

---

NOUVELLE MÉTHODE  
PERMETTANT  
DE CARACTÉRISER LES MATIÈRES COLORANTES.

---

APPLICATION AUX INDOPHÉNOLS,

PAR MM. C. CAMICHEL ET P. BAYRAC.

---

On se propose, dans cette Communication, de montrer d'abord que les méthodes généralement adoptées pour la définition des bandes d'absorption manquent de précision et conduisent souvent à des résultats incertains, variables avec les conditions de l'expérience; de décrire une nouvelle méthode : celle des maxima et minima de transparence, qui permet de caractériser les spectres d'absorption et d'étudier leurs changements sous l'influence de causes diverses, et d'indiquer ensuite l'application de cette méthode à l'étude des indophénols.

I.

*Couleur des corps. Dissolutions.* — On sait que les vibrations lumineuses diminuent en général d'intensité en traversant un corps.

Si l'on désigne par  $I_0$  l'intensité incidente, par  $I$  l'intensité émergente, on a, pour un milieu isotrope,

$$I = I_0 e^{-mz};$$

$e$  désigne la base des logarithmes népériens,  $z$  l'épaisseur du corps traversé,  $m$  une constante spécifique qu'on appelle *coefficient d'absorption*. Dans l'expression précédente,  $I_0$  est une certaine fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , qui dépend de la nature de la source lumineuse,  $m$  est une autre fonction de  $\lambda$  qui dépend de la nature du corps absorbant.

La couleur du corps par transmission résulte de l'impression que fait sur notre œil la somme des intensités lumineuses déduites de la formule précédente, lorsqu'on donne à  $\lambda$  toutes les valeurs possibles dans  $I_0$  et dans  $m$ .

La couleur dépend donc :

- 1° De la nature du corps;
- 2° De son épaisseur;
- 3° De la nature de la source lumineuse qui l'éclaire.

La couleur d'un corps n'est donc une *donnée physique*, ayant un sens précis, que si l'on a soin de l'accompagner des indications mentionnées.

Il faut donc adopter, dans une étude de l'absorption de la lumière, un procédé de mesure plus précis que la simple détermination de la couleur.

D'ailleurs, si l'on veut faire un grand nombre d'expériences, il est tout naturel de s'adresser aux dissolutions, l'étude des corps solides présentant de grandes difficultés : défaut d'homogénéité, dichroïsme des cristaux, absorption très considérable, comparable à celle des métaux, et qui exige l'emploi de plaques du corps extrêmement minces, difficiles à obtenir. On peut remédier à cette difficulté en intercalant le corps étudié dans de la gélatine; les matières colorantes qui se dissolvent dans l'eau colorent très facilement cette substance, mais cette méthode n'est pas applicable aux matières colorantes qui se dissolvent seulement dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone : c'est le cas des indophénols.

On est donc tout naturellement conduit à étudier les dissolutions des matières colorantes dans des liquides convenablement choisis. En variant le dissolvant, on peut trouver des conclusions générales, indépendantes de celui-ci.

Un autre élément vient alors s'ajouter aux précédents : épaisseur, nature de la source de lumière; c'est la concentration de la solution. Quand on parle de la couleur d'une solution, il ne faut pas négliger cette nouvelle donnée.

D'ailleurs, une loi vient simplifier la question : celle de Beer (proportionnalité du coefficient d'absorption à la concentration); on a

$$m = c \varphi(\lambda),$$

$c$  désignant la concentration (poids du corps dissous qui existe dans 1<sup>lit</sup> de la solution),  $\varphi(\lambda)$  étant une fonction de la longueur d'onde, variable avec le corps dissous et le dissolvant, mais ne dépendant pas de la concentration.

La loi de Beer est très générale; elle se vérifie dans des limites très étendues.

