

**Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la  
limite supérieure du poids absolu des atomes,**

PAR M. W. SPRING.

---

La question du poids absolu des atomes et, plus généralement, celle des dimensions des molécules, ont fait fréquemment l'objet de recherches tant théoriques que pratiques.

CLAUSIUS, MAXWELL et WILLIAM THOMSON se sont basés, dans leurs calculs, principalement sur la théorie cinétique des gaz. On sait qu'ils sont arrivés à des nombres qui étonnent par leur petitesse: ainsi, pour ne citer qu'un cas, les dimensions des molécules d'air ont été trouvées si petites qu'un centimètre cube pourrait en renfermer, dans les conditions normales de température et de pression, environ 1.3 trillions, ou  $1.3 \times 10^{18}$ . DE HEEN <sup>1)</sup> est arrivé à un résultat du même ordre par l'étude des phénomènes capillaires.

On connaît aussi les conclusions qui ont été tirées de l'extrême divisibilité de la matière quant à la limite supérieure du poids absolu des atomes. KIRCHHOFF et BUNSEN ont constaté, il y a déjà longtemps, que l'analyse spectrale révèle encore la trois millionième partie d'un milligramme de sel marin. D'après BERTHELOT, l'odorat percevrait encore la présence d'un cent milliardième d'un gramme d'iodo-

---

<sup>1)</sup> Société scientifique de Bruxelles; 1880.

forme et un cent mille milliardième de m.u.s.c. Cette divisibilité extraordinaire de la matière témoigne nécessairement de la petitesse des molécules. J. ANNAHEIM <sup>1)</sup> s'est même basé sur cette divisibilité pour calculer une limite supérieure du poids de l'atome d'hydrogène. Reprenant une observation déjà faite par A. W. HOFMANN sur la puissance de coloration de la fuchsine, il prépara une solution qui renfermait seulement 0.000.007 gr. de ce corps par centimètre cube. Cette solution est encore assez colorée pour que l'on reconnaisse avec certitude sa couleur en examinant une seule goutte (35 gouttes par c.c.), surtout si l'on agit par comparaison avec des gouttes d'eau pure. Il en résulte que l'oeil constate encore la présence de 0.000.000.02 gr. de fuchsine. Si l'on admet au moins la présence d'une seule molécule de fuchsine dans une goutte de liquide, on reconnaîtra que le poids absolu de l'atome d'hydrogène ne peut dépasser le quotient du poids des deux cent millionnièmes de gramme de fuchsine par le poids moléculaire de la fuchsine. Or,  $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl = 337.5$ , donc:

$$\frac{0.000.000.02}{337.5} = 0.000.000.000.059 \text{ gr.}$$

Les observations que je désire faire connaître, conduisent à un résultat qui s'écarte beaucoup de celui-là; elles prouvent que le poids des atomes est sans doute considérablement plus petit qu'on ne l'a pensé et cependant il ne s'agira, ici encore, que de l'indication d'une limite supérieure.

On sait qu'en faisant passer à travers les liquides, ou les solides, un rayon lumineux intense, la trace de ce rayon s'accuse d'une manière si constante, quelle que soit la nature des corps, que certains physiciens, surtout

<sup>1)</sup> Berichte d. d. Chem. Gesellschaft IX, p. 1151; 1876.

J. L. SORET, ont douté de la possibilité de préparer un liquide absolument pur, c'est à dire: optiquement vide et que d'autres, notamment A. LALLEMAND, ont regardé l'illumination, ou la luminescence des liquides et des solides comme une propriété de la matière.

Je suis parvenu, par deux procédés, à préparer de l'eau optiquement vide <sup>1)</sup>. Il est donc prouvé que la luminescence des liquides et des solides, est un phénomène accidentel dû à la présence de particules hétérogènes, ou étrangères au milieu.

