

Sur le spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores et ses relations avec la structure moléculaire.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XXXIII, n^o 3, pp. 163-195, 1897.)

A la suite des recherches que j'ai reprises dernièrement *Sur la couleur de l'eau* (*), j'ai cru intéressant de vérifier si d'autres substances, passant aussi pour incolores, ne manifestent pas, comme celle-ci, des phénomènes de coloration quand on les examine sous une épaisseur suffisamment grande. L'obligation de ne faire emploi que de corps pouvant être préparés en grande masse à un degré de pureté irréprochable, a limité singulièrement le champ d'exploration. J'ai dû me borner alors à l'examen des corps organiques les moins compliqués, savoir : quelques alcools, des acides, l'acétone, l'éther éthylique et les acétates d'éthyle et d'amyle (**). Néanmoins, ces quelques matières ont permis de faire une constatation assez curieuse, paraissant démontrer une relation réelle entre la couleur et la structure moléculaire des corps composés. Ainsi, tous les corps dans la molécule desquels on admet la présence du groupe oxhydryle (OH) — les alcools et les acides — ont fait voir une couleur se rapprochant d'autant plus du *bleu de l'eau* que le chaînon carboné qui fait suite au groupe OH est plus court. Si le groupe (OH) fait

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. V, pp. 55-84; t. XII, pp. 814-857; t. XXXI, pp. 94-110 et 256-260.

(**) *Ibidem*, 3^e série, t. XXXI, pp. 246-256; t. XXXII, pp. 43-51.

défaut, la matière est *jaune d'or* plus ou moins foncé, même si elle renferme de l'oxygène : c'est ce que l'acétone et les divers éthers ont permis de constater.

Les choses se passent donc comme si certains groupes atomiques étaient doués d'un pouvoir absorbant propre qui ne subirait qu'une faible altération à la suite de leur combinaison avec d'autres groupes. On pourrait dire que l'absorption de la lumière ne serait pas sous le commandement absolu de la molécule entière, mais qu'elle subirait encore l'influence de ses parties constituantes. On conviendra que si cette conclusion n'est pas illusoire, elle ne tend à rien moins qu'à faire regarder un corps composé comme formé de parties réellement distinctes, remplissant chacune un rôle déterminé. Un corps organique serait comme une *fédération d'Etats* ayant conservé une certaine autonomie, tout en contribuant à donner à leur ensemble un caractère d'individualité.

L'analyse spectrale que j'ai faite de la lumière passant par des corps ayant des groupes atomiques identiques, par exemple l'alcool éthylique, l'éther éthylique et l'acétate d'éthyle, qui tous trois dérivent de C_2H_5 , a montré l'absorption d'un faisceau d'ondes lumineuses de même longueur. Il apparaît dans le spectre de chacune de ces substances une bande d'absorption étroite, occupant exactement la même place, malgré la différence capitale des fonctions chimiques des corps et de leur composition générale.

Ce fait fournissait un appui très sérieux aux conclusions que je viens de rappeler. Il soulevait, de plus, une question fondamentale : celle de savoir si, pour des combinaisons de certaine nature, l'absorption de la lumière est ou n'est pas la *résultante* des diverses forces en jeu dans une molécule. Je m'explique. Si nous supposons un corps formé de deux groupes A et B, dont A occasionnerait à l'état isolé une absorption donnée dans le spectre, tandis que B serait absolument transparent, la combinaison AB devra, selon toute apparence, montrer la bande d'absorption de A sans altération ni déplacement, l'action de B étant nulle, si tant est que la combinaison de A avec B ne produit pas, dans la molécule, des *tensions* de nature à altérer les propriétés optiques de A. Mais le problème, ainsi posé dans toute sa simplicité, n'est pas accessible à l'expérience. On ne peut opérer à l'aide de groupes A ou B isolés d'abord et combinés ensuite. La difficulté pourrait cependant être tournée si l'on rencontrait d'autres

combinaisons, telles que AB' , AB'' , AB''' , etc., pour lesquelles il apparaîtrait, dans le spectre, une bande d'absorption à la même place. Alors il serait sans doute permis d'attribuer cette bande constante à l'élément constant des diverses combinaisons AB , AB' , etc., et de regarder les parties B, B' , B'' comme également inactives au point de vue optique.

Si, au contraire, la bande d'absorption se déplaçait dans un sens constant, on en pourrait conclure que les groupes B, B' , B'' , ou bien possèdent une absorption propre, qui se composerait avec la première, ou bien qu'ils modifient d'une façon de plus en plus profonde la nature optique de A, ensuite de la tension qu'ils exerceraient sur celui-ci. En un mot, l'exercice de ce que l'on a nommé l'*affinité*, ou la force d'attache des groupes ou des atomes dans une molécule, pourrait se traduire par la position des bandes d'absorption de la lumière.

On le voit, par l'emploi de corps de composition peu compliquée, on peut espérer arriver à la solution des deux questions suivantes :

1° L'apparition de certaines bandes d'absorption dans le spectre lumineux a-t-elle pour cause la présence réelle de groupes d'atomes définis dans la molécule ?

2° Le déplacement éventuel de ces bandes est-il en relation avec l'affinité en jeu entre les parties déterminées d'une même molécule ?

Dans le cas d'une solution positive, l'analyse spectrale fournirait un moyen de dévoiler, dans un certain nombre de cas, la structure des molécules et de contrôler, par une voie physique, les conclusions tirées des procédés chimiques servant à la *construction* des corps.

Il est bien entendu que cette méthode suppose des substances présentant une absorption lumineuse simple dans la région visible du spectre et qu'elle est exclusive des matières dont le pouvoir absorbant s'exerce seulement sur les extrémités du spectre, car les difficultés que l'on rencontre dans la préparation de corps dans un état de pureté tel que leur transparence générale soit comparable exactement, ne sont pas de nature à être vaincues : tout chimiste qui s'est occupé de l'étude des phénomènes d'absorption lumineuse a eu l'occasion de s'édifier à cet égard.