Dans nos recherches sur les matières colorantes, nous avons vérifié la loi de Beer pour les solutions aqueuses des couleurs dérivées du triphénylméthane, par exemple vert malachite, vert cristallisé, etc.; pour les solutions alcooliques, étherées, etc. des indophénols à deux azotes tertiaires et des indophénols à un azote tertiaire et à un azote primaire, pour le sang étendu d'eau, etc.

*Emploi du spectroscope.* — Le spectroscope permet de définir les bande d'absorption; ce procédé est certainement plus précis que la détermination directe de la couleur par transmission, mais il n'est pas à l'abri de toute critique.

On adopte généralement la méthode suivante : on éclaire un spectroscope avec une source lumineuse et, devant la fente de l'appareil, on dispose la matière absorbante. Le spectre d'absorption est repéré par rapport à un micromètre oculaire; on détermine les points où la bande *commence* et *fini*, les *extrémités* apparentes de la bande, et l'on définit le milieu de la bande comme la moyenne entre les divisions du micromètre correspondant à ses deux extrémités.

Il est facile de montrer que cette façon de procéder manque de précision et que le milieu de la bande ainsi défini n'est pas davantage une donnée physique que la coloration, à moins qu'on n'indique exactement toutes les conditions de l'expérience, et certaines sont difficiles à reproduire exactement, comme la source de lumière qui éclaire le spectroscope.

Le milieu d'une bande défini par l'observation spectroscopique directe dépend, comme la couleur, de la concentration de la dissolution, de l'épaisseur, et de la source de lumière qui éclaire l'appareil.

Il est facile de montrer le déplacement d'une bande d'absorption sous l'influence de l'épaisseur.

On prend une dissolution aqueuse de vert malachite; ce corps donne une bande d'absorption noire au milieu du spectre, bordée de deux bandes brillantes, l'une rouge, l'autre vert bleu; on place la dissolution dans une cuve en forme de prisme creux compensé par un prisme d'angle égal rempli d'eau; quand les rayons lumineux sont voisins de l'arête du prisme contenant la dissolution, l'épaisseur traversée est faible; en déplaçant le prisme transversalement par rapport aux rayons lumineux, on fait augmenter progressivement l'épaisseur de la solution traversée par la lumière, on voit la bande s'élargir du côté du vert, son milieu se déplacer d'une façon manifeste vers l'extrémité la plus réfrangible du spectre quand l'épaisseur augmente. Une augmentation de concentration produit le même effet.

Pour montrer l'influence de la source de lumière, on peut disposer l'expérience de la façon suivante :

Devant la fente du dispositif qui fournit le spectre, on place une lame de verre rouge sur l'une des moitiés de laquelle est fixé un verre vert. Dans les deux spectres contigus, on voit deux bandes rouges; celle qui provient du passage de la lumière à travers le verre rouge seul est nettement déplacée par rapport à celle qui est donnée par les radiations qui ont traversé les deux verres. Cette expérience montre que, si la source de lumière qui éclaire le spectroscope est verte, la bande rouge sera déplacée vers l'extrémité la plus réfrangible du spectre.

Il est facile d'expliquer les déplacements qu'on vient de signaler.

Soient :

A et B les extrémités apparentes d'une bande brillante,  
 $m_1$  et  $m_2$  les coefficients d'absorption correspondant aux points A et B,  
 $I_1$  et  $I_2$  les intensités de la lumière pour les radiations correspondant aux points A et B.

Après le passage de la lumière à travers le corps absorbant

$$\begin{array}{l} I_1 \text{ devient } I'_1 = I_1 e^{-m_1 z} \\ I_2 \quad \text{»} \quad I'_2 = I_2 e^{-m_2 z} \end{array} \quad m_1 < m_2,$$

les points A et B sont les extrémités de la bande si l'œil apprécie que les intensités

$$I_1 e^{-m_1 z} \text{ et } I_2 e^{-m_2 z}$$

sont équivalentes.

