

SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION
DE
QUELQUES CORPS ORGANIQUES INCOLORES
ET SES
RELATIONS AVEC LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE

PAR

W. SPRING

Professeur à l'Université de Liège.

A la suite des recherches que j'ai reprises dernièrement sur la couleur de l'eau¹, j'ai cru intéressant de vérifier si d'autres substances passant aussi pour incolores, ne manifestent pas, comme l'eau, 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'amyle². Néanmoins, ces quelques matières ont permis de faire une constatation assez cu-

¹ *Archives des Sciences phys. et nat.* 4^{me} série, t. I, p. 201, 1896.

² *Idem.* t. II, p. 105.

rieuse, paraissant démontrer une relation réelle entre la couleur et la structure moléculaire des corps composés. Ainsi, tous les corps dont la molécule est caractérisée par la présence du groupe oxydryle (OH), c'est-à-dire 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 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 m'ont permis d'observer.

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 plutôt 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'états* ayant conservé, chacun, une certaine autonomie tout en contribuant à donner à leur ensemble un caractère d'individualité.

L'analyse spectrale de la lumière qui a passé par des corps ayant des groupes atomiques identiques, par exemple, de l'alcool éthylique, de l'éther éthylique et de l'acétate d'éthyle (qui tous trois dérivent de C_2H_5), a dévoilé 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 ca-

pitale des fonctions chimiques des corps aussi bien que de leur composition.

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 déterminerait, s'il était 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, 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 des groupes A et 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 une bande d'absorption apparaîtrait à la même place dans le spectre. 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 déterminé, on en pourrait conclure que les groupes B, B', B'', possèdent ou bien une absorption propre qui se composerait avec celle du groupe A; ou bien qu'ils modifient, d'une façon plus ou moins profonde, la nature optique de A par suite de la tension qu'ils

exercer 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 non 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 définis d'atomes 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 exclut les matières dont le pouvoir absorbant s'exerce seulement sur les extrémités du spectre, car les difficultés que l'on rencontre dans la préparation des corps à un degré de pureté tel que leur *transparence générale* soit comparable, 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 qui ne donnent pas de bande d'absorption sont inutilisables, il en est de même de celles qui en fournissent un nombre trop grand, ou qui, comme les matières colorées proprement dites, en donnent de trop larges. Dans ces cas les bandes ont une

origine si compliquée que l'on ne pourrait éviter des mécomptes si l'on essayait de débrouiller le phénomène 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 l'ai été, en état de disposer de matériaux variés pour leurs expériences.

Etat de la question

Dans mes recherches sur la couleur des alcools et d'autres corps organiques¹ j'avais eu, pour objet principal de constater seulement les phénomènes d'absorption tels que l'œil les perçoit: c'est-à-dire la présence ou l'absence d'une *couleur*. J'opérais sur des épaisseurs de liquide de 26^m et je me trouvais dans un domaine pour ainsi dire, non encore exploré. Il en est autrement à présent. L'analyse spectrale ne réussit pas avec une grande épaisseur de matière, 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 régnerait ne pourrait se distinguer dans

¹ *Loco citato*.

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 des conditions qui ont été réalisées par plusieurs physiiciens. Il est donc utile de résumer les observations déjà recueillies, d'autant que certaines d'entre elles forment un groupe auquel il ne manque 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, dans la région visible du spectre, pourront nous servir : les observations de O. W. 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 Hartley et Huntington, ainsi que celles de J.-L. Soret, de J.-L. Soret et Rilliet étant relatives à l'absorption des rayons ultra-violet pour 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 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 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 en révéler la couleur, est J.-S. Schön¹. 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 obscures, 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 plus tard ses observations, en examinant l'alcool méthylique dans lequel il trouva deux bandes dans le rouge, puis l'alcool amylique et l'acide acétique pour lesquels il vit 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 probable que les substances de Schön n'étaient pas irréprochables. Quoiqu'il en soit, je rappellerai que Schön a déjà été frappé de la similitude des spectres des alcools, « si nous comparons, » dit-il p. 268 de son second article, « les trois alcools qui ont fait l'objet de notre examen, il est impossible de ne pas reconnaître une certaine parenté (Familienähnlichkeit) jusque dans leurs spectres. » J.-L. Soret et E. Sarasin² 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, mais les résultats de mes

¹ Pogg. Erg. VIII, p. 670 et Wiedemann Ann. (2) t. VI, p. 267, 1879.

