
Extrait des *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*
(Classe des sciences), n° 5 (mai), 1905.

Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes (*).

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 molécules d'air ont été trouvées si petites que 1 centimètre cube d'air pourrait en renfermer, dans les conditions normales de température et de pression, environ 1,5 pentillions ou $1,5 \times 10^{18}$.

Notre savant confrère De Heen 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 de 1 milligramme de *sel marin*.

D'après Berthelot, l'odorat percevrait encore la présence d'un cent-milliardième de gramme d'*iodoforme* et un

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 3, pp. 201-211, 1905.

(**) *Société scientifique de Bruxelles*, 1880.

cent mille-milliardième de *musc.* Cette divisibilité extraordinaire de la matière témoigne nécessairement de la petitesse des molécules.

J. Annaheim (*) s'est même basé sur cette divisibilité pour calculer une limite supérieure du poids absolu 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^{sr}000 007 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 centimètre cube), surtout si l'on agit par comparaison avec des gouttes d'eau pure. Il en résulte que l'œil constate encore la présence de 0^{sr}000 000 02 de fuchsine. Or, si l'on admet au moins la présence d'une seule molécule de fuchsine dans une goutte du liquide, il en résulte que le poids absolu de l'atome d'hydrogène ne peut dépasser le quotient du poids des deux cent-millionièmes de gramme de fuchsine par le poids moléculaire de la fuchsine.

Or



donc :

$$\frac{0,000\ 000\ 02}{337,5} = 0^{\text{sr}}000\ 000\ 000\ 059.$$

Les observations que je désire faire connaître par ces lignes conduisent à un résultat qui s'écarte beaucoup de ce dernier; elles prouvent que le poids des atomes est, sans doute, considérablement plus petit, et cependant il

(*) *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, t. IX, p. 4454, 1876.

ne s'agira encore ici que de l'indication d'une *limite supérieure*.

* * *

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

Je suis parvenu, par divers procédés, à préparer de l'eau optiquement vide (*). 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 (**) et dans certains verres colorés, en particulier dans le verre coloré à l'or (verre rubis) (***). J'ai

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 3, p. 174, 1899.

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 4, p. 300, 1899.

(***) *Ibid.*, n° 12, p. 4014, 1900.

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 d'autres expérimentateurs, bien que les travaux de ceux-ci soient postérieurs aux miens et qu'ils 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 (*) ». Il est regrettable que les 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 étrangère au monde scientifique.

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, à cet égard, des *solutions colloïdales* chez lesquelles la luminescence atteint son maximum.

J'avais cru devoir conclure, alors, à une distinction

(*) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, 3^e série, t. IX, p. 160.

catégorique entre les solutions véritables et les solutions colloïdales, les premières seules me paraissant douées d'une complète transparence. Lobry de Bruyn a repris et étendu mes expériences (*) 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 pseudo-solutions. » 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, il a jugé de nouveaux faits nécessaires avant de se prononcer.

* * *

Si l'observation que j'apporte aujourd'hui n'est pas 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.

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 du corps dissous, ainsi que l'admet Lobry de Bruyn.

(*) *Loc. cit.*, p. 155, 1904.

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 nécessairement 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^{gr}0023 de fluorescéine ont été dissous dans 250 centimètres cubes d'eau optiquement vide. On a donc, de cette façon, une solution renfermant 0^{gr}00001 par centimètre cube ($0.0023 : 250 = 0.00001$). Elle montrait une belle fluorescence à la lumière du jour. En prélevant 10 centimètres cubes de cette solution et les étendant d'eau optiquement vide jusque 100 centimètres cubes, on réalise, évidemment, une solution renfermant 0^{gr}000 001 par centimètre cube. En continuant d'après la même règle, on a, à la troisième dilution, 0^{gr}000 000 01 de fluorescéine par centimètre cube, c'est-

à-dire un cent-millionième. Pour cette dilution, la fluorescence a disparu pour l'œil 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 centimètres de diamètre et un jeu de lentilles de 40 centimètres 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 dixième dilution est 0^{gr}000 000 000 000 001, ou un millième de trillionième de gramme.

Ce fait nous montre que l'agent le plus puissant que nous possédons pour déceler de minimes quantités de matières fluorescentes est la *lumière*. Il laisse loin derrière lui 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 fluorescéine 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 aurait 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 d'Annaheim, cité plus haut.

On peut affirmer que, dans la région du sommet du cône lumineux, on distingue encore certainement la fluorescence sur 1 millimètre carré de surface. Si nous isolons donc là, par la pensée, un petit cube de 1 millimètre de côté, nous pourrions dire que, puisqu'il montre de la fluorescence, c'est qu'il renferme au moins une molécule de fluorescéine ($C_{20}H_{10}O_5K_2 = 408$) et que le poids de cette quantité de fluorescéine sera la millième partie de la quantité contenue dans 1 centimètre cube de solution, c'est-à-dire

$$0^{\text{er}}000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001;$$

or, la molécule de fluorescéine étant quatre cent huit fois plus lourde qu'un atome d'hydrogène, on aura, pour le poids de celui-ci,

$$0^{\text{er}}000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 0025, \text{ ou } 2^{\text{er}}5 \times 10^{-21},$$

soit donc un poids *vingt milliards de fois plus petit* que celui qui a été déduit du pouvoir colorant de la fuchsine par Annaheim, poids qui est 5×10^{-11} (voir plus haut); en effet

$$\frac{5 \times 10^{-11}}{2,5 \times 10^{-21}} = \frac{5}{2,5 \times 10^{-10}} = 20\ 000\ 000\ 000.$$

Si l'on tient compte de ce que le résultat donné par la fluorescéine 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 que 1 centimètre cube d'un gaz quelconque renferme, à 0° et sous 1 centimètre de pression, environ $1,3 \times 10^{18}$ molécules (*). Or, 1 centimètre cube d'hydrogène pesant 0^{er}0000899 dans les mêmes conditions, le poids d'une molécule sera

$$\frac{0,0000899}{1,3 \times 10^{18}} = 6^{\text{er}}9 \times 10^{-25}.$$

Et comme la molécule d'hydrogène est formée de deux atomes, on a, pour le poids absolu de H,

$$3^{\text{er}}45 \times 10^{-25}.$$

Ainsi que cela devrait être, cette valeur est plus petite que celle que nous venons 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 notre calcul, nous avons considéré 1 millimètre cube de la solution. On objectera peut-être que si nous avons considéré une plus petite partie, nous eussions trouvé finalement 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 déter-

(*) Voir TRAUBE, *Phys. Chemie*, p. 98, 1904.

miner 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 leur place, 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 rattachent 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 intense de lumière révèle la présence de traces de matières fluorescentes dissoutes dans un liquide optiquement vide, 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.

Institut de chimie générale. Liège, le 25 avril 1905.