D'autre part, si les substances ne donnant pas de bande d'absorption sont inutilisables, il en sera de même de celles qui en four-

nissent un nombre trop grand ou de celles qui, comme les matières colorées proprement dites, en donnent de trop larges. Dans ce cas, les bandes ont une origine si compliquée que l'on ne pourrait éviter des mécomptes si l'on essayait de la débrouiller dans l'état actuel de nos connaissances.

En résumé, il pourrait en être de l'analyse à laquelle il est fait allusion ici, comme de l'analyse spectrale des corps simples. Celle-ci ne donne ses résultats les plus certains et les plus commodes à constater que pour les éléments fournissant un spectre qui n'est pas sillonné par un trop grand nombre de raies.

Telles sont les vues théoriques que j'ai désiré vérifier. On verra par la suite qu'elles se trouvent confirmées, sinon d'une manière absolue, au moins de façon à susciter des recherches complémentaires de la part des chimistes qui seront, mieux que je ne l'ai été, en état de se procurer des matériaux plus variés pour leurs expériences.

*
* *

État de la question.

Dans mes recherches *Sur la couleur des alcools et d'autres corps organiques* (*), j'avais pour objet principal de constater seulement les phénomènes d'absorption tels que l'œil les perçoit, c'est-à-dire la réalité ou l'absence d'une couleur. J'opérais sur des épaisseurs de liquide de 26 mètres et je me trouvais dans un domaine pour ainsi dire non encore exploré. Il en est autrement aujourd'hui. L'analyse spectrale ne réussit pas avec une si grande épaisseur de matières, parce que le spectre lumineux est alors trop faible et surtout *trop court* : le côté rouge, notamment, est si fortement affaibli, qu'une bande d'absorption obscure qui y règnerait ne pourrait se distinguer au milieu de cette obscurité relative.

Il faut donc, de toute nécessité, diminuer l'épaisseur des liquides, même jusqu'à la limite à laquelle la couleur propre de la matière commence à ne plus être perceptible. Mais alors on se trouve dans

(*) *Loc. cit.*

des conditions physiques qui ont été réalisées souvent par plusieurs physiciens. Il est donc utile de résumer les observations déjà recueillies, d'autant que certaines d'entre elles forment un groupe auquel il ne manquait qu'un complément pour permettre de conclure à l'influence de la structure moléculaire sur l'absorption de la lumière. Il est bien entendu, toutefois, que seuls les travaux se rapportant à l'absorption par les matières dites incolores et dans la région visible du spectre pourront nous servir : les observations de O.-N. Witt, de G. Krüss, de Schütze, de A.-E. Bostwick et surtout les données si nombreuses de W.-N. Hartley, pour ne citer que les principales, se rapportant à des matières colorées, s'écartent du cas spécial de notre examen des substances incolores; d'autre part, les recherches de W.-N. Hartley et A.-K. Huntington, ainsi que celles de J.-L. Soret et A. Billiet, étant relatives à l'absorption des rayons *ultra-violet*s par de petites épaisseurs de liquides, ne sont pas non plus en rapport direct avec le sujet présent. On sait depuis longtemps déjà que les corps organiques absorbent d'une manière intense les rayons les plus réfringibles. Pour faire des observations dans la partie *ultra-violette* du spectre, on est donc obligé d'opérer sur des épaisseurs minimales, hors d'état de faire apparaître l'absorption des rayons moins réfringibles. Il se peut même qu'il n'y ait aucune relation simple entre l'absorption de l'énergie rayonnante à ondes courtes et celle de l'énergie rayonnante à ondes longues.

Le physicien qui a observé le premier, je crois, qu'un liquide donne un spectre d'absorption même quand son épaisseur est insuffisante pour qu'il paraisse coloré, est J.-S. Schön (*). Occupé de l'examen des *lignes atmosphériques*, il jugea intéressant d'observer l'absorption de la lumière par l'eau. A l'aide d'un tube de 1^m95, il vit dans le spectre de l'eau *deux* bandes, l'une vers D et l'autre près de C. Des indications plus précises font défaut. Il constata aussi que le pétrole donne trois bandes d'absorption, et l'alcool éthylique, une bande. Schön compléta ses observations plus tard en examinant l'alcool méthylique, avec lequel il trouva deux bandes dans le rouge, puis avec l'alcool amylique et l'acide acétique, pour lesquels il vit

(*) *Poggendorff's Annalen*, VIII, p. 670, et *Wiedemann's Annalen* (2), t. VI, p. 267, 1879.

aussi deux bandes. Soit dit dès maintenant, ces résultats ne concordent pas avec les miens : pour chacune de ces substances, je n'ai constaté qu'une seule bande en opérant sur les matières les plus pures. Il est donc probable que Schön n'a pas opéré avec des substances de pureté irréprochable; aussi est-il superflu de préciser les lieux du spectre où ses bandes se sont révélées. Quoiqu'il en soit, je rappellerai que Schön a déjà été frappé de la similitude des spectres des alcools : « Si nous comparons, dit-il, les trois alcools qui ont fait l'objet de notre examen, il n'est pas possible de méconnaître une certaine parenté (Familienähnlichkeit) jusque dans leurs spectres (*). »

J.-L. Soret et E. Sarasin (**) ont examiné aussi le spectre d'absorption de l'eau. Ils ont vu une bande d'absorption dont le milieu correspond à la longueur d'onde 600 environ. Leur observation n'est donc pas non plus d'accord avec celle de Schön, qui trouva deux bandes pour l'eau; mais les résultats de mes observations sont conformes à ceux de Soret et Sarasin, car j'ai trouvé également pour l'eau une seule bande, située à la place où $\lambda = 601.7$.