Si l'on augmente l'épaisseur du corps absorbant dans le rapport de 1 à  $k$ , l'intensité en A devient :

$$\frac{I_1 e^{-m_1 z}}{e^{m_1 z(k-1)}};$$

en B :

$$\frac{I_2 e^{-m_2 z}}{e^{m_2 z(k-1)}};$$

et comme  $m_1$  est supposé inférieur à  $m_2$ , l'intensité en A est plus grande qu'en B.

Sous l'influence d'une augmentation d'épaisseur, la bande brillante paraît se déplacer du côté du rouge, c'est-à-dire vers les radiations pour lesquelles le milieu est plus transparent.

Les conclusions sont inverses pour une bande noire.

Les variations de concentration produisent des effets analogues aux changements d'épaisseur.

La position de la bande dépend aussi de la source de lumière employée.

L'intensité en A est, dans le spectre :

$$I_1 e^{-m_1 z};$$

en B :

$$I_2 e^{-m_2 z},$$

quand on interpose devant la fente l'épaisseur  $z$  du corps. Si l'on place un verre vert devant la source, la radiation correspondant au point A sera plus affaiblie que la radiation correspondant au point B. La bande se déplace vers les radiations de l'extrémité la plus réfrangible du spectre.

Dans les raisonnements précédents, nous avons simplement admis que la sensation croît avec l'excitation et à peu près de la même façon pour toutes les radiations.

Les considérations précédentes expliquent les contradictions qui existent entre les résultats obtenus par divers auteurs pour fixer la position des bandes d'absorption d'un corps : exemple, sang <sup>(1)</sup>.

## II.

*Maxima et minima de transparence.* — Il suffit, pour caractériser une bande d'absorption, de déterminer dans celle-ci le point qui correspond au maximum ou au minimum de transparence. Les résultats obtenus sont alors concordants.

En voici un exemple : la dissolution de cyanine dans l'alcool donne, quelle que soit la concentration, pour la position du minimum de transparence, une longueur d'onde

$$\lambda m = 0,590 \quad (\text{Pulfrich}),$$

$$\lambda m = 0,593 \quad (\text{Lommel}).$$

On trace la courbe

$$m = f(\lambda);$$

si la loi de Beer s'applique, on a

$$f(\lambda) = c \times \varphi(\lambda),$$

et les maxima et minima de transparence sont définis par l'équation

$$\varphi'(\lambda) = 0.$$

Ils sont indépendants de la concentration.

La méthode consistant à construire entièrement la courbe  $f(\lambda) = 0$  et à rechercher ses maxima et minima serait trop longue.

Il est préférable d'employer la méthode suivante :

*Méthode employée.* — On produit en regard du spectre d'absorption un spectre de comparaison. La fente d'un spectroscopie  $f$  est divisée en deux parties, dont l'une est éclairée par un faisceau d'intensité  $I_1$  qui traverse deux nicols faisant entre eux un angle variable; l'autre moitié est éclairée par un faisceau

---

<sup>(1)</sup> D'ailleurs, les auteurs des Mémoires sur les spectres d'absorption oublient souvent d'indiquer exactement les conditions de l'expérience, en particulier la nature de la source de lumière qui éclaire le spectroscopie.

d'intensité  $I_2$  sur le trajet duquel on intercale d'abord une cuve contenant le dissolvant pur, les faces de la cuve étant perpendiculaires à la direction du faisceau  $I_2$ .

On amène les deux spectres à l'égalité; on a

$$I_1 \sin^2 \alpha = k I_2,$$

$k$  désignant une constante,  $\frac{\pi}{2} - \alpha$  désignant l'angle des deux nicols.

Les deux sources étant identiques, l'égalité aura lieu simultanément pour toutes les couleurs : l'angle  $\alpha$  est indépendant de  $\lambda$ .