² Comptes Rendus, t. XCVIII, p. 624, 1884.

observations confirment celles de Soret et Sarasin car j'ai trouvé aussi, 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 précédents paraissent avoir échappé, publièrent des recherches semblables sur un certain nombre de corps organiques et inorganiques¹. 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 de l'alcool était plus élevé. Les iodures d'éthyle et d'amyle ont fourni un spectre semblable à celui des alcools qui leur correspondent; de même l'azotate et l'acétate d'amyle ainsi que 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 acétique, puis le benzène, le toluène, le xylène, le phénol, la naphthaline, le mono et le bichlorbenzène, l'ammoniaque et quelques amines, l'aniline, la toluidine et l'acide azotique. Chacune de ces substances a donné un spectre traversé par une ou deux bandes; les dérivés de l'azote, toutefois, en accusent 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

¹ *Journal of the chem. Society*, t. XXXIX, p. 168-173. 1881.

suffisamment connues. Le travail de Russel et Lapraik ouvre néanmoins une perspective intéressante; il est dans l'intérêt de la science de la parcourir aussi loin que possible. C'est, je le répète, à titre de complément que je désire faire connaître, à présent, mes propres observations.

Description des expériences.

L'analyse spectrale des liquides employés a été faite au moyen d'un spectroscope à *vision directe*, de grand modèle, construit par F. Schmidt et Hænsch, 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 gaché avec une solution de gomme arabique. Ce lut est absolument résistant aux hydrocarbures, alcools, éthers, etc.

La source lumineuse était une lampe à incandescence; 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 aussi bien qu'avec leur épaisseur, il était nécessaire, tout d'abord, d'assurer la comparaison des spectres en recevant dans le spectroscope, 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 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 mètres. Lorsque je ne disposais pas d'une quantité de matière suffisante pour remplir un tube d'une si grande longueur, j'abandonnais l'alcool méthylique comme élément de comparaison et je rapportais les spectres à celui de l'alcool amylique. Une exception a été faite, cependant, pour l'eau qui a été examinée aussi dans un tube de 4 mètres et non dans un tube de 1,80 comme l'eût voulu son volume moléculaire; en outre, les solutions dans l'eau ont été examinées aussi dans des tubes de longueur quelconque. Schön, Russel et Lapraik ont opéré sur des épaisseurs de liquides non en relation avec le 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 entre elles, ainsi que certains écarts de mes propres observations.

L'analyse spectrale a porté sur les substances suivantes:

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 1. Eau. | 15. Acétate d'isobutyle. |
| 2. Alcool méthylique. | 16. » d'amyle. |
| 3. » éthylique. | 17. Benzoate d'éthyle. |
| 4. » propylique. | 18. Acétone. |
| 5. » isopropylique. | 19. Aldéhyde benzoïque. |
| 6. » isobutylique. | 20. Acide formique. |
| 7. » amylique. | 21. » acétique. |
| 8. Glycérine. | 22. » butyrique. |
| 9. Saccharose (solution). | 23. Bromure d'éthyle. |
| 10. Ether éthylique. | 24. Iodure d'éthyle. |
| 11. » éthylamylique. | 25. Chlorure d'éthylène. |
| 12. Formiate d'éthyle. | 26. Bromure d'éthylène. |
| 13. Acétate de méthyle. | 27. Chlorure d'amyle. |
| 14. » d'éthyle. | 28. Bromure d'amyle. |