Peu de temps après Schön, W.-J. Russel et W. Lapraik, à qui les travaux de Schön paraissent avoir échappé, publièrent des recherches semblables sur un certain nombre de corps organiques et inorganiques (**). Ils trouvèrent pour les alcools méthylique, éthylique, propylique et amylique des spectres semblables, mais dans chacun d'eux la bande d'absorption se rapprochait d'autant plus de l'extrémité rouge que le poids moléculaire était plus élevé. Les iodures d'éthyle et d'amyle ont fourni un spectre semblable à celui des alcools qui leur correspondent; de même le nitrate et l'acétate d'amyle, et aussi l'amylène. Les auteurs concluent de là que *l'origine de la bande d'absorption serait indépendante du radical acide*. Les autres matières examinées ont été : le chloroforme, l'éther, l'aldéhyde et l'acide acétiques, puis le benzène, le toluène, le xylène, le phénol, la naphthaline, les mono- et bichlorobenzène, l'ammoniaque et quelques amines, l'aniline, la toluidine et l'acide azotique.

(*) *Loc. cit.*, p. 268.

(**) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 624, 1884.

(***) *Journal of the Chem. Society*, t. XXXIX, pp. 468-473, 1881.

Chacune de ces substances a donné un spectre traversé par une ou deux bandes; les dérivés de l'azote en ont fourni quelquefois trois ou quatre.

Malgré leur nombre, ces matières ne permettent pas de tirer de la comparaison des spectres des conclusions certaines. Le choix des corps n'a pas assez porté sur des substances ayant des groupes atomiques communs, unis à d'autres groupes dont les modifications chimiques sont suffisamment connues. Le travail de Russel et Lapraik ouvre néanmoins une perspective intéressante; il est dans l'intérêt de la science de la parcourir d'une façon plus complète. C'est donc, je le répète, à titre de complément que je désire faire connaître, à présent, mes propres observations.

Description des expériences.

L'analyse spectrale de tous les liquides employés a été faite au moyen d'un spectroscopie à *vision directe*, de grand modèle, construit par F. Schmidt et Haensch, de Berlin. Les matières étaient contenues dans des tubes en verre enveloppés de fort papier noir et fermés à leurs extrémités par des plans de verre fixés à l'aide de douilles lutées au moyen de plâtre gâché avec une solution de gomme arabique. Ce lut est absolument résistant aux hydrocarbures, alcools, éthers, etc. La source lumineuse était une lampe à incandescence Auer; une lentille rendait les rayons parallèles à l'axe des tubes, pour éviter, autant que possible, les réflexions sur les parois.

Des expériences préliminaires ayant fait voir que l'opacité et la largeur des bandes d'absorption étaient en relation avec l'espèce chimique des liquides et avec leur épaisseur, il était nécessaire, tout d'abord, d'assurer la comparaison des spectres en recevant, dans le spectroscopie, de la lumière ayant traversé des colonnes comparables. A cette fin, je n'ai pas fait usage de tubes de même longueur pour chaque substance, mais de tubes dont la longueur était proportionnelle au *volume moléculaire* des divers corps; de cette façon, la lumière traversait, dans chaque cas, un nombre égal de molécules. A titre de renseignement, je dirai que le tube à alcool méthylique (le plus court) avait 4 mètres de long et le tube à acétate d'amyle (le plus long) mesurait 15^m04. Dans les cas où l'insuffisance de matière ne permettait pas de remplir un tube de longueur propor-

tionnelle au volume moléculaire en prenant les 4 mètres d'alcool méthylique comme unité, j'ai changé le point de comparaison et je l'ai choisi parmi les corps donnant une bande plus sombre que l'alcool méthylique. Par exemple, l'éther éthylamylique eût demandé une longueur de tube de 14^m96, relativement aux 4 mètres d'alcool méthylique. Mais je ne disposais que de quoi remplir un tube de 5 mètres; j'ai donc comparé cette longueur avec la longueur équivalente d'alcool amylique, qui est 3^m54. L'épaisseur d'alcool méthylique correspondant à 5 mètres d'éther éthylamylique n'est que 1^m33, mais alors la bande de l'alcool n'est pas marquée dans le spectre.

Une exception a été faite aussi pour l'eau, qui a été examinée dans un tube de 4 mètres et non dans un tube de 1^m80, comme l'eût demandé son volume moléculaire. En outre, les solutions dans l'eau ont été examinées dans des tubes de longueur quelconque.

Schönn, Russel et Lapraik ont opéré sur des épaisseurs de liquides non en rapport avec leur volume moléculaire (le plus souvent elle était la même pour des matières différentes); je crois pouvoir attribuer à cette circonstance plusieurs différences que montrent leurs observations ainsi que certains écarts de mes propres observations.

L'analyse spectrale a porté sur les substances suivantes :

1. L'eau.
2. L'alcool méthylique.
3. — éthylique.
4. — propylique.
5. — isopropylique.
6. — isobutylique.
7. — amylique.
8. La glycérine.
9. La saccharose (en solution).
10. L'éther éthylique.
11. — éthylamylique.
12. Le formiate d'éthyle.
13. L'acétate de méthyle.
14. — d'éthyle.
15. — d'isobutyle.
16. — d'amyle.
17. Le benzoate d'éthyle.

18. L'acétone.
19. L'aldéhyde benzoïque.
20. L'acide formique.
21. — acétique.
22. — butyrique.
23. Le bromure d'éthyle.
24. L'iodure d'éthyle.
25. Le chlorure d'éthylène.
26. Le bromure d'éthylène.
27. Le chlorure d'amyle.
28. Le bromure d'amyle.
29. Le chloroforme.
30. Le tétrachlorure de carbone.
31. Le chlorure de benzyle.
32. Le sulfure de carbone.
33. Le nitrobenzol.
34. Le nitrotoluol (ortho).
35. Le trinitrophénol.
36. La nitronaphtaline (en solution).
37. La binitronaphtaline (en solution).
38. La ligroïne (ébull. 40 à 110).
39. — (— 35-50).
40. — (— 40-70).
41. — (— 70-85).
42. Le pétrole rectifié (ébull. 120-270).
43. L'amylène.
44. Le benzène.
45. Le toluène.
46. Le xylène.
47. Le cumène.
48. L'essence de térébenthine.
49. L'acide oxalique.
50. — malique.
51. — tartrique.