On place ensuite sur le trajet du faisceau  $I_2$ , et normalement à celui-ci, la cuve contenant la dissolution étudiée, et l'on produit l'égalité, en un point du spectre correspondant à la longueur d'onde  $\lambda$ ; l'angle des deux nicols est alors  $\alpha'$ ; on a

$$I_1 \sin^2 \alpha' = k I_2 e^{-z \times c \times \varphi(\lambda)};$$

d'où

$$\frac{\sin^2 \alpha'}{\sin^2 \alpha} = e^{-z \times c \times \varphi(\lambda)}.$$

On voit que les maxima et minima de la courbe représentant  $\sin^2 \alpha'$  en fonction de  $\lambda$  sont donnés par l'équation

$$\varphi'(\lambda) = 0.$$

Il suffira donc de déterminer les maxima et les minima de la courbe  $\sin^2 \alpha'$  (en fonction de  $\lambda$ ).

Dans le plan focal de l'objectif de la lunette astronomique se trouvent deux volets qui permettent de limiter la radiation observée.

On amène l'égalité des deux spectres à l'une des extrémités apparentes de la bande, on lit la division correspondante du micromètre oculaire  $n_1$  et l'angle  $\alpha'_1$  des deux nicols; on déplace, au moyen d'une vis micrométrique, la lunette astronomique.

La différence d'éclat entre les deux plages limitées par les volets apparaît, augmente, atteint un maximum, diminue et redevient nulle pour une division  $n'_1$  du micromètre oculaire. On note ;

$$\sin^2 \alpha'_1, \quad n_1, \quad n'_1.$$

On détermine ensuite deux points plus rapprochés correspondant par conséquent à une intensité plus faible; l'angle des deux nicols devient  $\alpha'_2$  et les divisions du micromètre oculaire, correspondant à l'égalité, sont  $n_2$  et  $n'_2$ . On note :

$$\sin^2 \alpha'_2, \quad n_2, \quad n'_2, \quad \dots$$

On construit la courbe C, ayant comme abscisses  $n$  et comme ordonnées  $\sin^2 \alpha'$ .

On joint les milieux des cordes horizontales ayant comme ordonnées

$$\sin^2 \alpha'_1, \quad \sin^2 \alpha'_2, \quad \sin^2 \alpha'_3.$$

Ces points ont comme coordonnées

$$\sin^2 \alpha'_1, \quad \frac{n_1 + n'_1}{2},$$

$$\sin^2 \alpha'_2, \quad \frac{n_2 + n'_2}{2},$$

$$\dots\dots, \quad \dots\dots;$$

le lieu de ces points est une droite dans un intervalle assez étendu, on prend l'intersection de la courbe C et de cette droite. On détermine ainsi avec exactitude la position des maxima et minima de transparence.

*Appareil employé.* — C'est un spectrophotomètre analogue à celui de M. Crova; sa particularité intéressante est une grande dispersion : 4 ou 5 prismes de flint. Ce détail est très important; il est indispensable d'employer en spectrophotométrie des appareils très dispersifs, afin d'opérer sur de larges plages, de couleur bien uniforme. La précision des mesures est alors beaucoup augmentée.

Les lampes employées sont de grandes dimensions, à réservoir très plat; elles sont remplies de pétrole, un écran percé d'un trou limite la région médiane de la flamme. Quand ces lampes sont allumées depuis une demi-heure, elles sont très constantes; d'ailleurs les expériences sont croisées.

Les nicols  $N_1$  et  $N_2$  sont de grandes dimensions : l'un d'eux,  $N_2$ , tourne dans une bonnette munie d'un cercle divisé. On vérifie que les positions de l'index entraîné par le nicol  $N_2$ , correspondant à l'extinction, sont à  $90^\circ$  l'une de l'autre; on observe cette extinction au moyen d'un viseur et d'un prisme à réflexion totale  $p$  marqués en pointillé sur la figure (*fig. 1*).

