de l'hémisphère céleste ;

2^o Les valeurs de l'éclat chimique Z de cette surface, déduites d'une courbe qui régularise les nombres observés ;

3^o Les produits $\frac{L \times Z}{10000}$ qui ont servi à calculer les coefficients de la formule

$$C = \frac{L \times Z}{10000} = 2,776 + 80,85 \cos z - 46,00 \cos^2 z,$$

d'où sont déduits les nombres de la dernière colonne, qui représentent l'éclairement absolu du ciel, en degrés photochimiques.

Distance zénithale du Soleil.	Éclairement relatif.	Éclat du zénith.	$\frac{L \times Z}{10000}$	Éclairement absolu. C
z	L	Z		
20	263	1350,0	38,14
25	309	1192,0	38,27
30	355	1063,3	37,75	38,29
35	402	951,7	38,25	38,14
40	448	850,6	38,11	37,72
45	494	756,8	36,96
50	541	667,8	36,13	35,75
55	587	582,3	34,02
60	634	499,6	31,67	31,70
65	680	419,2	28,73
70	726	340,1	24,68	25,05
75	773	262,2	20,62
80	819	184,8	15,14	15,43
85	865	110,3	9,47
90	912	34,4	3,14	2,78

Pour des distances zénithales inférieures à 27°, ces nombres sont peu sûrs; ce qui le prouve, c'est que la formule qui donne C place le maximum de l'éclairement vers 28°. On pourrait la remplacer avec avantage par la suivante :

$$C = 39,7 - 144 \sin^2 \frac{1}{2} z = 39,7 - 36 (1 - \cos z)^2,$$

qui donne

$$C = 39,7 \text{ pour } z = 0, \text{ et } C = 3,7 \text{ pour } z = 90^\circ.$$

La quantité C représente donc l'éclairement nor-

mal du ciel ou l'illumination chimique d'une surface horizontale par la lumière diffuse émanée d'une atmosphère pure et sans nuages. Dès que le ciel se voile de brouillards ou de nuages, l'activité chimique de la lumière diffuse subit des variations capricieuses. Un léger rideau de nuages blancs peut quadrupler l'action de la lumière du ciel; la présence de ces nuages au zénith se manifeste par des maxima très-prononcés dans les quantités d'acide recueillies. Au contraire, les nuées d'orage et les épais brouillards absorbent une grande partie de l'activité chimique de la lumière diffuse qui émane du ciel, et déterminent des minima sensibles.

Pour mesurer l'effet chimique des rayons directs du Soleil, MM. Bunsen et Roscoe faisaient tomber ces rayons sur l'insolateur à travers un trou très-fin percé dans une plaque de cuivre, et qui ne laissait passer qu'un dix-millième du rayonnement total. Ils ont constaté de cette manière que la force chimique du Soleil augmente, ainsi qu'on pouvait le prévoir, à mesure qu'il élève sa course. Trois séries d'observations, exécutées le 3 août 1857, le 14 et le 15 septembre 1858, par un ciel très-pur, ont permis de déterminer la loi d'après laquelle la force du Soleil varie avec sa hauteur, par suite de l'absorption atmosphérique.

Les observations ayant été représentées par la formule

$$I = A \rho^{\sec z} = A 10^{-a \sec z}$$

(dans laquelle A est la *constante solaire* ou l'intensité des rayons à la limite de l'atmosphère, p le coefficient de transparence, et $a = -\log p$ le coefficient d'absorption), on a trouvé

$$A = 318^{\circ}, 3, \quad a = 0,3596, \quad p = 0,437$$

pour une pression barométrique de $755^{\text{mm}}, 7$,
d'où pour 760^{mm}

$$a = 0,3596 \frac{760}{755,7} = 0,3616, \quad p = 0,435.$$

La théorie montre en effet que le coefficient d'absorption a est proportionnel à la *masse d'air* que traversent les rayons et par suite à la pression barométrique.

Le Soleil étant supposé au zénith, on aurait $z = 0$, et $I = A.p$ serait la fraction des rayons incidents transmise par l'épaisseur verticale de l'atmosphère, qui équivaut à une couche d'air de 8000^{m} ayant la densité des couches basses. En rapportant les coefficients a, p à une épaisseur de 1^{m} , on aurait

$$a = \frac{0,3616}{8000} = 0,000452, \quad \text{et} \quad p = 0,999896;$$

les rayons très-réfrangibles sont absorbés par l'atmosphère dans la proportion moyenne de $1 - p = 0,000104$, ou de $0,0104$ pour 100, lorsqu'ils traversent une colonne d'air de 1^{m} d'épaisseur. — Si l'on rapporte toujours a, p à l'épaisseur

verticale de l'atmosphère, on tiendra compte de la pression barométrique B en prenant

$$a = 0,3616 \frac{B}{760}.$$

Nous savons déjà que 1° photochimique vaut 0^m,111 d'acide chlorhydrique par minute; la force primitive des rayons solaires, à la limite de notre atmosphère, est donc représentée par

$$318,3 \times 0^m,111 = 35^m,3$$

d'acide chlorhydrique qu'ils produiraient au fond d'une atmosphère de chlore et d'hydrogène en la traversant perpendiculairement. Le faisceau entier de rayons qui enveloppe le globe ferait naître une couche de cette épaisseur couvrant la section transversale du faisceau, laquelle est égale au quart de la surface du globe; nous pouvons la remplacer par une couche d'une épaisseur 4 fois moindre, ou de 8^m,8, couvrant toute la surface terrestre. En une heure, cette mer imaginaire atteindrait une profondeur de 530^m, et en vingt-quatre heures 12 700^m.

À la distance de Mercure, la force du Soleil est représentée par 235^m, à la distance de Mars par 15^m, à celle de Jupiter par 1^m,2, à celle de Neptune par 0^m,04.

L'absorption atmosphérique réduit la force primitive des rayons à $35,3 \times 0,435 = 15^m,3$ pour un Soleil vertical, à 11^m pour un Soleil élevé de 45°,

4.

et ainsi de suite. Mais ces nombres sont calculés pour le niveau de la mer. Sur les montagnes, où l'air est plus rare et l'absorption moins forte, l'intensité de la radiation augmente notablement, et cette augmentation est surtout sensible pour un Soleil très-bas. A l'époque où le Soleil s'approche le plus du zénith, sous les latitudes de l'Himalaya, son énergie chimique est de moitié plus grande sur les plateaux thibétains que dans les plaines basses de l'Inde; lorsqu'il est à 45° de l'horizon, l'illumination chimique des plateaux par les rayons directs est déjà double de celle des bas-fonds. Enfin, sur le faite du Gaurisankar, où le baromètre tombe au-dessous de 260^{mm} , l'illumination chimique due à un Soleil élevé de 10° seulement serait encore représentée par $7^{\text{m}},0$, tandis que sur la côte le même Soleil équivaut à $0^{\text{m}},3$.

Les formules de MM. Bunsen et Roscoe conduisent encore à cette conclusion, que, dans les circonstances normales, l'illumination due à la lumière diffuse peut égaler celle que produit le Soleil; l'égalité a lieu pour un Soleil élevé de 19° , s'il s'agit d'une surface qu'il frappe perpendiculairement, et pour un Soleil élevé de 31° , s'il s'agit d'une surface horizontale. Ce résultat a été vérifié *directement*.

La formule donnée plus haut permet de calculer l'intensité chimique des rayons solaires pour toutes les distances zénithales et une pression barométrique quelconque. Voici quelques nombres :

Intensité chimique du Soleil.

Barom.	$z = 0^\circ$.	10° .	20° .	30° .	40° .	50° .	60° .	70° .	80° .
760 ^{mm}	138°	137°	131°	122°	108°	87°	60°	28°	3°
600	165	163	158	149	135	115	86	47	7
400	205	204	200	192	180	161	133	88	26

Les pressions barométriques 760 et 400 correspondent respectivement au niveau de la mer et à celui du Mont-Blanc. Après avoir calculé les valeurs de l'intensité I pour toutes les distances zénithales du Soleil et pour $B = 760$, il est facile de déterminer cette intensité pour les différentes heures d'un jour de l'année, sous une latitude quelconque. Mais, pour la comparer à l'intensité C de l'éclairement du ciel, qui est mesurée par l'illumination d'une surface horizontale, il faut encore la multiplier par $\cos z$. J'appellerai l'intensité I la force normale, et le produit $S = I \cos z$ la force verticale du Soleil. L'illumination totale d'une surface horizontale est donc donnée par la somme $C + S$; mais la somme $C + I$ est également importante, car elle représente approximativement le maximum de rayons que peut recevoir un corps librement exposé. On trouvera dans l'Appendice un tableau des valeurs de ces quantités que j'ai déduites des observations de MM. Bunsen et Roscoe.

Je ferai encore remarquer que la somme $C + S$ est assez bien représentée par la formule empirique

$$3,1 + 0,635h + 0,05775h^2 - 0,00048h^3,$$

et la somme $C + I$ par la formule

$$345^{\circ}, 1 (0,516)^{\sec z},$$

mais seulement pour des distances zénithales inférieures à 70° .