A la suite de cette constatation, il était tout indiqué de se servir d'un rayon lumineux comme d'un instrument puissant d'investigation, dans l'étude des solutions liquides et des solutions solides. J'ai donc entrepris l'examen de la diffusion de la lumière dans les solutions en général <sup>2)</sup> et dans certains verres colorés, en particulier dans le verre coloré à l'or (verre rubis) <sup>3)</sup>. J'ai constaté alors qu'un rayon lumineux intense révélait la présence de particules que le microscope est impuissant à faire voir. C'est ainsi que j'ai constaté la présence réelle de l'hydrate de chrome dans la solution diluée de chlorure chromique et la présence réelle de l'or dans le verre rubis. Si je rappelle ces faits, en substance, c'est qu'ils se trouvent attribués aujourd'hui, dans la plupart des publications, à des expérimentateurs dont les travaux sont cependant postérieurs aux miens et qui ne doivent même être considérés, comme a bien voulu le faire remarquer LOBRY DE BRUYN (enlevé trop tôt à la science et à ses amis) que „comme une „extension importante des dernières expériences de SPRING <sup>4)</sup>”. Il est regrettable que d'autres recueils scientifiques n'aient pas jugé à propos de remettre aussi les choses au point; ils auraient combattu, de la sorte, une manière de faire qui devrait rester en dehors du monde scientifique.

<sup>1)</sup> Ce Recueil, t. XXIII, p. 153, 1899.

<sup>2)</sup> „ t. XVIII, p. 233, 1899.

<sup>3)</sup> „ t. XIX, p. 339, 1900.

<sup>4)</sup> „ t. XXIII, p. 160, 1904.

Dans les travaux que je viens de rappeler, j'avais émis l'opinion que les liquides laissaient d'autant mieux passer la lumière qu'ils étaient plus homogènes et formés de molécules de moindres dimensions. Dans le cas de solutions de sels de métaux, la transparence paraît même en relation étroite avec le degré de leur ionisation, tandis que les corps non-électrolytes accusent toujours une luminescence plus ou moins prononcée et se rapprochent, sous ce rapport, des solutions colloïdales chez lesquelles la luminescence atteint son maximum.

J'avais cru devoir conclure, alors, à une distinction catégorique entre les solutions véritables et les solutions colloïdales; les premières seules paraissant douées d'une complète transparence.

LOBRY DE BRUYN a repris et étendu mes expériences<sup>1)</sup> en vue de contrôler ma conclusion. Il a examiné des liquides formés de molécules de plus en plus grosses et, ayant vu la luminescence se marquer de plus en plus, il a conclu que „les solutions véritables de substances à poids moléculaire élevé, sont susceptibles de provoquer la diffraction de la lumière. Ce résultat, ajoute-t-il, indique donc la „continuité entre les solutions vraies et les pseudosolutions”. LOBRY n'a pas regardé, cependant, le problème comme définitivement résolu; la luminescence pouvant avoir une autre cause que la réflexion de la lumière sur les molécules et il a jugé de nouveaux faits nécessaires avant de se prononcer.

Si l'observation que j'apporte à présent, n'est pas encore de nature à donner la solution définitive du problème, elle peut néanmoins y contribuer; je crois donc qu'il n'est pas inutile de la faire connaître.

<sup>1)</sup> Loc. cit., p. 154, 1904.

J'ai essayé de déterminer le degré de dilution qu'une solution d'un corps dans de l'eau optiquement vide doit atteindre pour que la luminescence ne se produise plus et de vérifier, ensuite, à l'aide du résultat obtenu, si la luminescence peut être attribuée à une réflexion de la lumière sur les molécules des corps dissous, ainsi que l'admet LOBRY DE BRUYN.

Pour éviter les erreurs d'observation, il importe de faire usage de substances dont la trace lumineuse se distingue nettement, par sa couleur, de celle qui pourrait être imputée à l'eau elle-même car, à la suite des manipulations auxquelles celle-ci se trouve soumise, elle peut finir par perdre sa transparence complète.