La cuve  $b$  est posée sur une plate-forme à vis calantes qu'on a réglée préalablement de façon que les faces de la cuve soient perpendiculaires au rayon lumineux qui, plus tard, traverse le collimateur suivant son axe; une ligne très nette permet de replacer la cuve toujours dans la même position.

Devant la fente  $f$  se trouve le prisme à double réflexion totale de M. Crova <sup>(1)</sup>.

---

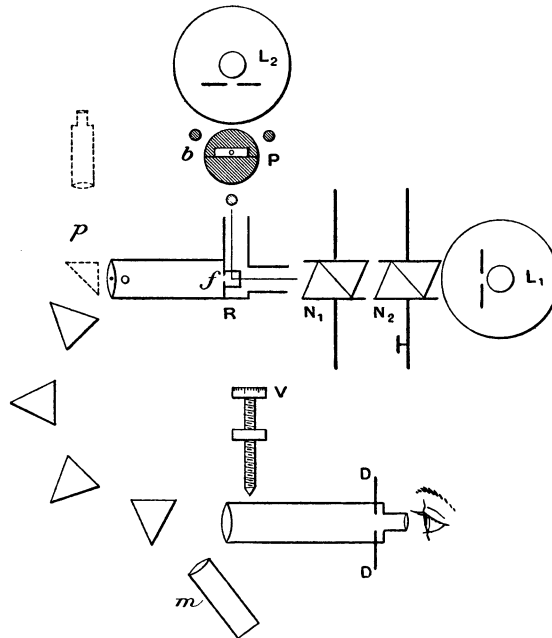
(<sup>1</sup>) Voir CROVA, *Annales de Chimie et de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. XXII, p. 540.

Avant de se servir de l'appareil complètement réglé, on vérifie que l'égalité des deux plages monochromatiques observées correspondent à des positions de l'index du nicol  $N_2$ , symétriques par rapport à celles qui correspondent à l'extinction; on obtient ce résultat en utilisant des sources lumineuses présentant une portion assez large d'intensité bien uniforme.

Cette condition est essentielle.

L'appareil tout entier est protégé contre les courants d'air par des tentures; on

Fig. 1.



opère dans une pièce complètement close et assez grande pour que l'air ne se vicie pas rapidement.

Avant chaque détermination photométrique, l'œil qui sert aux expériences est maintenu fermé; on le referme dès que l'appréciation de l'égalité ou de l'inégalité est faite, ce qui dure à peine une seconde ou deux. En prenant cette précaution, on peut faire un grand nombre d'expériences, sans se fatiguer. Le temps qui sépare deux déterminations consécutives doit être supérieur à celui qui est nécessaire pour que l'impression sur la rétine ait complètement disparu; il est bon d'attendre une minute au moins. Les graduations sont éclairées au moyen de lampes à incandescence; il est indispensable que ces lampes ne soient allumées qu'au moment de la lecture, qu'elles n'éclairant que la graduation, et n'impressionnent pas l'œil de l'observateur même à travers ses paupières closes; on les dispose à la manière des lanternes *sourdes*. Enfin, un aide est chargé de faire ces



lectures. L'œil acquiert ainsi une grande sensibilité pour l'appréciation de l'égalité de deux plages contiguës. On n'observe jamais dans ces conditions des colorations différentes des deux plages; l'égalité, une fois établie, se maintient quand on fait une nouvelle observation après un repos de l'œil. En opérant ainsi, on gagne beaucoup de temps, malgré la durée relativement longue de chaque détermination photométrique.

### III.

*Étude des indophénols.* — Les indophénols sont des corps bien définis, cristallisés. Ils contiennent, dans leur formule, les uns deux azotes tertiaires, les autres un azote tertiaire et un azote primaire.

On vérifie facilement que leurs solutions dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone ont un coefficient d'absorption proportionnel à la concentration. On peut employer, à cet effet, soit le spectrophotomètre, soit le colorimètre, par exemple celui de M. d'Arsonval; les comparaisons se font très facilement entre deux solutions ayant des concentrations différentes; l'égalité de teinte et l'égalité d'intensité s'obtiennent en même temps.