La somme de rayons que reçoit une surface horizontale depuis le lever jusqu'au coucher du Soleil s'obtient ensuite par une intégration qui se fait sans difficulté par le procédé graphique, c'est-à-dire à l'aide de la courbe des intensités horaires. Si on préfère recourir au calcul, on peut se servir de la formule

$$I = -32,0 \cos z + 417,6 \cos^2 z - 248,7 \cos^3 z,$$

qui donne pour la force verticale $S = I \cos z$ une expression tout à fait analogue à celle qui a été donnée plus haut pour la lumière diffuse C . On trouve ainsi que, pendant la durée d'un jour d'équinoxe, sous la latitude λ et au niveau de la mer, une surface horizontale reçoit du Soleil et de la voûte céleste les quantités suivantes de rayons chimiques :

$$\begin{aligned} \text{Soleil.} & - 11520^{\circ} \cos^2 \lambda + 127600^{\circ} \cos^3 \lambda - 67140^{\circ} \cos^4 \lambda. \\ \text{Ciel.} & \dots 2000^{\circ} + 37058^{\circ} \cos \lambda - 16559^{\circ} \cos^2 \lambda. \end{aligned}$$

On aurait d'ailleurs à peu près les mêmes nombres en multipliant par 60 la somme des intensités calculées pour toutes les heures de la journée.

La formule de MM. Bunsen et Roscoe qui donne C ne peut s'appliquer à l'équateur, parce qu'elle ne convient pas aux distances zénithales

inférieures à 28° ; la nôtre, qui n'a pas ce défaut, donnerait :

$$\text{Ciel}.. 2664^{\circ} + 33000^{\circ} \cos \lambda - 12960^{\circ} \cos^2 \lambda.$$

On trouverait ainsi :

	Pôle.	60° .	Équateur.
Soleil	0°	8874°	48940°
Ciel	<u>2664</u>	<u>15924</u>	<u>22704</u>
Total	2664	24798	71644

Les tableaux II, III, IV de l'Appendice donnent l'illumination chimique pour toutes les heures d'un jour d'équinoxe et pour divers lieux du globe, d'après les calculs de MM. Bunsen et Roscoe. On voit que depuis l'île Melville jusqu'à Paris la lumière diffuse l'emporte sur les rayons directs du Soleil, à cette époque de l'année.

Nous avons déjà dit que, pour les besoins courants de la Météorologie, l'appareil à chlore et à hydrogène serait trop délicat, et que MM. Bunsen et Roscoe l'ont remplacé plus tard par un actinomètre photographique. C'est à l'aide de ce dernier instrument que M. Roscoe a fait de longues séries d'observations sur le toit du collège Owen, à Manchester, à partir de 1861.

Citons d'abord une expérience qui a fait reconnaître que l'éclat chimique du disque solaire est de 3 à 5 fois plus grand au centre que près du bord.

Voici ensuite une série de moyennes diurnes de l'activité chimique de la lumière du jour (Soleil et lumière diffuse). On avait observé le plus souvent

de demi-heure en demi-heure; les moyennes ont été obtenues par une sorte d'intégration mécanique, en traçant les courbes horaires sur un carton d'épaisseur uniforme et en pesant l'aire de ces courbes, l'unité de poids étant le rectangle qui a pour base 24 heures et pour hauteur l'intensité type, supposée égale à 1000.

Moyennes diurnes à Manchester (lat. 53°29').

1863.	1864.	1864.
26 août. 40,5	19 mars. 36,8	28 juin.. 26,6
27 " . 29,8	19 avril . 78,6	29 " .. 26,7
4 sept.. 41,8	20 " .. 85,3	30 " .. 64,4
16 " .. 30,8	16 juin.. 100,7	1 ^{er} juillet 61,5
23 " .. 12,4	17 " .. 47,2	2 " . 19,1
24 " .. 18,7	18 " .. 118,7	4 " . 51,2
25 " .. 18,1	20 " .. 50,9	5 " . 76,2
28 " .. 29,1	21 " .. 99,0	6 " . 78,9
21 déc.. 3,3	22 " .. 119,0	7 " . 39,1
22 " . 4,7	23 " .. 81,4	8 " . 72,2
	25 " .. 83,0	9 " . 83,6
	27 " .. 83,0	26 sept.. 48,8
		27 " .. 49,5

Pour le 4 juillet et le 27 septembre 1864, on a deux séries correspondantes :

<i>Heidelberg (49°24').</i>	<i>Dingwall (57°35').</i>
4 juillet 1864. . . . 160,0	27 sept. 1864. . . . 66,4

La faiblesse relative de la lumière à Manchester tient sans doute à l'atmosphère brumeuse et toujours chargée de fumée du Lancashire.

Les courbes qui représentent le détail de ces observations montrent que l'activité chimique de la lumière suit en général une marche concordante avec l'état des nuages au devant du Soleil. Parfois cependant il y a aussi des variations brusques sans changement corrélatif dans la clarté du jour. Ces anomalies tiennent sans doute à l'interposition de vapeurs imperceptibles à l'œil, car les courbes horaires témoignent de la diminution très-sensible que subit la force chimique dès que le plus léger voile s'étend sur le Soleil. Au contraire, la présence de petits nuages blancs au zénith ajoute beaucoup à l'intensité du jour par la réverbération qu'ils produisent.

A Kew, M. T.-W. Baker a obtenu les résultats suivants :

Avril 1865	81,2	
Mai " 	97,0	} 91,5
Juin " 	76,9	
Juillet " 	100,6	
Août " 	82,5	} 74,0
Sept. " 	116,2	
Octob. " 	29,2	
Nov. " 	12,8	} 11,0
Déc. " 	6,9	
Janv. 1866	13,4	
Févr. " 	24,2	} 45,9
Mars " 	32,2	
.....	81,2	
Année	55,3	

Nous pouvons encore mettre en parallèle quelques déterminations faites par M. T.-E. Thorpe au Brésil (à Pará, sur l'Amazone, lat. sud $1^{\circ}28'$) avec des observations simultanées de M. Baker :

	Kew.	Pará.	Rapport.
4 avril 1866.. ..	19,7	260,0	13,1
7 " 	9,3	320,0	34,4
13 " 	45,7	326,0	7,1

La supériorité du ciel tropical est ici manifeste. Si néanmoins les photographes se plaignent que, sous ces latitudes, il est souvent difficile d'obtenir de bonnes épreuves, cela tient à l'énorme variation que l'activité chimique du Soleil subit dans le cours d'une journée pendant la saison des pluies.

En 1866, on a entrepris des mesures comparatives de l'effet chimique de la lumière diffuse et des rayons directs du Soleil; on mesurait d'abord l'effet total de la lumière du jour, puis celui de la lumière diffuse en cachant le Soleil par un écran : la différence donnait l'effet du Soleil. M. Roscoe observait à Manchester, M. Baxendell à Cheetham-Hill, près Manchester, M. Wolkoff au sommet du Kœnigstuhl, près Heidelberg, dont l'altitude est de 550^m, M. Baker à Kew, M. Thorpe à Pará; nous ajouterons une série obtenue par M. Th. Creswell, en 1867, dans les environs de Lisbonne. Les résultats ont été réunis en groupes correspondant à certaines hauteurs moyennes du Soleil.

Manchester (lat. $53^{\circ}29'$).

Hauteur du Soleil.	Ciel.	Soleil.	Total.	Rapport.
⁰ 17,1	66	7	73	0,11
26,6	74	8	82	0,11
54,2	140	43	183	0,31

Cheetham-Hill (lat. $53^{\circ}31'$).

19,5	64	12	76	0,19
25,5	91	19	110	0,21
34,1	104	26	130	0,25

Kew (lat. $51^{\circ}28'$).

12,9	65	14	79	0,21
21,1	72	30	102	0,42
28,3	104	56	160	0,54
42,4	135	107	242	0,79

Heidelberg ($49^{\circ}24'$).

7,2	48	2	50	0,04
24,7	134	66	200	0,47
34,6	170	136	306	0,80
53,6	174	263	437	1,51
62,5	199	319	518	1,60

Lisbonne ($38^{\circ}40'$).

9,8	38	0	38	0,0
19,7	63	23	85	0,37
31,2	100	52	152	0,52
42,2	115	100	215	0,87
53,1	126	136	262	1,08
61,1	132	195	327	1,48
64,2	138	221	359	1,60

Pará (lat. sud 1°28').

Hauteur du Soleil.	Ciel.	Soleil.	Total.	Rapport.
42,3	451	168	619	0,37
62,8	552	277	829	0,50
77,3	660	267	927	0,40

On voit que dans la plupart des cas (mais surtout à *Pará*) la lumière du ciel l'emporte ici sur la lumière directe du Soleil. Nous allons mettre les rapports observés en regard des nombres que M. Clausius a déduits de sa théorie de la lumière diffuse, en prenant $p = 0,5565$ pour le coefficient de transparence de l'air.