- | | |
|---------------------------------|--|
| 29. Chloroforme. | 41. Ligroïne (ébull. 70-85). |
| 30. Tétrachlorure de carbone. | 42. Pétrole rectifié (ébull. 120-270). |
| 31. Chlorure de benzyle. | 43. Amylène. |
| 32. Sulfure de carbone. | 44. Benzène. |
| 33. Nitrobenzol. | 45. Toluène. |
| 34. Nitrotoluol (ortho). | 46. Xylène. |
| 35. Trinitrophénol. | 47. Cumène. |
| 36. Nitronaphtaline (solution). | 48. Essence de térébenthine. |
| 37. Binitronaphtaline (id.). | 49. Acide oxalique (solution). |
| 38. Ligroïne (ébull. 40 à 100). | 50. » malique (id.). |
| 39. » (ébull. 35-40). | 51. » tartrique (id.). |
| 40. » (ébull. 40-70). | |

Ces substances sont les seules que j'ai pu me procurer, jusqu'à présent, 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 la distillation dans un appareil entièrement en platine. Chacune a été examinée *aussitôt après la purification*; le temps modifie, en effet, le pouvoir absorbant avec une grande rapidité. Tel alcool qui est bleuâtre, par exemple, 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 spectroscope, puis elle a été exprimée en longueurs d'ondes λ à la manière ordinaire. Comme repères, il a été fait usage des raies du K, Li, Na, Tl, Sr et In.

Expériences de contrôle.

Pour s'assurer si les divers spectres obtenus sont véritablement comparables entre eux et si la cause de leur

dissemblance 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.

Etat moléculaire. Au regard de ce facteur, J.-S. Konic¹ dit que le spectre de la vapeur de benzène diffère de celui du liquide; il lui manquerait une bande. Je ferai remarquer 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 que si elle passe par une épaisseur de vapeur 257 fois aussi grande que l'épaisseur du liquide.

La comparaison des vapeurs avec leurs liquides étant incommode, si non 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 d'eau pure un tube de 3 mètres, puis un autre tube de 3 mètres d'alcool éthylique. Les deux tubes étant placés dans le prolongement l'un de l'autre, on voit, dans le spectroscope, 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 dissous dans l'alcool amylique, puis à l'aide d'eau et de glycérine, chaque fois

¹ *Beiblätter*, IX, p. 669.

avec le même résultat. Je rappellerai d'ailleurs que dans mon travail sur la transparence des solutions des sels incolores¹, 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 Bostwick² 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 pour 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 réagir chimiquement; mais alors, ce n'est pas l'état moléculaire seul qui entre en jeu. Un travail plus récent de O. Knoblauch³ 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 trouvèrent⁴ que le spectre de la chlorophylle se modifie par la chaleur comme par l'action des acides. Il était donc utile de s'assurer si cet effet de la température se produit aussi avec des substances moins compliquées. A cet effet, j'ai 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 auge que l'on remplissait alternativement de glace et d'eau chaude. Il

¹ *Archives des sc. phys. et nat.*, 4^e série, t. II, p. 5.

² *Jahresbericht für reine Chemie*, 1889, p. 320.

³ *Wiedemann's Annalen*, t. XLIII, p. 738-783, 1891.

⁴ *Journal of the chem. Society*, t. XLI, p. 334-339.

ne s'est manifesté aucune différence dans les spectres, pour ces écarts de température. Ce résultat qui est conforme, au fond, à celui du paragraphe 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 51 corps mentionnés plus haut a confirmé entièrement mes observations antérieures au sujet de la *couleur* des matières organiques ¹. Les corps sont de couleur *jaune* plus ou moins foncée, selon l'épaisseur de la couche liquide, si leur molécule ne renferme aucun groupe oxhydryle (OH). Lorsque cette condition n'est pas remplie, les corps sont bleus, bleus verts, verts ou verts jaunâtres selon la prépondérance du chaînon carboné sur le ou les groupes (OH). Ainsi, l'alcool butylique qui n'a qu'un (OH) est vert jaunâtre, 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 pure est bleue malgré les deux chaînons C₆ que contient sa molécule, tandis que l'alcool amylique est vert jaunâtre bien que dérivant seulement d'une chaîne C₅. Dans mon travail précédent (*loc. cit.*) j'avais examiné déjà les acétates d'éthyle et d'amylé que l'on peut envisager comme des homologues supérieurs de l'acide acétique, afin de vérifier l'altération de la couleur

¹ *Arch. des sc. phys. et nat.*, 4^e série, t. I, p. 434 et t. II, p. 105.

bleue de l'acide libre. Ces éthers se sont montrés jaunes verdâtres. Aujourd'hui, la série est complétée par 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 éthylique (C₂H₅) 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 composition 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 directement par la vue.