Ces substances ont été les seules que j'ai pu me procurer en quantité suffisante et au degré de pureté nécessaire. Les unes ont été préparées dans mon laboratoire, les autres provenaient de la collection de produits chimiques de l'Université de Liège; les matières

volatiles ont été rectifiées avec le plus grand soin par distillation dans un appareil entièrement en platine. Chacune a été examinée aussitôt après la purification : le temps modifie, en effet, leur pouvoir absorbant avec une grande rapidité; tel alcool, par exemple, qui est bleu verdâtre quand il vient d'être distillé, est jaune au bout de quelques jours, surtout s'il a subi l'influence de la lumière.

La position des bandes d'absorption a d'abord été relevée à l'aide de l'échelle empirique du spectroscopie, puis exprimée en longueurs d'onde λ , à la manière ordinaire. Comme repères, il a été fait usage de raies K, Li, Na, Tl, Sr et In.

Expériences de contrôle.

Pour s'assurer si les divers spectres observés sont véritablement comparables entre eux, et si la cause de leurs différences se trouve dans la structure des molécules, il était nécessaire de vérifier l'influence de l'état moléculaire actuel ainsi que l'influence de la température.

État moléculaire. — Au regard de ce facteur, J. S. Konic (*) dit que le spectre de la vapeur du benzène diffère de celui du liquide; il lui manquerait une bande. Je ferai remarquer toutefois que Konic a comparé une épaisseur de vapeur de benzène de 5 mètres avec une épaisseur de liquide de 2 mètres, c'est-à-dire des masses de matières non comparables. Si l'on tient compte de la densité de la vapeur et de celle du liquide, il est facile de calculer que la lumière ne traversera des masses égales de matière que si elle passe par une épaisseur de vapeur 237 fois aussi grande que l'épaisseur de liquide!

La comparaison des vapeurs avec leurs liquides étant incommode, sinon impossible, j'ai eu recours aux solutions réciproques des liquides; pour celles-ci, les tensions moléculaires sont aussi changées, si, à la vérité, elles ne sont pas annulées comme dans les gaz.

Dans une première expérience, j'ai rempli un tube de 5 mètres d'eau pure, puis un autre tube de 5 mètres d'alcool éthylique. Les deux tubes étant placés dans le prolongement l'un de l'autre, on voit

(*) *Beiblätter*, t. IX, p. 669.

la bande de l'eau et la bande de l'alcool. J'ai ensuite mélangé l'eau et l'alcool, et rempli un tube de 6 mètres en suppléant à la contraction qui accompagne la solution, par un complément de liquide. Le spectre du mélange a été *identique* au précédent. Une vérification semblable a été faite à l'aide d'alcool éthylique et d'alcool amylique, puis à l'aide d'eau et de glycérine, chaque fois avec le même résultat.

Je rappellerai d'ailleurs que dans mon travail sur la transparence des solutions des sels incolores (*), j'ai déjà constaté que le spectre de l'eau n'était modifié en rien par la présence des sels dissous.

Je citerai encore des observations de A.-E. Botswick (**), qui a trouvé que si dans un mélange de carmin et de bichromate de potassium on voit un déplacement des bandes d'absorption, il n'en est pas de même dans un mélange de fuchsine et de bleu d'aniline. On peut vraisemblablement conclure de là que le *déplacement* n'a lieu que si les corps mélangés sont en état de se combiner; mais alors ce n'est pas l'état *moléculaire* qui entre seul en jeu.

Un travail plus récent, de O. Knoblauch (***), conduit à la même conclusion.

En résumé, il me paraît établi que la position des bandes d'absorption est plutôt en rapport avec les tensions qui s'exercent dans les molécules qu'avec celles des molécules entre elles.

Influence de la température.

W.-J. Russel et W. Lapraik (iv) trouvèrent que le spectre de la chlorophylle se modifie par la chaleur comme par l'action des acides.

J'ai donc comparé le spectre de quelques substances (chlorure d'éthylène, alcool amylique, benzoate d'éthyle) à 0° et à environ 50°. Le tube de 2 mètres de long qui contenait les liquides, occupait le milieu d'une longue cuvette que l'on remplissait alternativement de glace et d'eau chaude. Il ne s'est manifesté aucune différence dans

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, p. 640, 1896.

(**) *Jahresbericht für reine Chemie*, 1889, p. 320.

(***) *Wiedemann's Annalen*, t. XLIII, pp. 738-783, 1891.

(iv) *Journal of the Chem. Society*, t. XLI, pp. 334-339.

les spectres. On peut donc admettre que la position des bandes d'absorption n'est pas influencée par la température dans les limites indiquées. Ce résultat, qui est conforme, au fond, au précédent, donne à penser que la chlorophylle subit, sans doute, une altération chimique au contact de l'eau quand la température s'élève, comme elle en subit sous l'influence des acides dissous ou des sels.

RÉSULTATS DES OBSERVATIONS.

Couleur des corps et fluorescence. — L'examen des cinquante et un corps mentionnés plus haut a confirmé entièrement mes observations antérieures (*) au sujet de la *couleur* des matières organiques. Les corps organiques sont de couleur *jaune* plus ou moins foncée, selon l'épaisseur de la couche liquide, si leur molécule ne renferme aucun groupe *oxyhydrile* (OH).

Lorsque cette condition n'est pas remplie, les corps sont *bleus*, bleu-vert, verts ou vert jaunâtre, selon la prépondérance du chaînon carboné sur le ou les groupes OH. Ainsi l'alcool butylique, qui compte un (OH), est vert-jaune, tandis que l'acide tartrique, qui en a quatre, donne une solution bleue immédiatement après la filtration sur du noir animal pur. De même, une solution de sucre pur est bleue, malgré les deux chaînons C_6 que contient sa molécule, tandis que l'alcool amylique est vert jaunâtre, bien que dérivant seulement d'une chaîne C_5 . Dans mon travail précédent (**), j'avais examiné déjà les acétates d'éthyle et d'amyle, que l'on peut envisager comme des homologues supérieurs de l'acide acétique, afin de vérifier l'altération de la couleur de l'acide libre. Ces éthers se sont montrés *jaune verdâtre*. Aujourd'hui la série est complétée pour l'acétate de méthyle et l'acétate d'isobutyle; aussi la *gradation* de la couleur est-elle intéressante à observer : l'acétate de méthyle est *bleu* sans mélange; ce n'est qu'à l'étage *éthylrique* (C_2H_5) que la nuance verte apparaît, pour virer ensuite de plus en plus au jaune à mesure de l'allongement de la chaîne carbonée. Le groupe OH forme donc bien la tête de la série OC_nH_{2n+1} , dont les termes entrent dans la com-

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 246-256.