Hauteur du Soleil.	Théorie de Clausius.	Heidelberg.	Cheetham.	Manchester.	Kew.	Lisbonne.
20°	0,38	0,35	0,19	0,10	0,36	0,37
25	0,55	0,48	0,20	0,11	0,47	0,44
30	0,71	0,65	0,23	"	0,57	0,51
35	0,86	0,82	0,26	"	0,65	0,64
40	1,00	1,00	"	"	0,75	0,82
50	1,24	1,37	"	0,28	"	1,02
60	1,43	1,60	"	"	"	1,43

Dans certains cas, l'intensité chimique du Soleil a été trouvée nulle alors que la lumière diffuse produisait un effet très-sensible, et que l'ombre jetée par les rayons visibles était très-marquée. C'est ce qui est arrivé à Heidelberg plusieurs fois pour des hauteurs comprises entre zéro et 13°. Voici d'ailleurs deux comparaisons qui confirment ce résultat : à Cheetham-Hill, le Soleil étant élevé de 25°, on a trouvé que les intensités chimiques

du Soleil et de la lumière diffuse étaient comme $0,23:1$, tandis que leurs intensités optiques étaient comme $4:1$. A Manchester, avec une hauteur de 12° , on a trouvé $0,053:1$ et $1,400:1$ pour les mêmes rapports.

Les observations de M. Creswell, déjà mentionnées, ont été faites au mois d'août 1867, à la Quinta do Estero Furado, sur le plateau qui s'étend au sud du Tage, à 14^{km} au sud-est de Lisbonne, sous un ciel sans nuages. Elles comprennent 134 déterminations complètes (deux mesures de la lumière totale, deux de la lumière diffuse, l'observation de la hauteur du Soleil, de la température, du baromètre, etc.). Ces déterminations ayant été faites autant que possible d'heure en heure, on a pu les partager en sept groupes correspondant à l'heure de midi et à des distances d'un nombre rond d'heures des deux côtés du méridien, depuis 1^{h} jusqu'à 6^{h} . Chacun de ces groupes renferme une vingtaine d'observations; les moyennes du matin diffèrent trop peu des moyennes du soir pour qu'il y ait lieu de les transcrire ici séparément, après les moyennes générales que nous avons déjà reproduites plus haut. Ce n'est qu'à 10^{h} et à 11^{h} du matin que l'on constate un léger écart par rapport aux moyennes de 2^{h} et de 1^{h} du soir, écart qui est en faveur des observations du matin :

	Hauteur du ☉.	Ciel.	Soleil.	Total.
^h 10 matin... ..	53, ^o ₀	130	149	279
2 soir... ..	53,3	120	108	228
11 matin... ..	61,1	131	204	335
1 soir... ..	61,1	133	184	317

Les courbes tracées à l'aide de ces nombres montrent que la lumière diffuse égale la lumière directe du Soleil lorsqu'il est élevé de 50°, et que la force chimique des rayons directs est nulle au-dessous de 10°.

La courbe de l'intensité totale diffère peu d'une ligne droite, dans les limites des observations ; elle est assez bien représentée par la formule

$$C + S = 5,64 (h - 4^{\circ}).$$

On peut faire la même remarque à l'égard des observations d'Heidelberg, qui donnent

$$C + S = 8,5 (h - 1^{\circ}),$$

de celles de Kew, qui donnent

$$C + S = 5,7 h.$$

Entre 10° et 65°, l'intensité chimique de la lumière du jour semble être une fonction linéaire de la hauteur du Soleil ; mais au delà de 65° la courbe s'incline rapidement, comme le prouvent déjà les observations de Pará. La marche de la courbe est partout la même ; mais la valeur ab-

solue de cette intensité varie beaucoup d'une station à l'autre.

Pour Lisbonne, la moyenne diurne serait 110, d'après les observations qui précèdent ; pour Kew, elle était 94,5 au mois d'août 1866, et pour Pará on a trouvé 313 en avril 1866 (¹).

En général, M. Roscoe a trouvé que l'intensité chimique qui correspond à une hauteur donnée du Soleil *augmente avec la température*, la chaleur paraissant favoriser la transparence chimique de l'air, en diminuant ce que M. Roscoe appelle l'*opalescence* de l'atmosphère. Ainsi on a eu à Kew, en 1866 :

		Hauteur du Soleil.	Intensité totale.
Octobre . . .	^h 2.30 ^m s.	23°,2	59
Août	4.42	24,0	115
Novembre .	2.27	14,9	35
Septembre.	4.43	14,2	58
Mars	2.30	28,6	75
Juin	4.43	29,9	106
Avril	2.30	38,1	116
Juillet	4.39	30,1	141

Cette influence favorable de la température se manifeste également dans les chiffres élevés obtenus à Pará, sous les tropiques.

Voici enfin une double série de moyennes

(¹) Cette moyenne diurne s'obtient en divisant par 24 la somme des nombres horaires.

diurnes obtenues à Manchester, en 1873, avec un actinomètre photographique ordinaire et avec l'enregistreur de M. Roscoe.

	Enregistreur.	Actinomètre ordinaire.
17 mai	82,8	81,6
19 mai	49,5	47,2
9 juin	87,1	96,7
17 juin	51,0	52,2
18 juin	52,2	47,4
1 ^{er} juillet . . .	111,2	117,3

Les courbes horaires fournies par les deux instruments montrent un accord très-satisfaisant.

II. — RECHERCHES DE M. E. MARCHAND.

En dehors des deux procédés employés par MM. Bunsen et Roscoe, plusieurs physiciens ont imaginé des méthodes plus ou moins ingénieuses pour évaluer l'intensité des radiations chimiques.

M. Roussin, en 1863, a proposé de mesurer l'activité chimique de la lumière à l'aide du nitroprussiate de soude, mélangé en dissolution avec du perchlorure de fer. La liqueur ainsi préparée est très-stable tant qu'on la conserve dans l'obscurité, même à la température de 100°; mais aussitôt qu'elle est exposée à la lumière, il se forme du bleu de Prusse.

M. Phipson a proposé d'observer la réduction de l'acide molybdique dissous dans un excès d'acide sulfurique.

M. Edmond Becquerel, à son tour, a essayé d'appliquer à la mesure de la force chimique de la lumière une réaction déjà étudiée par Planche, pharmacien à Paris, qui s'en était occupé en 1815. Planche avait trouvé qu'un liquide formé d'un mélange à volumes égaux d'une dissolution saturée de sublimé corrosif et d'une dissolution saturée d'oxalate d'ammoniaque se troublait lorsqu'il était exposé à la lumière, et donnait lieu à un dégagement d'acide carbonique et à un précipité blanc de protochlorure de mercure. M. E. Becquerel a modifié la composition du réactif : il conseille d'employer pour 100^{gr} d'eau 6^{gr},5 de bichlorure de mercure et 12^{gr},5 d'acide oxalique, et il affirme que la réaction s'opère sans dégagement de gaz.

D'après M. Marchand, ces proportions constituent une dépense inutile d'acide oxalique ; on obtient même un meilleur résultat en se contentant de 1^{gr},575 d'acide oxalique pour 6^{gr},5 de bichlorure de mercure (le précipité est plus abondant) ; enfin le dégagement d'acide carbonique a toujours lieu, et en quantités à peu près égales à celles indiquées par la théorie. Malheureusement, la réaction se ralentit bientôt, et il en résulte que la quantité de précipité obtenue ne peut servir de mesure à l'intensité de la lumière. Voici, en effet, les résultats de deux séries d'expériences instituées par M. Marchand, le 31 mai 1874, avec douze vases cylindriques de porcelaine, fermés chacun par une lame de verre recouverte d'une épaisse couche de

verniss noir, sauf sur un espace circulaire, au centre, et remplis de réactif sensible. L'expérience, commencée à 8^h du matin, sur huit de ces vases, a été prolongée de telle façon que le premier a subi l'action de la lumière jusqu'à 9^h, le second jusqu'à 10^h, le troisième jusqu'à 11^h, et ainsi de suite jusqu'à 4^h. Les quatre autres vases ont été exposés chacun pendant une heure seulement : le premier de 10^h à 11^h, le second de 11^h à midi, et ainsi de suite.