J'ai donc eu recours à des substances colorées fluorescentes, dont la couleur contrastait avec le blanc-bleuâtre tel qu'il se produit avec la plupart des solutions incolores. J'ai fait usage de la fluorescéine et de sa voisine l'éosine qui donnent, l'une et l'autre, une belle fluorescence verte. Si, à la vérité, le phénomène de la fluorescence n'est pas simplement le résultat de la réflexion latérale de la lumière incidente sur les molécules, on remarquera que ce point n'a pas d'importance pour la question pendante, attendu qu'il demeure toujours vrai qu'en l'absence de substance fluorescente en un point donné de la solution, il n'y aura plus de luminescence et que la fluorescence étant une propriété inhérente à des molécules d'espèce déterminée, doit nous révéler leur présence.

J'ai donc préparé par pesée une solution de titre connu. Par exemple, 0.0023 gr. de fluorescéine ont été dissous dans 230 c.c. d'eau optiquement vide. On a donc eu, de cette façon, une solution renfermant 0.000.01 gr. par c.c. ( $0.0023 : 230 = 0.000.01$ ). Elle montrait une belle fluorescence à la lumière du jour. En prélevant 10 c.c. de cette solution et les étendant d'eau optiquement vide jusque 100 c.c. on réalise, évidemment, une solution renfermant 0.000.001 par c.c. En continuant d'après la même règle, on

a, à la troisième dilution 0.000.000.01 gr. Pour cette dilution la fluorescence a disparu, pour l'oeil, dans la lumière du jour. Il est remarquable que c'est exactement au même degré de dilution que disparaît la couleur de la fuchsine, du violet d'aniline et du vert d'iode, d'après les déterminations de A. W. HOFMANN. Mais un rayon de lumière électrique (110 volts et 12 ampères), concentré par un réflecteur de 12 cm. de diamètre et un jeu de lentilles de 12 et de 10 cm. en un cône très pointu, rallume la fluorescence d'une manière intense.

En continuant alors à diluer la solution, ainsi qu'il vient d'être dit, on constate que la fluorescence cesse d'être visible entre la dixième et la onzième dilution. Le poids de fluorescéine contenu dans un centimètre cube de liquide à la 10<sup>me</sup> dilution est 0.000.000.000.000.001 gr., ou un millième de billionième de gramme.

Ce fait nous montre que l'agent le plus puissant que nous possédons pour déceler de minimes quantités de matières fluorescente est la lumière. Elle laisse loin derrière elle les constatations faites sur la sensibilité de l'odorat à l'iodoforme et même au musc.

Il convient de tenir compte de ce que l'intensité de la lumière joue un rôle capital dans ces constatations. C'est ainsi qu'à la dixième dilution, la couleur verte de la fluorescence était visible avec certitude seulement dans la région du sommet du cône lumineux, là où l'intensité était la plus forte, et non ailleurs. A la onzième dilution, il y avait doute, même par comparaison avec l'eau pure; aussi ai-je préféré ne pas me baser sur cette dernière dilution. Il est probable, néanmoins que si j'avais disposé d'une lumière plus intense, l'observation eût pu être conduite plus loin.

Voyons, à présent, ce que nous apprend le nombre que nous venons de trouver, au regard du poids des atomes. Nous appliquerons, ici, le raisonnement de ANNAHEIM, cité plus haut. On peut affirmer que dans la région du sommet du cône lumineux on distingue encore certainement la

fluorescence sur un millimètre carré de surface. Si nous isolons donc là, par la pensée, un petit cube de 1 m.m. de côté, nous pourrions dire que puisqu'il montre de la fluorescence c'est qu'il renferme au moins une molécule de fluorescéine et que le poids de cette quantité de fluorescéine sera la millième partie de la quantité contenue dans un centimètre cube, c'est à dire:

$$0.000.000.000.000.000.001 \text{ gr.}$$

Or la molécule de fluorescéine ( $C_{20}H_{10}O_5K_2$ ), étant 408 fois plus lourde qu'un atome d'hydrogène, on aura pour le poids de celui-ci: 0.000.000.000.000.000.000.0025 ou  $2.5 \times 10^{-21}$  gr., soit donc un poids vingt quatre milliards de fois plus petit que celui qui a été déduit du pouvoir colorant de la fuchsine par ANNAHEIM, poids qui est  $6 \times 10^{-11}$  (voir plus haut), en effet:

$$\frac{6 \times 10^{-11}}{2.5 \times 10^{-21}} = \frac{6}{2.5 \times 10^{-10}} = 24.000.000.000.$$

Si l'on tient compte de ce que le résultat présent n'est non plus qu'une limite supérieure, peut être même éloignée de la réalité, on conviendra que la méthode antérieure était par trop épaisse.