(**) *Loc. cit.*

position des éthers; en un mot, les éthers composés forment la suite des acides au regard de la couleur.

Ces phénomènes de coloration me paraissent montrer, jusque dans leur dégradation successive, la présence réelle de groupes atomiques distincts dans les molécules carbonées.

Je ne terminerai pas ce paragraphe sans mentionner encore un fait qui se rapproche des phénomènes de coloration, car il est de ceux qui se constatent immédiatement par la vue.

La *fluorescence* que certaines matières montrent sous faible épaisseur, comme c'est le cas par exemple pour une solution de sulfate de quinine, est à ranger à la suite des phénomènes de coloration. Comme la couleur, elle apparaît chez certains liquides seulement quand on envisage des épaisseurs suffisamment grandes. Pour constater le fait, j'ai rempli des tubes de verre, de 5 mètres de long, de différents liquides et je les ai éclairés *latéralement* au moyen de la lumière du jour, en empêchant, par un écran, la lumière d'entrer *longitudinalement* dans l'appareil. En regardant alors dans la direction de la longueur du tube, on voit la paroi éclairée, d'une couleur bleu foncé, alors même que par transmission le liquide est jaune. Cette fluorescence a pu être constatée avec tous les hydrocarbures cycliques cités plus haut, mais non avec les dérivés qui, comme l'essence de térébenthine, portent des chaînes latérales assez longues et sont plus saturées; elle a fait défaut aussi chez toutes les combinaisons *aliphatiques*. Il paraîtrait donc que cette faible *fluorescence* est le propre du benzène, comme la *couleur bleue* est le propre de l'eau, *fluorescence* et *couleur* diminuant chacune à mesure que la complication des dérivés du benzène ou de l'eau grandit, pour finir par disparaître, l'une ou l'autre, dans des composés particuliers de complication extrême.

Spectres continus.

Toutes les substances que j'ai examinées n'ont pas donné un spectre interrompu par une ou plusieurs bandes. Quelques-unes ont fourni un spectre continu, l'absorption de la lumière étant générale dans la région visible, ou intéressant, tout au moins, les extrémités du spectre.

Il importe de distinguer d'abord les corps à *spectre continu* et de

s'assurer s'ils permettent de faire une remarque générale sur leur structure moléculaire.

Le premier point frappant, c'est que les combinaisons à un atome de carbone donnent un spectre continu ou un spectre à bandes extrêmement peu sombres. Ainsi, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, l'acide formique ont un spectre continu; le chloroforme, l'alcool méthylique, un spectre dans lequel les bandes apparaissent seulement comme une ombre. Or le CS₂ et le CCl₄ sont des combinaisons *symétriques*, tandis que HCCl₃ et CH₃.OH ne le sont pas; l'acide formique H.CO.OH ne l'est pas non plus, mais peut-être le groupe carboxyle CO₂H est-il doué d'une transparence telle que sur une épaisseur de 3^m75 (équivalente à 4 millimètres d'alcool méthylique) la bande d'absorption ne se marque pas (*).

Un second point remarquable est que les combinaisons polycarbonées donnent aussi un spectre continu quand leur symétrie chimique est plus ou moins complète. Tel est le cas pour l'acide oxalique (en solution), l'acide tartrique (id.), la glycérine, la saccharose, l'acide malique et même le trinitrophénol, dans lequel les trois groupes NO₂ sont en position symétrique (1, 3, 5) autour du noyau C₆.

Si l'on rapproche ces points d'une remarque faite par Nietzki dans son traité des matières colorées organiques (**), il est impossible de méconnaître une certaine analogie entre les propriétés optiques des combinaisons aliphatiques *incolorés* et des combinaisons cycliques colorées. « On voit, dit Nietzki, que la constitution des *chromogènes* dont il est question, est définie par un groupe *chromophore* qui fait partie d'une chaîne fermée et se distingue essentiellement des autres groupes par sa valeur et ses attaches. Même quand il y a quatre C secondaires dans une molécule, comme dans l'acide rhodizonique C₆(OH)₂O₄, la coloration persiste. Mais quand les six atomes de C passent à l'état secondaire, comme c'est le cas dans le perchinone C₆O₆, la couleur disparaît complètement. » En d'autres termes, un groupe chromophore tel que C''O cesse d'agir comme colorant, même dans les combinaisons cycliques, lorsqu'il se trouve distribué symétriquement dans une molécule.

(*) Même pour une épaisseur double de liquide, le spectre reste continu.

(**) *Chemie der organischen Farbstoffe*, p. 10, 1894.

Il est sans doute permis d'étendre cette remarque aux corps aliphatiques : CCl₄, CS₂, (CO₂H)₂, etc. ; ceux-ci présenteraient une résistance homogène à la lumière par suite de l'équilibre des tensions dans leurs molécules; mais lorsque les atomes ou groupes différents du carbone se distribuent inégalement autour d'un chaînon carboné, c'est-à-dire lorsque les *substituants* de l'hydrogène sont surtout concentrés vers l'une des extrémités de ce chaînon, la résistance au passage de la lumière n'est plus homogène : certains faisceaux d'ondes (généralement comprises entre λ = 600 et λ = 650) sont alors facilement éteints.

Spectres à bandes.

D'après ce qui a été dit dans le paragraphe précédent, nous ne rencontrerons ici que des substances dont le chaînon carboné a des extrémités *hétérologues*. Les résultats seront plus commodément dominés, si l'on adopte l'ordre suivant dans l'observation des corps : 1° alcools; 2° acides; 3° éthers (simples, haloïdes et composés); 4° hydrocarbures.