Durée de l'exposition.		Précipité.	Différence.	Durée de l'exposition.		Précipité.
^h	^h			^h	^h	
De 8	à 9...	0,460	"	De 8	à 9...	0,460
"	à 10....	0,614	0,154	"	"	"
"	à 11....	0,727	0,113	De 10	à 11....	0,566
"	à midi..	0,899	0,172	De 11	à midi..	0,763
"	à 1....	1,075	0,176	"	"	"
"	à 2....	1,186	0,111	De 1	à 2....	0,763
"	à 3....	1,269	0,083	"	"	"
"	à 4....	1,330	0,061	De 3	à 4....	0,534
Moyenne...			0,124	Moyenne...		0,609

Ainsi le réactif frais a donné, dans la deuxième série, en moyenne 0^{sr},609 de précipité, tandis que, dans la première série, le réactif déjà impressionné ne fournit plus qu'une moyenne de 0^{sr},124 par heure. La réaction est donc très-vive au début et se ralentit ensuite progressivement. Un résultat tout à fait analogue a été obtenu en recueillant de demi-heure en demi-heure l'acide carbonique dégagé par le même liquide. Au début, on avait chaque fois de 25^{cc} à 28^{cc} de gaz; puis, vers midi,

12^{cc}; enfin, vers 4 heures, 1 ou 2^{cc} seulement, après une demi-heure d'exposition. Après dix jours d'exposition, le réactif n'avait dégagé que 344^{cc} de gaz carbonique, tandis que, dès le premier jour, il avait fourni les deux tiers de cette quantité (234^{cc}), et la somme totale du protochlorure de mercure formé s'est élevée à 3^{gr},682, tandis que le réactif, s'il s'était transformé complètement, aurait dû en donner 7^{gr},909. Le réactif en question est donc impropre à l'usage pour lequel il a été proposé, à moins qu'on ne parvienne à régulariser la réaction par l'emploi de certaines précautions destinées à éliminer l'action exagérée qui se produit au début.

M. E. Becquerel a encore tenté d'apprécier l'intensité des radiations chimiques par les courants électriques qui se développent sous leur influence, dans un appareil qu'il appelle *actinomètre électro-chimique*. L'instrument se compose de deux lames d'argent, chargées d'une mince couche de sous-chlorure d'argent violet, qui plongent dans une cuve de verre remplie d'eau acidulée et communiquent avec les fils d'un galvanomètre. Ces plaques étant exposées à l'action de la lumière, l'aiguille du galvanomètre accuse la production d'un courant plus ou moins énergique. Toutefois ce procédé ne peut fournir que des indications relatives, il ne peut rien nous apprendre sur la force absolue des radiations.

Tout récemment, M. Egoroff a combiné deux

actinomètres de ce genre de manière à former un électro-actinomètre différentiel d'une grande sensibilité. Les premières expériences faites avec cet appareil ont montré qu'il y a proportionnalité entre l'intensité de la lumière et celle du courant.

Parlons maintenant de la méthode d'observation de M. E. Marchand, qui a été appliquée par cet habile expérimentateur à des recherches sur le climat chimique de Fécamp, continuées avec une rare persévérance pendant quatre ans. Cette méthode, pour laquelle l'auteur propose le nom de *photantitupimétrie* (mesure de la réaction produite par la lumière), a été publiée d'abord en 1873, puis d'une manière plus complète en 1876 ⁽¹⁾.

Le procédé de M. Marchand est d'un emploi facile et permet à chaque instant d'obtenir à vue l'effet produit sur le réactif. C'est une modification du second procédé de Draper, fondé sur la réduction du peroxalate de fer. M. Marchand emploie simplement *une dissolution aqueuse d'acide oxalique et de perchlorure de fer*, où ces deux réactifs doivent se trouver à chaque instant dans le rapport de 1 équivalent de l'un pour 1 équivalent de l'autre. Dans ces conditions, tous les produits non gazeux de la réaction restent en dissolution,

(1) *Étude sur la force chimique contenue dans la lumière du Soleil, la mesure de sa puissance et la détermination des climats qu'elle caractérise*, par Eug. Marchand, pharmacien, membre correspondant de l'Académie de Médecine, etc. Paris, 1876, Gauthier-Villars.

car la formation de l'oxalate ferreux jaune n'a plus lieu; on n'obtient que des produits solubles ou gazeux. En tout cas, un excès de sel ferrique offrirait moins d'inconvénients qu'un excès de sel oxalique, qui déterminerait un dépôt de sel jaune. Ce mélange ne s'altère pas tant qu'on le conserve dans l'obscurité : on peut même le porter impunément à l'ébullition; mais, une fois qu'il a été exposé au Soleil, on risquerait de provoquer une violente explosion, si on le chauffait. Ce liquide supporte un froid de — 8° sans se congeler.

L'appareil de M. Marchand se compose d'un flacon plat en verre blanc pouvant contenir 90 ou 100^{gr} d'eau, et recouvert d'une épaisse couche de vernis noir; seulement, à peu de distance du fond, on a laissé sur l'une de ses faces larges une ouverture circulaire dans le vernis, par où pénètre la lumière qui doit agir sur le liquide sensible. Voici la formule de la liqueur acide, telle que l'emploie M. Marchand :

Acide oxalique cristallisé du commerce, contenant 96,5 d'acide pur pour 100.....	50 ^{gr}
Eau distillée, saturée d'acide carbonique; quantité suffisante pour compléter le volume de	1 ^{lit}

Le perchlorure de fer doit être préparé avec soin, en faisant agir jusqu'à refus le chlore sur une dissolution neutre de protochlorure de fer, en

chassant par un courant d'air le chlore employé en excès, et en amenant la dissolution, sans la chauffer, à la densité 1,200, correspondant à 24° B. Arrivé à ce degré de concentration, le liquide doit être saturé d'acide carbonique. On introduit dans le flacon-laboratoire :

Perchlorure de fer liquide à 24° B., saturé d'acide carbonique	10 ^{cc}
Solution normale d'acide oxalique, saturée d'acide carbonique	20 ^{cc}
Eau gazeuse (solution saturée d'acide carbonique) ou bien liquide plus ou moins épuisé d'une opération précédente.	Quantité suffisante pour remplir le flacon.

M. Marchand s'est arrêté à ces proportions, parce qu'avec les liqueurs formées de 1 volume de chlorure ferrique et de 2 volumes de solution acide, sans addition d'eau, l'action est d'abord très-vive, puis décroît rapidement; la marche de la réaction ne devient bien régulière que lorsque les deux tiers environ du sel ferrique sont réduits à l'état de protosel, c'est-à-dire lorsque la liqueur est ramenée à la composition qui a été adoptée par l'auteur ⁽¹⁾.

(¹) Il est probable qu'une précaution analogue suffirait pour rendre pratique l'emploi du réactif de M. E. Becquerel.

Le flacon, rempli de liquide sensible, est fermé par un bouchon que traverse un tube recourbé dont l'extrémité s'applique contre la face supérieure du flacon couché à plat sur un support. Ce tube, qui est peint en noir, sert à conduire l'acide carbonique sous une cloche graduée, étroite, munie d'un robinet, remplie de glycérine sirupeuse à 28 ou 30° B., et plongeant dans une cuve hydro-pneumatique remplie du même liquide.

Dès que l'ouverture circulaire de la face supérieure du flacon est exposée à la lumière du zénith, le perchlorure de fer se réduit à l'état de protochlorure, de l'acide chlorhydrique devient libre, et l'acide oxalique se transforme en acide carbonique gazeux qui se dégage et passe dans la cloche graduée, tandis que le liquide se décolore. La réaction marche d'une façon régulière tant qu'il ne s'est pas dégagé plus de 260^{cc} de gaz (les 20^{cc} de liqueur acide peuvent donner jusqu'à 340^{cc} d'acide carbonique); après cela, la réaction se ralentit et cesse d'être proportionnelle à la force de la lumière.

Le gaz, en passant dans la cloche, déplace la glycérine, qui se répand dans la cuve et s'écoule par un petit tube de dégagement, en laissant le niveau du liquide extérieur constant. L'échelle de la cloche permet de lire à chaque instant la quantité de gaz dégagé. Quand l'observation est achevée, on ouvre le robinet au sommet de la cloche et l'on plonge celle-ci dans le réservoir cylindrique

placé au-dessous de la cuve, de manière à la remplir de nouveau de glycérine, puis on ferme le robinet et on la remet en place. En même temps, on retire du flacon 30^{cc} de liqueur épuisée, que l'on remplace par 30^{cc} du mélange concentré. Le liquide doit rester saturé d'acide carbonique pour empêcher l'absorption du gaz qui se dégage sous l'influence de la lumière. Les variations de la température modifient d'ailleurs sans cesse la solubilité du gaz, et il en résulte des oscillations qui constituent une cause d'erreur difficile à éliminer. Toutefois elles se compensent dans les moyennes.

La substitution de la glycérine au mercure dans la cuve est une idée heureuse, car la glycérine est bien moins coûteuse et plus légère que le mercure ; en outre, elle ne dissout que des quantités imperceptibles de gaz carbonique.

M. Marchand a installé son appareil à 6^m au-dessus du sol, dans une situation qui commande un horizon suffisamment libre. Pour la lumière diffuse seulement, les moyennes sont un peu trop faibles à cause des objets qui masquent une partie de l'horizon.