La *fluorescence* que certaines matières montrent sous faible épaisseur, comme c'est le cas, par exemple pour une solution étendue 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 regarde des épaisseurs suffisamment grandes. Pour constater le fait, j'ai rempli des tubes en verre, de 5 m. 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

bleue foncée 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 ; 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 donc de distinguer d'abord les corps à *spectres continus* et de s'assurer s'ils permettent de faire une remarque générale sur la 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 CS_2 et le CCl_4 sont des combinaisons *symétriques*, tandis que HCCl_3 et CH_3OH ne le sont pas ; l'acide formique $\text{H.CO}_2\text{H}$ ne l'est pas non plus, mais peut-être le groupe

carboxyle CO_2H est-il doué d'une transparence telle que sur une épaisseur de $3^{\text{m}},75$ (équivalente à 4 m. 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 NO_2 sont en position symétrique (1, 3, 5) autour du noyau C_6 .

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 incolores et des combinaisons cycliques colorées. « Wir sehen z. B., dit Nietzki, in den nach den Chinon-
« typus constituirten Körpern zwei secundär gebundene
« Kohlenstoffatome neben vier tertiären. Auch wo vier
« secundäre Kohlenstoffatome vorhanden sind, wie z. B.
« in der Rhodizonsäure $\text{C}_6(\text{OH})_2\text{O}_4$ bleibt die Färbung
« bestehen. Werden aber alle sechs Kohlenstoffatome des
« Benzols in secundäre übergeführt, wie dies beim Trichi-
« noyl oder Perchinon : C_6O_6 der Fall ist, so verschwindet
« die Färbung völlig². » 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.

Il est sans doute permis d'étendre cette remarque aux corps aliphatiques : CCl_4 , CS_2 , $(\text{CO}_2\text{H})_2$ etc. : ceux-ci pré-

¹ Même pour une épaisseur double du liquide, le spectre reste continu.

² *Chemie der organischen Farbstoffe*, 1894, p. 10.

senteraient 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 compris entre $\lambda = 600$ et $\lambda = 650$) sont alors facilement éteints.

Spectres à bandes. D'après ce qui vient d'être dit, nous ne rencontrerons, à présent, 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, mixtes, composés et haloïdes) 4° hydrocarbures.

Voici d'abord les résultats des observations; je les ai fait suivre, à fin de comparaison, des résultats de Russel et Lapraick chaque fois que nous nous sommes rencontrés sur les mêmes substances; ceux-ci sont marqués par les initiales R. et L.

ALCOOLS

	Milieu de la bande	Largeur	R. et L.
Eau	601.7	7.0	605 ¹
Méthanol	639.5	18.2	632
Ethanol	633.7	6.6	638.5
Propanol 1	636.7	7.0	632.5
Propanol 2	634.5	8.2	—
Isobutanol	636.1	10.2	—
Amylol ²	638.1	10.3	634

¹ Ces nombres sont déduits de la planche qui accompagne le mémoire de Russel et Lapraick.

² Sous une épaisseur de 14 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 ($\text{CH}_3 \text{ OH}$; $\text{C}_3\text{H}_7 \text{ OH}$; $\text{C}_5\text{H}_{11} \text{ OH}$), que pour les termes de rang pair ($\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ OH}$; $\text{C}_4\text{H}_7 \text{ OH}$). Il est curieux de constater, toutefois, que le propanol 2 [$(\text{CH}_3)_2 \text{ C.HOH}$] se comporte comme s'il était de rang pair.