Voici d'abord les résultats des observations; j'ai fait figurer, afin de comparaison, les résultats de Russel et Lapraik chaque fois que nous nous sommes rencontrés sur les mêmes substances; ils sont marqués par les lettres R et L.

Alcools.

| | Milieu. de la bande. | Largeur. de la bande. | R et L. |
|----------------------|-------------------------|--------------------------|-----------|
| Eau | 604,7 | 7,0 | 605,0 (*) |
| Méthanol | 639,5 | 18,2 | 632,0 |
| Éthanol | 633,7 | 6,6 | 638,5 |
| Propanol 1 | 636,7 | 7,0 | 632,5 |
| — 2 | 634,5 | 8,2 | — |
| Isobutanol (**) | 636,1 | 10,2 | — |
| Amylol (**) | 638,1 | 10,3 | 634,0 |

(*) Ces nombres sont déduits de la planche qui accompagne le mémoire de Russel et Lapraik.

(**) Sous une épaisseur de 15 mètres, on constate une seconde bande vague, vers 562.

Il est à remarquer que l'opacité de la bande des alcools est inégale : elle est très faible pour le méthanol, puis, toutes choses restant égales d'ailleurs, elle est plus faible pour les termes de rang impair ($\text{C}_3\text{H}_7.\text{OH}$; $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{OH}$) que pour les termes de rang pair ($\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$; $\text{C}_4\text{H}_9.\text{OH}$). Il est très curieux de constater toutefois que le propanol 2, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{OH}]$, se comporte comme s'il était de rang pair.

Acides.

| | Milieu de la bande. | Largeur de la bande. | R et L. |
|--------------------------|---------------------|----------------------|---------|
| Acide formique | Pas de bande. | — | — |
| — acétique | 614,7 | 3,4 | 613,0 |
| — butyrique | 635,3 | 9,8 | — |

Éthers.

| | Première bande. | | Seconde bande. | | R. et L. |
|-------------------------------|-----------------|----------|------------------------|----------|----------|
| | Milieu. | Largeur. | Milieu. | Largeur. | |
| Éther éthylique | 633,8 | 6,6 | — | — | 630 |
| — éthylamylique. | 636,1 | 14,4 | (2 bandes juxtaposées) | — | — |
| Formiate d'éthyle. | 632,0 | 8,6 | — | — | — |
| Acétate de méthyle | 624,7 | 21,2 | (2 bandes juxtaposées) | — | — |
| — d'éthyle | 632,0 | 6,6 | 615,4 | 3,6 | — |
| — d'amyle | 636,9 | 9,0 | 615,0 | 4,0 | — |
| Butyrate d'éthyle. | 635,3 | 9,8 | (2 bandes juxtaposées) | — | — |
| Benzoate d'éthyle. | 633,8 | 5,9 | 605,6 | 14,2 | — |
| Bromure d'éthyle. | 633,0 | 6,5 | 628,2 | 11,0 | — |
| Iodure d'éthyle | 624,0 | 8,0 | — | — | 625 |
| Chlorure d'amyle. | 636,9 | 9,8 | 630,4 | 3,3 | — |
| Bromure d'amyle. | 636,9 | 9,8 | 625,7 | 6,0 | — |
| Iodure d'amyle | — | — | — | — | 632 |
| Chlorure d'éthylène | 622,7 | 8,0 | 542,3 | 2,0 | — |
| Bromure d'éthylène | 620,6 | 8,3 | 542,3 | 2,0 | — |
| Chlorure de benzyle. | 606,9 | 12,2 | 562,5 | 4,0 | — |
| Chloroforme | 626,7 | 1,0 | 613,3 | 8,4 | 615 |

Hydrocarbures.

| | Première bande. | | Seconde bande. | | R. et L. |
|---------------------------------------|-----------------|----------|----------------|----------|----------|
| | Milieu. | Largeur. | Milieu. | Largeur. | |
| Ligroïne (35°-45°) | 648,6 | 4,0 | 636,1 | 8,2 | — |
| — (40°-70°) | 648,6 | 4,0 | 636,1 | 8,2 | — |
| — (40°-110°) | 655,0 | 2,0 | 644,0 | 4,8 | — |
| — (70°-85°) | 650,0 | 4,0 | 637,0 | 6,5 | — |
| Pétrole (120°-270°) | 646,7 | 22,7 | — | — | — |
| Amylène | 632,0 | 8,0 | — | — | 632 |
| Benzène | 606,5 | 9,0 | 563,0 | 6,0 | 610, 533 |
| Toluène (*) | 613,0 | 14,6 | 563,0 | 6,0 | 612 |
| Xylène. | 636,9 | 9,8 | 611,0 | 10,1 | 612, 636 |
| Cumène | 637,7 | 11,4 | 12,4 | 10,3 | — |
| Carvène | Spectre vague. | | | | — |
| Essence de térébenthine (**). | 626,1 | 8,6 | 636,1 | 14,4 | 610, 636 |

Autres corps.

| | Première bande. | | Seconde bande. | |
|----------------------------|---|----------|----------------|----------|
| | Milieu. | Largeur. | Milieu. | Largeur. |
| Acétone | 632,0 | 6,5 | 619,6 | 6,3 |
| Benzaldéhyde. | 606,9 | 12,2 | 511,0 | 3,0 |
| Nitrobenzène | 603,2 | 5,6 | 589,7 | 11,4 |
| Nitrotoluène | 606,2 | 3,5 | 591,2 | 16,5 |
| Nitronaphtaline | En solution dans l'alcool. — Spectre vague. | | | |
| Binitronaphtaline. | Id. | | Id. | |

Les conclusions à tirer de ces résultats me paraissent être les suivantes.

La position des bandes d'absorption ne dépend pas, d'une manière essentielle, du poids moléculaire des corps. En effet, des substances de même poids moléculaire fournissent des bandes différentes. Par exemple, l'acide acétique et les deux propanols ont pour poids moléculaire 60, tandis qu'ils donnent les bandes 614,7; 654,5 et 656,7;

(*) Le toluène a une troisième bande faible, à 602,7.