Afin de connaître la sensibilité de son réactif pour les diverses couleurs du spectre, M. Marchand a exposé vingt petits tubes le long d'un spectre fourni par un prisme de flint. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Tubes.	Effet.	Tubes.	Effet.
1. Rouge. . . .	3	10. Violet. . . .	214
4. Orangé. . . .	6	11. Violet. . . .	76
5. Jaune.	43	12. Violet.	31
6. Vert.	134	13. Ultra-violet.	18
7. Bleu.	278	14. Ultra-violet.	9
8. Bleu.	338	17. Ultra-violet.	5
9. Indigo. . . .	370	20. Ultra-violet.	1

On voit que le maximum d'effet correspond aux rayons de couleur indigo ; il tombe entre les raies F et G. Dans les expériences analogues de MM. Bunsen et Roscoe et dans celles de MM. Favre et Silbermann, sur le mélange de chlore et d'hydrogène, le maximum était plus rapproché de l'extrémité violette du spectre ⁽¹⁾.

Les observations quotidiennes ont commencé à Fécamp le 1^{er} décembre 1868 et ont été continuées jusqu'au 31 décembre 1872. M. Marchand a toujours mesuré la quantité d'acide carbonique dégagé dans le cours de la journée (depuis le lever

(¹) M. Marchand a répété ces expériences avec des verres colorés, et il a trouvé que l'effet obtenu avec un verre incolore étant 100, il était 1 avec un verre rouge ou orangé, 8 avec un verre jaune, 18 avec un verre violet, 19 et 28 avec deux verres bleus, etc. Il a encore constaté que la solution d'acide oxalique laissait passer tous les rayons, celle de perchlorure de fer les rayons rouges, orangés, jaunes et verts, avec un peu de bleu, enfin le mélange des deux liquides les mêmes rayons, sans trace de bleu. Mais ces données sont trop incomplètes pour être soumises au calcul.

jusqu'au coucher du Soleil) ; ses tableaux donnent cette quantité en centimètres cubes d'acide carbonique obtenu par centimètre carré de surface active. Les moyennes prises de dix jours en dix jours ont été ensuite comparées aux chiffres théoriques, obtenus en multipliant les maxima normaux (qui correspondent à un ciel parfaitement serein) par la fraction qui exprime la sérénité relative du ciel pour les mêmes périodes (¹). On a ainsi, par exemple :

1869	Maximum normal.	Sérénité relative.	Effet calculé.	Effet observé.
Du 1 ^{er} au 10 janvier.	5,63	0,25	1,41	0,72
» 11 au 20 »	6,32	0,26	1,64	0,71
» 21 au 31 »	7,78	0,48	3,71	2,08
» 1 ^{er} au 10 juin . . .	42,02	0,61	25,55	20,84
» 11 au 20 » . . .	42,89	0,41	17,67	20,96
» 21 au 30 » . . .	43,00	0,42	18,23	22,71

Une atmosphère parfaitement transparente est assez rare aux bords de la Manche ; c'est à peine si on peut l'observer dix fois dans le courant d'une année. D'ailleurs le maximum d'effet ne coïncide pas toujours avec cette beauté du ciel. Cela tient évidemment à la présence de vapeurs absorbantes ou de poussières invisibles. La diffusion des fumées qui s'échappent des cheminées paraît jouer un rôle

(¹) M. Marchand notait la nébulosité du ciel sept fois par jour. En retranchant cette fraction de l'unité, il obtenait la sérénité relative.

important dans l'affaiblissement de l'action chimique de la lumière. Par contre, la présence de certains nuages blancs (*cirrus* ou *cumulus*) favorise souvent le développement de la réaction photochimique.

En somme, l'action chimique du Soleil varie beaucoup d'une année à l'autre, comme on devait s'y attendre, et comme le montrent les chiffres que nous extrayons des tableaux de M. Marchand (voir le tableau V de l'Appendice).

La grande variabilité de la sérénité du ciel explique les inégalités que l'on remarque dans les résultats; elle explique aussi les écarts entre les effets observés et les effets théoriques calculés d'après le degré de nébulosité moyen observé dans la même décade. Le degré de nébulosité est d'ailleurs très-difficile à apprécier d'une manière exacte, et, bien que M. Marchand pratique depuis plus de vingt ans (1853) ce genre d'observations, les indications de cette nature ne sauraient prétendre à une précision qui permît de les mettre en balance avec les mesures directes de la force du Soleil.

Pour donner une idée de la manière dont cette force varie dans le cours d'une journée normale, je transcris ici les séries horaires que M. Marchand a données dans son livre : au-dessous de chaque date, j'écris la nébulosité moyenne; dans la dernière colonne, on trouve le baromètre et le thermomètre au soleil, observés à midi.

6.

Acide dégagé par heure et par centimètre carré.

	Heures.							
Matin.	6-7.	7-8.	8-9.	9-10.	10-11.	11-12.		B.
Soir.	5-6.	4-5.	3-4.	2-3.	1-2.	12-1.	Total.	T.
1870.								
27 janv.	"	"	0,26	0,56	0,80	1,09	"	765 ^{mm}
N. 0,02.	"	"	0,36	0,80	1,16	1,20	6,24	10°, 8
16 févr..	"	"	0,39	0,64	0,84	1,37	"	761
N. 0,24.	"	"	0,97	1,70	1,68	1,92	10,01	10°, 5
23 mars.	0,36	0,96	1,51	2,28	2,81	3,07	"	758
N. 0,04.	0,29	0,96	1,63	2,39	3,53	3,61	23,44	27°, 9
19 avril.	0,81	1,49	2,13	2,94	3,82	4,07	"	760
N. 0,06.	0,62	0,91	2,29	3,19	3,80	4,21	30,52	34°, 5
26 mai..	0,81	1,62	2,03	3,30	4,00	4,71	"	768
N. 0,00.	1,29	1,92	2,89	3,69	4,53	4,92	36,35	34°, 3
22 juin.	0,91	1,53	2,40	3,12	3,73	3,97	"	765
N. 0,00.	1,40	2,21	3,12	4,01	4,89	5,09	37,90	38°, 0
22 juill.	0,98	1,54	2,28	3,11	4,19	4,61	"	764
N. 0,06.	1,21	1,90	2,80	3,52	4,53	4,83	36,53	41°, 2
18 août.	1,00	1,68	2,28	3,11	3,71	4,02	"	758
N. 0,00.	0,97	1,70	2,90	3,67	4,54	4,63	34,87	33°, 9
24 sept..	0,14	0,82	1,31	1,94	2,52	2,95	"	766
N. 0,00.	0,30	0,95	1,74	2,80	3,98	4,52	23,97	30°, 3
2 oct...	0,23	0,82	1,27	1,90	2,33	2,86	"	770
N. 0,18.	0,01	0,53	1,20	1,56	2,20	2,47	17,38	32°, 9

Il est à remarquer qu'à égale distance du méridien la force chimique est presque toujours plus grande le soir que le matin. Les chiffres notés le 24 septembre, de midi à 2^h, sont exceptionnellement forts, eu égard à la hauteur du Soleil. Le total du jour, inscrit dans l'avant-dernière colonne, dépasse en été la somme des effets constatés depuis 6^h du matin jusqu'à 6^h du soir, parce que le Soleil est resté plus de douze heures sur l'horizon.

Il faut dire maintenant comment M. Marchand a déterminé ce qu'il appelle l'*effet normal*, c'est-à-dire l'effet maximum que peut produire, sur une surface horizontale, la lumière du jour (soleil et lumière diffuse). Mettant à profit, aussi souvent que cela lui a été possible, les jours où l'atmosphère était parfaitement limpide, il a étudié les variations progressives du pouvoir chimique, et il pense avoir constaté que les quotients obtenus en divisant le pouvoir chimique par la hauteur du Soleil forment une progression arithmétique régulière. En évaluant le pouvoir chimique par le nombre de centimètres cubes d'acide carbonique dégagés sur un centimètre carré pendant une minute, et en prenant la hauteur du Soleil exprimée en degrés, la raison de cette progression est 0,00000729, et son premier terme 0,0009157. Il s'ensuit que, si nous désignons par h la hauteur du Soleil en degrés, l'effet normal de la lumière du jour sur une surface *horizontale* sera donné, en

millimètres cubes d'acide, par la formule

$$C + S = 0,9157h + 0,00729h^2.$$

M. Marchand a calculé une Table qui donne à vue l'effet normal correspondant à chaque degré d'élévation du Soleil depuis 1° jusqu'à 90°.

Il a déterminé aussi l'effet normal de la lumière du jour sur une surface exposée aux rayons solaires *perpendiculaires*, en plaçant l'actinomètre sur un héliostat qui le maintenait constamment en face du Soleil. Le résultat de ces expériences peut se traduire par la formule

$$C + I = 1,392h + 0,002h^2.$$

Voici quelques nombres extraits des Tables qui sont fondées sur ces deux formules (nous supprimons les décimales inutiles).

Effet normal de la lumière du jour.