Le minimum de transparence est donc indépendant de la concentration; on peut le vérifier, d'ailleurs, par des expériences directes. Il est donc inutile de faire des dissolutions de concentration connue, qui eussent été impossibles à obtenir pour divers indophénols dont la quantité est trop faible pour permettre des pesées.

*a.* On peut rechercher d'abord l'influence du dissolvant (éther, alcool, sulfure de carbone, chloroforme) sur la position du minimum de transparence.

On trouve que la loi de Kundt ne se vérifie pas.

*b.* Une substitution en ortho dans le phénol, dont dérive l'indophénol, produit un déplacement considérable du minimum de transparence, quel que soit le dissolvant. Ce déplacement est dirigé du rouge vers le violet.

*c.* Une substitution en méta dans le phénol, dont dérive l'indophénol, produit un déplacement de transparence, toujours *beaucoup plus faible* que le précédent; ce déplacement est souvent égal à zéro. Il est dirigé tantôt vers le rouge, tantôt vers le violet.

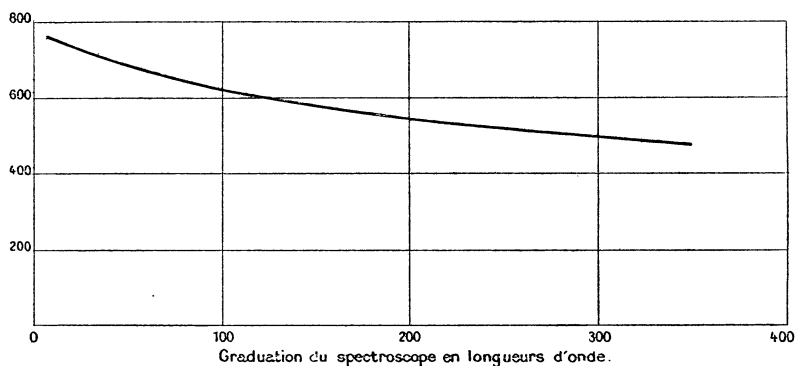
*d.* Quand un azote tertiaire est remplacé par un azote primaire, le minimum de transparence se déplace vers l'extrémité la plus réfrangible du spectre, quel que soit le dissolvant.

Les Tableaux suivants permettent de vérifier les conclusions que l'on vient d'indiquer (1).

GRADUATION DU SPECTROSCOPE EN LONGUEURS D'ONDE.

Raies.	Micromètre.	Longueur d'onde.
A.....	7	760,4
B.....	49,5	686,7
Lithium.....	60,5	670,7
C.....	72,5	656,2
D.....	{ 138 } { 139 }	588,9
Thallium.....	220	534,9
E.....	235	526,9
b.....	{ 252 } { 254 } { 255 }	517
F.....	328	486

Fig. 2.



(1) On a conservé à *dessein* les divisions du micromètre du spectroscopie pour repérer la position des bandes et pour donner les valeurs des déplacements des minima de transparence. Le lecteur pourra exprimer tous les nombres en longueurs d'onde s'il le désire, en se reportant à la courbe de graduation.

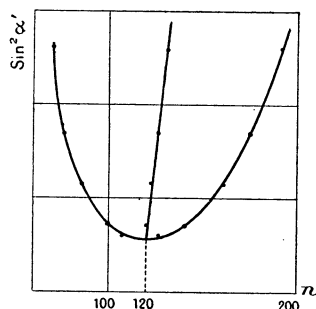
TABEAU DES FORMULES DES CORPS ÉTUDIÉS.