(**) L'essence de térébenthine a une troisième bande à 615,8.

l'acétate d'éthyle, l'amylole et l'acide butyrique ont tous trois pour poids moléculaire 88, et cependant on constate pour le premier corps deux bandes (613,4 et 632,0) lorsque les derniers n'en ont qu'une (638,1 et 655,5), etc.

Il est visible aussi que le *poids spécifique* et le *volume moléculaire* sont sans influence immédiate sur la position des bandes. Celle-ci paraît en relation directe avec les *groupes hydrocarbonés* entrant dans la composition des molécules et en relation indirecte avec les groupes complémentaires.

Dans la série des alcools, chaque groupe alkyle donne une bande spéciale dont la position dépend, sans doute, de sa structure, mais qu'il n'est pas possible de mettre en relation avec le poids moléculaire, comme Russel et Lapraik l'ont fait dans leur mémoire. Les bandes ne s'approchent pas régulièrement de l'extrémité rouge du spectre à mesure que le *groupe alkyle* grandit. Cette conclusion se dégage même des observations de Russel et Lapraik que j'ai reproduites plus haut. Dans la série des acides, le déplacement de la bande vers le rouge paraît suivre l'augmentation du poids moléculaire, mais le nombre des corps examinés est trop faible pour conclure avec certitude.

Si la position des bandes est *spéciale* aux groupes alkyles, il est important de s'assurer si elle se conserve dans les corps qui renferment des alkyles identiques.

On aura à comparer d'abord des corps différents, mais dans lesquels la *liaison* de l'alkyle est dans les mêmes conditions chimiques; ensuite on comparera des corps dans lesquels cette *liaison* est *hétérologue*.

Poursuivons d'abord la bande du groupe *éthyle* à travers ses combinaisons oxygénées.

Dans l'éthanol $C_2H_5.OH$, la bande est à 633,7, et dans l'éther éthylique $C_2H_5.O.C_2H_5$, nous la trouvons à 633,8 avec la même largeur; la position est donc identique. Dans le formiate d'éthyle, elle est à 632; dans l'acétate d'éthyle, on voit deux bandes, l'une à 632 et l'autre à 613,4; or l'acide acétique a donné une bande à 614,7; il est donc permis de regarder la première bande comme causée par C_2H_5 et la seconde par le radical acétyle $CH_3.CO$. Dans le butyrate d'éthyle, il n'y a qu'une bande (635,3), mais sa largeur est 9,8, comme dans l'acide butyrique lui-même. Ici la bande de

C_2H_3 est couverte par celle du radical butyryle $C_3H_7.CO$. Dans le benzoate d'éthyle, ce recouvrement n'a plus lieu: il y a deux bandes distinctes, l'une à 633,8 et l'autre à 605,6, qui est sans doute celle du radical benzoyle ($C_6H_5.CO$), car on trouve dans le benzène une bande dans la position 606,5.

On voit donc que si une molécule organique est formée de fragments distincts, caractérisés par une bande spéciale, elle fournit un spectre dans lequel s'inscrit chacun de ces fragments.

Voyons si le fait persiste dans d'autres groupes. L'amylole a une bande à 638,1; or, celle de l'éthanol étant à 633,7, le groupe amyle C_5H_{11} et le groupe C_2H_3 réunis devront donner deux bandes dont le milieu sera à

$$\frac{638,1 + 633,7}{2} = 635,9;$$

or on trouve, pour l'éther éthylamylique $C_2H_5-O-C_5H_{11}$, la bande dans la position 636,1, ce qui peut être regardé comme suffisant.

L'acétate d'amyle donne deux bandes: 636,9 et 613,0. La première est, malgré son léger déplacement (voir plus loin), celle de l'amyle, et dans la seconde on retrouve celle de l'acétyle.

Dans la comparaison des bandes de l'alcool méthylique et de l'acétate de méthyle, les résultats paraissent moins évidents, par suite de l'incertitude qui règne sur les limites de la bande du méthyle; nous avons vu que celle-ci se présente comme une ombre dans le spectre; néanmoins il est très remarquable que la somme des largeurs des bandes du méthyle et de l'acétyle est à peu près égale à la largeur de la bande de l'acétate de méthyle: $18,2 + 3,4 = 21,6$, au lieu de 21,2.

Passons à présent au cas où la *liaison* des alkyles a lieu avec des atomes hétérologues.

Dans le bromure d'éthyle, nous retrouvons la bande à 633,0 au lieu de 633,7 que donnait l'éthanol; mais dans l'iodure d'éthyle, il y a un déplacement certain de la bande, car elle est à 624, c'est-à-dire bien en dehors des limites des erreurs d'observation. Pour le chlorure et le bromure d'amyle, on obtient la même position 636,9, qui est très voisine de 638,1 trouvée pour l'alcool et qui se confond avec 636,9 correspondant à l'acétate d'amyle. J'ajouterai que Russel et Lapraik ont trouvé 632 pour l'iodure d'amyle. Le chlorure et le

bromure d'éthylène ont fourni respectivement 622,7 et 620,6. On remarquera que les déplacements des bandes dans ces combinaisons hétérologues suivent un ordre régulier : les bandes s'écartent plus du rouge du spectre quand le chlore est remplacé par l'iode. Or la position des bandes n'étant pas en relation directe avec le poids moléculaire ni avec la densité des corps, il ne reste qu'à supposer qu'elle varie avec l'affinité chimique, c'est-à-dire avec l'intensité de la tension que provoque dans la molécule la liaison du carbone avec Cl, Br ou I.

Si cette conclusion est vraie, on reconnaîtra qu'un faible déplacement des bandes devra nécessairement avoir lieu aussi quand un alkyle déterminé entre dans la composition de corps différents à liaisons de même nature chimique. C'est peut-être à cette circonstance que l'on doit attribuer les petites différences relevées dans la comparaison des alcools et des acides avec les éthers.

Hydrocarbures.