Comparons, à présent, notre résultat avec celui que fournit la théorie cinétique des gaz.

Le calcul a établi qu'un centimètre cube d'un gaz quelconque renferme, à 0° et sous 1 atm. de pression, environ  $1.3 \times 10^{18}$  molécules<sup>1)</sup>. Or, 1 c.c. d'hydrogène pesant 0.0000.899 gr. dans les mêmes conditions, le poids d'une molécule sera:

$$\frac{0.0000899}{1.3 \times 10^{18}} = 6.9 \times 10^{-25} \text{ gr.}$$

et comme la molécule d'hydrogène est formée de deux atomes, on a, pour le poids absolu de H:  $3.45 \times 10^{-25}$  gr.

<sup>1)</sup> Voir Traube: Phys. Chemie, p. 98; 1904.

Ainsi que cela devait être, cette valeur est plus petite que celle qu'on vient de trouver, mais pas dans des proportions énormes: en effet:

$$\frac{2.5 \times 10^{-21}}{3.45 \times 10^{-25}} = \frac{2.5}{3.45 \times 10^{-4}} = 7246.$$

ce qui, dans l'espèce, est peu de chose.

Pour établir le calcul, on a considéré un millimètre cube de la solution. On objectera, peut être, que si l'on en avait considéré une plus petite partie, on serait arrivé à un nombre plus petit pour le poids de l'atome d'hydrogène et que, en somme, le résultat est arbitraire. Cette conclusion n'est cependant pas entièrement fondée parce que la lueur verte dont on cherche à déterminer le moment de l'extinction, n'est plus sensible, à la limite, lorsqu'on regarde une trop petite étendue de la solution. On s'en assure facilement si l'on examine la lueur verte à l'aide du microscope. Il suffit d'un faible grossissement pour que l'intensité de la lumière soit affaiblie, dans le champ de l'appareil, au point de ne plus permettre de faire une observation certaine. On ne perdra pas de vue, d'autre part, qu'on ne peut s'attendre à constater un contour net des lueurs visibles, comme si les molécules étaient ce que nous les imaginons. Nous pouvons seulement constater si la lumière éprouve une sorte de diffraction ou de réflexion à l'endroit où elles se trouvent et rien de plus.

Malgré l'insuffisance de la méthode, il paraît cependant que le résultat obtenu rend très-probable que la luminescence des solutions et, plus particulièrement leur fluorescence, se rattache à une réflexion de la lumière sur les molécules ou sur leur enveloppe d'éther, dès que leurs dimensions dépassent une certaine limite. En somme l'opinion émise par LOBRY DE BRUYN paraît se confirmer.

En résumé, les observations précédentes prouvent qu'un rayon de lumière intense révèle la présence de traces de matières fluorescentes dissoutes dans un liquide incomparablement mieux qu'il ne démontre l'existence des solutions colloïdales, ou la présence de particules ultramicroscopiques. Si l'on admet que la luminescence des liquides est due à la réflexion de la lumière incidente sur les molécules de la matière dissoute, on arrive à calculer que la limite supérieure que l'on avait assignée au poids absolu de l'atome d'hydrogène en se basant sur la grande divisibilité de certaines matières colorantes, doit être réduite, au moins vingt milliards de fois. On arrive alors à une limite qui n'est plus que sept mille fois supérieure, environ, à la valeur trouvée théoriquement pour le poids de l'atome d'hydrogène et qui permet d'envisager les phénomènes de luminescence comme une conséquence directe des grandeurs moléculaires.

Liège, le 25 avril 1905.

*Institut de Chimie Générale.*