Hauteur du Soleil.	Surface	
	horizontale.	perpendiculaire.
0		
10	9,9	14,1
20	21,2	28,6
30	34,0	43,6
40	48,3	58,8
50	64,0	74,6
60	81,2	90,7
70	99,8	107,2
80	119,9	124,2
90	141,5	141,5

Des expériences spéciales ont encore montré qu'aux environs du solstice d'été, quand l'effet normal sur une surface horizontale atteint, dans le cours d'une journée, un total de $35^{\text{cc}},090$, la part qui, dans l'effet produit, revient à la radiation directe du Soleil est de $22^{\text{cc}},769$, et celle de la lumière diffuse de $12^{\text{cc}},231$ seulement.

C'est à l'aide de la première de ces Tables que M. Marchand a d'abord calculé l'effet produit aux différentes heures de la journée, le 5, le 15 et le 25 de chaque mois, puis, en prenant la somme des effets horaires, l'effet total correspondant à la journée entière quand l'atmosphère est parfaitement pure, ou ce qu'il appelle le *maximum normal*. Pour le 5 janvier, on trouve, par exemple (hauteur du Soleil, à midi, 18°) :

De	8 ^h à 9 ^h	0,231
»	9 à 10.....	0,610
»	10 à 11.....	0,905
»	11 à midi.....	1,070
»	midi à 1.....	1,072
»	1 à 2.....	0,906
»	2 à 3.....	0,613
»	3 à 4.....	0,225
	TOTAL	5,632

C'est ce chiffre qui a été donné plus haut comme maximum normal pour la 1^{re} décade de janvier.

On peut maintenant se faire une idée assez juste du climat chimique de Fécamp (latitude

49° 40') par les moyennes de quatre années (tableau VI de l'Appendice). La première colonne renferme les moyennes de vingt ans d'observations (1853-1872) sur la nébulosité du ciel, la seconde les moyennes des quatre années 1869-1872, lesquelles ont servi à calculer l'*effet possible*, consigné dans l'avant-dernière colonne (en multipliant les maxima normaux par la sérénité observée). L'*effet observé* surpasse un peu le chiffre théorique.

M. Marchand a mis en parallèle l'action chimique observée par lui à Fécamp avec celle qu'on aurait probablement observée à Orange (latitude 44° 8'), où M. Gasparin a noté la nébulosité du ciel pendant dix ans. A Orange, la nébulosité est en moyenne égale à 0,11 ; la sérénité moyenne est donc 0,89 (tandis qu'à Fécamp elle est 0,41). La moyenne annuelle normale, calculée d'après la hauteur du Soleil, est 25,41 ; en la multipliant par 0,89, on trouve pour la moyenne annuelle probable 22,85 ; c'est le double du chiffre observé à Fécamp (11,03), et même un peu plus que la moyenne *normale* de Fécamp (22,49). On voit que le ciel de la Provence verse sur cette contrée des flots de lumière autrement abondants que ceux que reçoivent les bords de la Manche.

Malheureusement M. Marchand ne nous fait pas connaître les données sur lesquelles reposent ses formules. En dehors des moyennes dont nous avons parlé, on ne trouve dans son livre que les dix séries

horaires que nous avons reproduites; c'est peut-être à l'aide de ces séries qu'il a établi la formule qui donne l'effet de la lumière du jour sur une surface horizontale. J'ai divisé par 60 les nombres horaires pour avoir l'effet produit en une minute, et j'ai tracé les courbes qui représentent cet effet en fonction de la hauteur du Soleil (calculée pour le milieu de chaque intervalle horaire). La formule de M. Marchand s'accorde assez bien avec les séries les plus régulières; mais on aurait tort de l'appliquer au delà des limites où s'arrêtent les observations, c'est-à-dire au delà de 65° , car elle donne des chiffres beaucoup trop forts pour les hauteurs voisines de 90° .

L'extrapolation ne saurait être permise ici qu'à la condition de s'appuyer sur des vues théoriques. Or les causes d'affaiblissement des rayons dépendent du cosinus de la distance zénithale, lequel ne varie, entre 60 et 90° , que dans le rapport de $100 : 115$, et il n'est pas admissible que la force du Soleil varie en même temps presque du simple au double, comme le veut la formule de M. Marchand. Il faut donc chercher une formule qui donne un accroissement moins rapide au delà de 65° . La suivante :

$$C + S = 3 + 0,4h + 0,0282h^2 - 0,00022h^3$$

satisfait à cette condition, tout en représentant les observations aussi bien que cela est possible. Elle donne :

Hauteur du Soleil. C + S B. R.			Hauteur du Soleil. C + S B. R.		
0°	3,0	1,8	50°	66,0	67,3
10	9,6	8,7	60	81,0	80,9
20	20,5	19,2	70	93,7	91,2
30	34,4	34,6	80	102,8	97,6
40	50,0	51,5	90	107,0	99,7

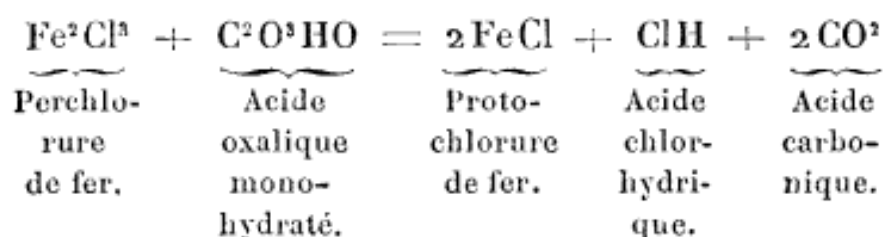
J'ai placé en regard les nombres de MM. Bunsen et Roscoe, multipliés par 0,56 (en supposant que 1° photochimique = 0^{mmc},56 d'acide carbonique). On voit que les deux courbes sont suffisamment d'accord.

Toutefois la comparaison doit s'arrêter là, car les données nous manquent pour établir le rapport d'équivalence véritable entre les quantités d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique formées dans les deux appareils. Le degré photochimique de M. Bunsen vaut 3^{cc},5 d'acide chlorhydrique par centimètre carré dans un insolateur de 8^{mm},4 de profondeur; mais il vaut 11^{cc} dans une couche indéfinie du mélange sensible; il représente, dans ces deux cas, un dégagement de 3,75 et de 11,75 calories respectivement (1). Quant à M. Marchand, il a fait usage d'un flacon plat dont il n'indique pas la profondeur; il n'a déterminé ni le coefficient d'absorption du liquide sensible, ni la perte, sans doute considérable, qui résultait de la ré-

(1) Voir p. 23-25.

flexion des rayons solaires à la surface du verre. Au lieu de 0^{mmc}, 56 d'acide carbonique, il faudrait probablement écrire en regard du degré photochimique un chiffre beaucoup plus élevé. Quelle est enfin la valeur thermique de la réaction étudiée par M. Marchand? Nous n'en savons rien. M. Marchand, il est vrai, a essayé de la déterminer par des considérations théoriques, mais le chiffre de 1^{cal}, 356 qui, selon lui, correspond à la production de 1^{cc} d'acide carbonique dans son appareil, résulte d'un calcul illusoire.

La réaction est représentée par l'équation suivante :



Les chaleurs de formation qui correspondent à l'état initial et à l'état final d'un équivalent (207^{gr}, 5) du mélange sensible sont évaluées par M. Marchand à 250 240 et à 220 040^{cal} respectivement : différence 30 200; il en conclut que la réaction a mis en jeu 30 200^{cal}, par la combustion de 1 équivalent ou de 45^{gr} d'acide oxalique, qui produit 44^{gr} = 22 250^{cc} d'acide carbonique, de sorte que 1^{cc} cube de gaz dégagé dans l'appareil correspond à la mise en liberté de 1^{cal}, 356. Mais d'abord la différence en question est *négative*, puisque la chaleur de formation est plus petite pour

l'état final que pour l'état initial; le calcul qui précède, s'il reposait sur des données exactes, conduirait donc à une *absorption* de chaleur. Ensuite il faut dire que M. Marchand adopte pour la chaleur de formation des chlorures de fer des chiffres plus ou moins hypothétiques; en y substituant les nombres donnés par M. Thomsen, on arrive à un résultat tout à fait différent, comme je l'ai déjà dit ailleurs. Au reste, des mesures calorimétriques directes pourraient seules nous faire connaître la valeur thermique exacte de la réaction compliquée dont il s'agit ici. Tout ce qu'on peut dire, c'est que la chaleur mise en jeu est probablement inférieure à 1^{cal} par centimètre cube d'acide dégagé.

D'après les mesures les plus récentes, la chaleur sensible que le Soleil verse en une minute sur 1^{cm^2} , à la limite de l'atmosphère, serait de 2 ou 3^{cal} . L'action qu'il y exercerait sur le mélange de chlore et d'hydrogène se mesure par 3500^{cc} de gaz chlorhydrique, dont la formation dégage 3700^{cal} . En agissant sur la solution de perchlorure de fer, les mêmes rayons produiraient *au moins* $0^{\text{cc}}, 2$ d'acide carbonique (peut-être le double ou le triple); mais cette réaction ne représente toujours qu'une fraction de calorie. Enfin la chaleur que la réduction de l'acide carbonique par les végétaux absorberait dans les mêmes conditions serait encore bien moindre. Voici en effet la comparaison qu'on peut instituer.