ACIDES

	Milieu pas de bande	Largeur	R. et L.
Ac. formique	614.7	3.4	613.0
Ac. acétique	635.3	9.8	—

ETHERS

	1 ^{re} bande		2 ^{me} bande		R. et L.
	Milieu de la bande	Largeur	Milieu	Largeur	
Ether éthylique	633.8	6.6	—	—	630
Ether éthylamylique	636.1	11.4	(2 bandes juxtaposées)		—
Formiate d'éthyle	632.0	8.6	—	—	—
Acétate de méthyle	624.7	21.2	(2 bandes juxtaposées)		—
Acétate d'éthyle	632.0	6.6	615.4	3.6	—
Acétate 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	1.0	—
Chloroforme	626.7	1.0	613.3	8.4	615.0

HYDROCARBURES

	1 ^{re} bande		2 ^{me} bande		R. et L.
	Milieu	Largeur	Milieu	Largeur	
Ligroïne (éb 35°-45°)	648.6	1	636.1	8.2	—
Id. (40°-70°)	648.6	1	636.1	8.2	—
Id. (40°-110°)	655.0	2	641.0	4.8	—
Id. (70°-85°)	650.0	1	637.0	6.5	—
Pétrole (120°-270°)	646.7	22.7	—	—	—
Amylène	632.0	8	—	—	632
Benzène	606.5	9	553.0	6.0	610 et 533
Toluène ¹	613.0	14.6	563.0	6.0	612
Xylène	636.9	9.8	611.0	10.1	612 et 636
Cumène	637.7	11.4	612.4	10.3	—
Carvène	spectre vague				
Ess. de térébenthine ²	646.1	8.6	636.1	11.4	610 et 636

AUTRES CORPS

	Milieu	Largeur	Milieu	R. et L.
Acétone	632.0	6.6	619.0	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	en solution dans l'alcool — spectre vague.			

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

¹ Le toluène a une troisième bande faible à 602.7

² L'essence de térébenthine a une troisième bande à 615.8.

60, tandis qu'ils donnent les bandes 614.7 ; 634,5 et 636.7 ; l'acétate d'éthyle, l'amylol et l'acide butyrique ont, tous trois, pour poids moléculaire 88 et cependant on constate, pour le premier corps, deux bandes (615,4 et 632,0), lorsque les deux derniers n'en ont qu'une (638,1 et 635,3), 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 de corps examinés est trop faible pour permettre de 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 se trouve dans les mêmes conditions chimiques; ensuite on comparera des corps dans lesquels cette liaison est hétérologue.

Poursuivons d'abord la bande du groupe *éthyle* (C_2H_5) 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 est à 632 et l'autre à 615,4, 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, mais sa largeur est 9.8 comme dans l'acide butyrique lui-même. Ici la bande de C_2H_5 est *couverte* par celle du radical butyryle $C_3H_7.CO$. Dans le benzoate d'éthyle, au contraire, 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 $C_5H_{11}.OH$ a une bande à 638.1 ; or, celle de l'éthanol étant à 633.7, le groupe amylole C_5H_{11} et le groupe C_2H_5 , réunis, devront donner deux bandes et si, par suite de leur largeur, elles se recouvrent en partie (ce qui est le fait), le milieu de la bande large obtenue 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'amylole donne deux bandes : 636.9 et 615.0. La première est, malgré son léger déplacement (voir plus loin), celle de l'amylole et dans la seconde on reconnaît 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 : $18,2 + 3,4 = 21,6$ au 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'amylole 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'amylole. J'ajouterais que Russel et Lapraick ont trouvé 632 pour l'iodure d'amylole. 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 le brome et quand celui-ci 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 peut 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 ce 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 le 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 la position de la bande du groupe méthyle qui a été trouvée à 639.5 à l'aide de l'alcool méthylique. Or ces trois hydrocarbures ont aussi, respectivement, 1, 2 ou 3 groupes CH_3 dans leur molécule, on est donc porté à conclure que ce groupe fait sentir son influence d'autant plus qu'il entre un nombre 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 du groupe méthyle. S'il y a deux ou trois groupes méthyles (xylène et eumène) 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* ($CH_3.C_6H_6.C_3H_7$) donne une bande à 636.4 donc voisine 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 511.

Le nitrobenzène et le nitrotoluène donnent lieu à des observations analogues à celles qui se rapportent au benzène et 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 33).

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 générales.

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 spectre 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, lorsque 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 second 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 dans 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 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 corps dont la constitution répond à des conditions de simplicité statique et dynamique telles que les réalisent le plus souvent les matières dites *incolores*.