Ces corps ont donné aussi des spectres à bandes. Si l'on fait état des considérations émises plus haut au sujet de la cause de la présence ou de l'absence de bandes dans le spectre, on regardera les hydrocarbures comme n'étant pas formés de molécules homogènes dans lesquelles les tensions seraient équilibrées. Malgré l'identité matérielle des atomes d'hydrogène, on doit concevoir qu'un certain nombre d'entre eux ne forment pas aussi intimement groupe avec les chaînons carbonés. Ainsi on remarquera que l'amylène a une bande unique à 632, tandis que les hydrocarbures cycliques (benzène, toluène, etc.) en ont deux ou trois. On peut se demander si ce fait n'est pas en relation avec la facilité de formation des produits de bi- et de trisubstitution dans ces corps.

Si nous comparons la position des bandes dans les hydrocarbures cycliques, nous pourrions faire quelques remarques curieuses.

Le benzène a une bande à 606,5 et une autre à 563; la première correspond sans doute à la seconde bande du benzoate d'éthyle, qui a été trouvée à 605,6; elle est peut-être propre au groupe C_6H_5 .

Le toluène, le xylène, le cumène ont leur première bande (celle qui est la plus rapprochée de l'extrémité rouge du spectre) respectivement à 613, 636,9 et 637,7, c'est-à-dire de plus en plus vers le

rouge et de plus en plus vers la position de la bande du groupe méthyle qui a été trouvée à 639,5 dans l'alcool méthylique. Or ces trois hydrocarbures ont aussi, respectivement, 1, 2 ou 3 groupes CH_3 dans la molécule; on est donc porté à conclure que ce groupe fait sentir son influence d'autant plus qu'il entre un nombre beaucoup plus grand de fois dans la composition de l'hydrocarbure. En outre, dans chaque cas, la position paraît influencée par la tendance du groupe C_6 à absorber les rayons 606. Ce qui tend à donner un appui à cette manière de voir, c'est que le benzène et le toluène ont une bande commune à 563, c'est-à-dire assez loin de la sphère d'influence d'un groupe méthyle. S'il y a deux ou trois groupes méthyle (xylène et cumène), la bande commune apparaît à 611,0 et à 612,4, c'est-à-dire toujours davantage vers l'extrémité rouge.

L'essence de térébenthine, qui est en majeure partie formée de pinène $CH_5.C_6H_6.C_5H_7$, donne une bande à 636,1, voisine donc de celle du méthyle, et une autre à 646,1, qui n'est pas éloignée de la première bande de la ligroïne (648,6). On ne perdra pas de vue que le pinène est un hydrocarbure plus saturé que les dérivés proprement dits du benzène.

Je ne ferai pas ressortir les remarques que suggèrent les ligroïnes de divers points d'ébullition comparativement avec le pétrole, parce que tous ces corps sont des mélanges non définis.

Autres corps.

La benzaldéhyde donne une première bande à 606,9; elle correspond sans doute à la bande 606,5 du benzène; puis une autre bande particulière à 511.

Le nitrobenzène et le nitrotoluène donnent lieu à des observations analogues à celles qui se rapportent au benzène et au toluène; les bandes se rapprochent plus de l'extrémité rouge du spectre quand la molécule renferme le groupe CH_3 . Il est curieux de constater que le groupe NO_2 ne donne pas, dans ces dérivés nitrés, cette multitude de bandes que l'on observe à l'aide du peroxyde d'azote libre (j'en ai compté au moins 53).

Quant à l'acétone, elle donne une première bande (632) qui se rapproche de celle de l'alcool isopropylique (634,5), et une autre bande particulière, à 619,6.

CONCLUSIONS.

Malgré les lacunes que ces observations présentent encore, on peut, je crois, résumer comme il suit les résultats auxquels elles ont conduit.

Les corps organiques passant pour incolores ne donnent pas de spectres à bandes d'absorption quand leur molécule est formée de chaînons carbonés autour desquels des atomes ou des groupes hétérologues sont distribués d'une manière sensiblement égale ou symétrique.

Lorsque, au contraire, ces atomes ou ces groupes sont concentrés ou réunis à l'une des extrémités de la chaîne carbonée, les corps donnent des spectres à bandes. Le nombre de ces bandes paraît en relation étroite avec le nombre des groupes hydrocarbonés que l'on doit distinguer dans la molécule : ainsi, par exemple, un éther composé donnera deux bandes dont l'une correspondra au radical acide et l'autre au radical alcoolique, alors que l'acide et l'alcool isolés ne fournissaient chacun qu'une seule bande. La position de ces bandes paraît spéciale à chaque groupe et elle se conserve, le plus souvent, pour chacun d'eux, quel que soit l'étage chimique du groupe avec lequel celui-ci est associé. Elle est donc caractéristique, au moins pour les substances dans lesquelles les liaisons ne dépassent pas un certain degré de complication.

Si deux groupes se trouvent unis assez intimement pour que l'influence de l'un retentisse sur l'autre, les bandes propres à chaque groupe pris isolément sont déplacées (cas des dérivés méthylés du benzène); elles tendent même à se confondre en une bande résultante. Les corps compliqués formés d'un grand nombre de groupes fortement unis les uns aux autres, pourront donc donner des spectres plus simples; ils se rapprochent, à cet égard, des corps dont la structure est homogène.

On observe encore un déplacement des bandes d'absorption dans les séries hétérologues, suivant les variations de l'affinité des groupes hydrocarbonés pour les groupes hétérologues, alors même que ces derniers ne sont pas de nature à produire une absorption d'ondes lumineuses de longueur déterminée.

En somme, ces observations viennent à l'appui de la théorie chimique des corps organiques telle qu'elle s'est développée à la suite des idées que Kekulé a introduites dans la science : un corps organique n'est pas un tout homogène, mais il est assimilable à un organisme formé de parties diverses concourant à imprimer à l'ensemble le caractère de l'individualité. L'analyse spectrale permet de découvrir ces parties, mais seulement dans les matières dont la constitution répond à des conditions de simplicité statique et dynamique telles que la réalisent le plus souvent les matières dites *incolores*.