Dans le pays de Caux, la récolte du trèfle, opérée en juin, fournit, aux environs de Fécamp, 7336^{kg} d'herbe fanée par hectare, contenant 16 d'eau pour 100, plus 815^{kg} de fleurains restant sur le sol après l'enlèvement du foin; les racines qui restent dans le terrain peuvent être évaluées, dans leur état de dessiccation complète, à 1280^{kg}, où la matière organique entre pour 1145^{kg}. Les 8151^{kg} de fourrages contiennent 7300^{kg} de matière organique; en y ajoutant les 1145^{kg} des racines, on a un total de 8445^{kg} par hectare. Or la matière organique des végétaux renferme les 0,44 de son poids de carbone; le champ de trèfle a donc fixé, au moment de la récolte, 3716^{kg} de carbone emprunté à l'acide carbonique de l'air. Cette quantité de carbone correspond à 6 890 000^{lit} d'acide carbonique décomposé par hectare, pendant les cent sept jours que dure la végétation du trèfle (du 1^{er} mars au 15 juin). En moyenne, on peut dire que le trèfle décompose 0^{cc},644 d'acide carbonique par jour et par centimètre carré, tandis que, dans l'appareil de M. Marchand, il s'en forme 16^{cc} par jour, à la même époque de l'année. La lumière, agissant sur le liquide de l'appareil, dégage donc 25 fois plus d'acide carbonique que n'en décompose le trèfle, à égalité de surface. A la limite de l'atmosphère, l'action de la lumière sur le trèfle se traduirait par la décomposition de $\frac{0^{cc},2}{25} = 0^{cc},008$ d'acide carbonique par minute

qui absorberait $0^{\text{cal}},03$ ⁽¹⁾. Ce n'est qu'une très-faible fraction de la chaleur solaire.

Le désaccord de ces résultats montre bien qu'il ne faut point songer à déterminer par les réactions employées jusqu'à ce jour l'équivalent chimique de la lumière. Néanmoins on peut admettre qu'il y a proportionnalité entre la force variable des rayons solaires et les effets chimiques qu'ils produisent dans des conditions déterminées, de sorte que les actinomètres chimiques pourront toujours servir à suivre les variations quotidiennes du pouvoir chimique de la lumière. Les séries d'observations patiemment accumulées par le savant chimiste de Fécamp constituent certainement des matériaux précieux dont la science tirera un grand profit. Il serait seulement à désirer qu'il publiât tous les détails numériques relatifs aux expériences auxquelles il s'est livré.

III. — LA LUMIÈRE ET LA VÉGÉTATION.

Les rayons dont l'intensité est mesurée par les réactifs chimiques que l'on a jusqu'à présent employés pour les recherches d'actinométrie ne sont pas précisément ceux qui exercent le plus d'effet sur les plantes. Dans l'étude intitulée : *la Lumière et*

⁽¹⁾ La chaleur de formation de l'acide carbonique est de 8080^{cal} par gramme de carbone ou de $4^{\text{cal}},36$ par centimètre cube d'acide carbonique, en rapportant toujours la calorie au *gramme* d'eau.

les Climats ⁽¹⁾, j'ai exposé ce que l'on sait sur cette question. Il est probable que le maximum d'effet est produit par les rayons qui correspondent aux bandes d'absorption de la chlorophylle, et notamment par les rayons rouges moyens. Pour obtenir des résultats immédiatement applicables à l'agriculture, il faudrait donc faire usage d'un réactif particulièrement sensible à l'action des rayons rouges. De tels réactifs existent, mais on n'a pas encore essayé de les utiliser.

Peut-être faut-il faire une exception en faveur de l'actinomètre photographique de M. Roscoe, puisque le chlorure d'argent, une fois faiblement impressionné par les rayons violets, noircit ensuite sous l'action des rayons rouges. Il importerait en tout cas d'établir par des expériences comparatives le rapport qui doit exister entre l'intensité *optique* de la lumière et son action sur le papier sensibilisé. Les comparaisons que j'ai rapportées à la page 55 n'indiqueraient aucune proportionnalité entre l'intensité optique et l'intensité chimique, mesurée par ce procédé.

On pourrait aussi concevoir des actinomètres physiologiques, mesurant directement l'activité de la lumière par la quantité d'acide carbonique que réduiraient les feuilles d'une plante aquatique, ou par le volume d'oxygène dégagé dans la même réac-

(¹) Pages 30 à 36.

tion ; on sait que le dégagement de gaz offre des fluctuations qui suivent assez fidèlement les variations d'intensité de la lumière. Il vaudrait peut-être la peine de faire l'essai pratique de ce moyen tout à fait direct.

Il est clair, d'autre part, que, pour apprécier les variations d'intensité des rayons qui intéressent les plantes, il n'est pas nécessaire d'en mesurer les effets chimiques : il suffira d'en mesurer l'éclat optique ⁽¹⁾ ou même le pouvoir calorifique, pourvu seulement qu'il soit certain que les effets qu'on observe sont réellement dus à ces rayons et non à d'autres.

Les thermomètres conjugués de Montsouris fournissent peut-être une mesure assez exacte de la chaleur lumineuse du Soleil, et par suite de l'intensité des rayons visibles qui agissent avec le plus d'énergie sur les plantes. Ils mesurent la radiation totale, c'est-à-dire l'effet direct des rayons solaires en même temps que celui de la lumière diffuse ; c'est la quantité que nous avons désignée par $C + I$. *L'Annuaire météorologique* donne pour chaque jour la moyenne des cinq observations faites à 6^h et à 9^h du matin, à midi, à 3^h et à 6^h du soir (pour avoir la vraie *moyenne diurne*, il faudrait diviser la somme des observations trihoraires, non pas par 5, mais par 8.)

(1) Il est vrai que l'impression lumineuse est elle-même une action photochimique qui s'exerce sur la rétine.

Les résultats obtenus avec ces thermomètres pendant les journées les plus belles sont, paraît-il, très-bien représentés par la formule Ap^ε , où ε signifie l'épaisseur relative de la couche d'air traversée (quand le Soleil est élevé de plus de 10° , il suffit de prendre $\varepsilon = \sec z$). En supposant le Soleil au zénith, on aurait $\varepsilon = 1$ et $C + I = Ap$. Mais la constante solaire A, qui figure dans cette formule empirique, n'exprime pas l'effet que les rayons solaires exerceraient à la limite de l'atmosphère; cette interprétation n'est permise que lorsqu'on a mesuré l'intensité I des rayons solaires en les séparant de la lumière diffuse C. La théorie montre que l'intervention de la lumière diffuse a pour conséquence de faire trouver, pour la constante solaire A aussi bien que pour le coefficient de transparence p , des valeurs *trop grandes*, c'est-à-dire plus grandes que dans le cas ordinaire, où l'on mesure seulement la force des rayons directs. A Montsouris, on a trouvé

$$p = 0,875 = \frac{7}{8} \quad \text{et} \quad A = 17^\circ, 0.$$

Ce qu'on observe, c'est la différence des indications des deux thermomètres conjugués (thermomètre à boule noire et thermomètre à boule nue). En multipliant les nombres observés par le facteur $\frac{100}{17}$, on les ramène à une unité conventionnelle, le *degré actinométrique*, et l'on a dès lors $A = 100^\circ$. Les observations ainsi réduites sont donc représen-

tées par la formule

$$C + I = 100^{\circ} \left(\frac{7}{8}\right)^2.$$

Le Soleil étant supposé au zénith, on aurait

$$C + I = 87^{\circ},5.$$

Bien que la véritable valeur du coefficient de transparence de l'air pour les rayons dont il s'agit ici soit un peu plus petite que celle qui figure dans ces formules, elle approche probablement de 0,8, tandis que pour les rayons violets MM. Bunsen et Roscoe ont trouvé $p = 0,435$. Les rayons très-réfrangibles sont donc absorbés dans une proportion beaucoup plus forte que les rayons de la région rouge, et l'on peut en conclure que, pour les premiers, l'appoint fourni par la lumière diffuse est beaucoup plus important que pour les seconds.

Je ne m'étendrai pas ici davantage sur ce sujet, que j'ai traité plus longuement dans l'étude intitulée : *Actinométrie*. Le tableau VI de l'Appendice renferme les moyennes mensuelles des observations de Montsouris pour quatre années, et dans une dernière colonne les moyennes théoriques, calculées dans l'hypothèse d'une atmosphère parfaitement pure.



APPENDICE.

Les tableaux suivants renferment les principaux résultats des observations de MM. Bunsen et Roscoe (tabl. I à IV), de M. E. Marchand (tabl. V, VI), et quelques moyennes empruntées à l'*Annuaire de Montsouris* (tabl. VII). Dans les quatre premiers, la force chimique de la lumière est donnée en degrés photochimiques (1° vaut 0^m,111 d'acide chlorhydrique en mesure absolue). Les nombres des tableaux II, III, IV ont été calculés *pour un jour d'équinoxe* (voir p. 47-49). Dans les tableaux V, VI, la force de la lumière (C + S) est donnée en centimètres cubes d'acide carbonique, dégagés par centimètre carré (voir p. 70).

I. — *Force chimique de la lumière,*
d'après les observations de MM. Bunsen et Roscoe.

Hauteur du Soleil. <i>h.</i>	Rayons directs.		Ciel. <i>C.</i>	Lumière totale. <i>C + S.</i>	Lumière totale. <i>C + I.</i>
	Force normale. <i>I.</i>	Force verticale. <i>S.</i>			
0°	0,0	0,0	3,1	3,1	3,1
10	2,6	0,5	15,1	15,6	17,7
20	27,9	9,5	24,7	34,2	52,6
30	60,2	30,1	31,7	61,8	91,9
40	86,7	56,0	36,1	92,1	122,8
50	107,4	82,2	38,1	120,3	145,5
60	121,6	105,4	39,1	144,5	160,7
70	131,2	123,3	39,6	162,9	170,8
80	136,7	134,6	39,7	174,3	176,4
90	138,4	138,4	39,7	178,1	178,1

II. — *Illumination chimique par la lumière diffuse (C).*

Matin.	Soir.	Melville. (75°).	Pétersbourg. (60°).	Manchester. (53°).	Paris. (49°).	Caire. (30°).
6 ^h	6 ^h	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
7	5	8,1	12,5	14,2	15,2	18,6
8	4	12,6	20,1	22,8	24,4	29,2
9	3	16,2	25,6	28,7	30,4	35,0
10	2	18,8	29,2	32,3	33,9	37,6
11	1	20,3	31,1	34,1	35,6	38,2
	Midi	20,8	31,7	34,7	36,1	38,3
Total du jour.		10590	16410	18220	19217	21670

III. — *Illumination chimique par le Soleil (S).*

Matin.	Soir.	Melville.	Pétersbourg.	Manchester.	Paris.	Caire.
6 ^h	6 ^h	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7	5	0,0	0,1	0,2	0,4	1,7
8	4	0,1	2,9	5,9	8,3	20,1
9	3	0,7	10,7	18,7	24,7	50,0
10	2	1,9	20,3	32,9	42,1	78,6
11	1	3,0	27,6	43,3	54,6	98,3
	Midi.	3,5	30,3	47,2	59,1	105,3
Total du jour.		1196	8927	14520	18794	36440

IV. — *Illumination totale d'une surface horizontale (C+S).*

Matin.	Soir.	Melville.	Pétersbourg.	Manchester.	Paris.	Caire.
6 ^h	6 ^h	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
7	5	8,1	12,6	14,4	15,6	20,3
8	4	12,7	23,0	28,7	32,7	49,3
9	3	16,9	36,4	47,4	55,1	85,0
10	2	20,6	49,5	65,2	76,0	116,2
11	1	23,3	58,7	77,4	90,2	136,6
	Midi.	24,3	62,0	81,8	95,2	143,6
Total du jour.		11790	25340	32740	38010	58110
Total en mètres d'acide...		1306 ^m	2806 ^m	3625 ^m	4210 ^m	6437 ^m

V. — *Observations de M. Marchand, à Fécamp, 1869-1872.*

			Effet observé.			
		Maximum normal.	1869.	1870.	1871.	1872.
Janvier.	1 ^{re} décade.	5,63	0,72	1,98	1,90	2,15
	2 ^e »	6,32	0,71	1,77	2,09	1,80
	3 ^e »	7,78	2,08	3,34	1,12	2,37
Février.	1 ^{re} »	9,30	2,46	2,37	3,32	4,27
	2 ^e »	11,21	2,59	3,56	5,22	5,52
	3 ^e »	13,33	1,80	5,64	4,03	6,77
Mars . . .	1 ^{re} »	15,72	1,88	4,16	9,60	10,11
	2 ^e »	18,67	1,88	3,89	9,22	9,94
	3 ^e »	22,03	1,25	4,58	11,47	9,24
Avril . . .	1 ^{re} »	25,55	3,53	14,66	14,87	10,63
	2 ^e »	28,91	5,30	22,95	12,59	19,42
	3 ^e »	32,20	14,65	19,41	15,12	16,02
Mai	1 ^{re} »	35,28	11,94	18,78	21,85	15,52
	2 ^e »	37,99	13,08	21,77	19,13	15,05
	3 ^e »	40,20	11,90	22,14	23,28	22,98
Juin	1 ^{re} »	42,02	20,84	17,96	17,16	20,11
	2 ^e »	42,89	20,96	20,99	16,45	24,45
	3 ^e »	43,00	22,71	28,05	17,53	25,29
Juillet . .	1 ^{re} »	42,34	17,61	20,08	23,83	22,84
	2 ^e »	40,58	25,69	18,89	19,87	24,01
	3 ^e »	38,85	20,78	19,29	21,32	22,84
Août . . .	1 ^{re} »	36,16	13,79	19,11	24,39	14,43
	2 ^e »	33,20	18,60	21,33	19,32	22,47
	3 ^e »	29,83	20,87	19,04	18,51	15,34
Sept	1 ^{re} »	26,31	15,24	15,86	15,28	17,00
	2 ^e »	23,00	12,87	16,22	15,55	10,60
	3 ^e »	19,79	13,35	18,37	4,42	9,03
Oct	1 ^{re} »	16,79	11,51	12,24	6,94	10,93
	2 ^e »	14,05	5,22	7,35	7,60	5,61
	3 ^e »	11,63	2,65	4,06	4,33	5,01
Nov	1 ^{re} »	9,42	2,49	4,03	3,27	3,52
	2 ^e »	7,77	2,59	3,59	4,15	2,10
	3 ^e »	6,58	1,96	2,45	1,97	2,73
Déc	1 ^{re} »	5,70	1,69	2,22	1,38	1,62
	2 ^e »	5,32	2,34	1,58	1,45	1,76
	3 ^e »	5,27	1,06	1,28	1,91	2,59

VI. — *Observations de M. Marchand.*

(Moyennes de quatre années.)

Fécamp, 1869-1872 (latitude, 49° 40').

	Sérénité.		Action chimique diurne.		
	Moyenne de vingt ans.	Moyenne des quatre ans.	Maxima.	Effet possible.	Effet observé.
Janvier.....	0,33	0,29	6,3	1,81	1,84
Février.....	0,37	0,30	11,2	3,38	3,93
Mars.....	0,39	0,30	18,7	5,64	6,44
Avril.. ..	0,47	0,48	28,9	13,90	14,10
Mai... ..	0,48	0,45	38,0	17,25	19,46
Juin.....	0,47	0,44	42,9	18,96	21,04
Juillet....	0,49	0,44	40,6	17,85	21,41
Août.....	0,48	0,47	33,2	15,64	18,92
Septembre.....	0,46	0,42	23,0	9,54	13,65
Octobre.....	0,35	0,31	14,0	4,31	6,86
Novembre.....	0,33	0,25	7,8	1,97	2,89
Décembre.....	0,29	0,28	5,3	1,49	1,80
Année....	0,41	0,37	22,5	9,31	11,03

VII. — *Moyennes mensuelles des observations actinométriques de Montsouris.*

Mois.	1872-73	1873-74	1874-75	1875-76	Moyennes. 1872-76	Calculé.
Octob..	17,8 ⁰	19,3 ⁰	23,8 ⁰	19,4 ⁰	20,1 ⁰	43,3 ⁰
Nov. . .	9,2	14,0	13,8	12,4	12,4	36,1
Déc....	10,7	9,1	9,2	8,6	9,4	31,3
Janvier	14,2	12,8	11,7	13,1	13,0	34,4
Février	12,6	17,5	15,2	15,8	15,3	41,1
Mars...	25,5	28,1	24,7	25,8	26,0	51,1
Avril..	30,3	38,4	41,6	39,7	37,5	66,7
Mai . . .	45,2	46,5	46,9	46,2	46,2	74,3
Juin...	46,6	52,2	45,3	48,6	48,2	76,7
Juillet.	54,9	51,3	45,9	50,6	50,7	75,6
Août..	44,4	42,3	37,8	40,1	41,1	69,9
Sept...	31,0	31,5	34,7	30,0	31,8	57,2
Année.	28,5	30,2	29,2	29,2	29,3	54,8



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
AVANT-PROPOS.....	5
I. — Expériences de MM. Bunsen et Roscoe.....	11
1. Actinomètre à chlore et à hydrogène.....	15
2. Actinomètre photographique.....	30
3. Applications climatologiques.....	38
II. — Recherches de M. E. Marchand.....	58
III. — La lumière et la végétation.....	80
APPENDICE.....	85