Indophénol	PREMIÈRE SÉRIE : à deux azotes tertiaires.	DEUXIÈME SÉRIE : à $\left\{ \begin{array}{l} \text{un azote tertiaire.} \\ \text{un azote primaire.} \end{array} \right.$	
Du phénol ordinaire.....	(1) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mêmes formules, avec cette modi-} \\ \text{fication : l'azote souligné est uni} \\ \text{à H}^2 \text{ qui remplace } (\text{CH}^3)^2. \end{array} \right.$	
De l'orthocrésylol.....	(2) $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$		Id.
Du métacrésylol.....	(3) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}^3 \end{array}$		Id.
Du paraxylénol.....	(4) $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}^3 \end{array}$		Id.
De l'orthoéthylphénol.....	(5) $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$		Id.
Du métaéthylphénol.....	(6) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$		Id.
Du métaisopropylphénol.....	(7) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}^3\text{H}^7 \end{array}$		Id.
Du thymol.....	(8) $\begin{array}{c} \text{C}^3\text{H}^7 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}^3 \end{array}$		Id.
Du carvacrol.....	(9) $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}^3\text{H}^7 \end{array}$		Id.
Du cymophénol $\alpha$ .....	(10) $\begin{array}{c} \text{C}^3\text{H}^7 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}^3 \end{array}$		Id.
Du phénol $\alpha$ du paraéthyltoluène..	(11) $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}^3 \end{array}$		Id.
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ orthoxylénol.....	(12) $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$		Id.
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^3 \quad \text{H} \end{array}$ métaxylénol.....	(13) $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} = \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^4 - \underline{\text{Az}}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^3 \quad \text{H} \end{array}$		Id.

DISSOLUTION, DANS L'ALCOOL, DE L'INDOPHÉNOL DU PHÉNOL  
ORDINAIRE A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	NicolN <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
70	191	130,5	133,5 <sup>0</sup>	21,2 <sup>0</sup>	0,1308
77,2	175	126,1	137,8	16,9	0,0847
86,3	160	123,1	140,75	14,0	0,0585
100	141	120,5	143,9	10,8	0,0351
107,5	126	116,7	144,7	10,0	0,0301
120	120		144,4	10,3	0,0319

Fig. 3.

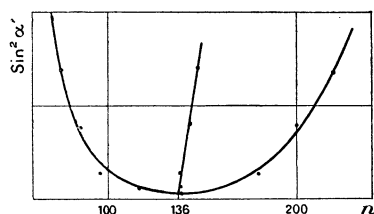


Indophénol du phénol ordinaire à deux azotes tertiaires en solution alcoolique.  
Milieu de la courbe 120,  $\lambda m = 608$ .

DISSOLUTION, DANS L'ALCOOL, DE L'INDOPHÉNOL DE L'ORTHOCHRÉSÉYLOL  
A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	NicolN <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
75	220	147,5	139,3 <sup>0</sup>	15,4 <sup>0</sup>	0,0705
85	200	142,5	144,8	9,9	0,0295
95	180	137,5	148,2	6,5	0,0128
116,5	160	138,2	150,2	4,5	0,0061
138	138		151,7	3,0	0,0027

Fig. 4.



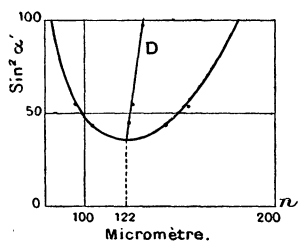
Orthocréséylole à deux azotes tertiaires en solution alcoolique.  
Milieu de la bande 136,  $\lambda m = 589$ .

## DISSOLUTION, DANS L'ALCOOL, DU MÉTACRÉSYL.

 EXTINCTION A  $154^{\circ},7$ .

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	Nicol N <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
81,8	180	130,9	136,4 <sup>0</sup>	18,3 <sup>0</sup>	0,098
95	155,1	125,0	141,25	13,5	0,054
105	142	123,5	142,6	12,1	0,044
120	120	120	143,7	11,0	0,036

Fig. 5.



Méta-crésylol à deux azotes, solution alcoolique.

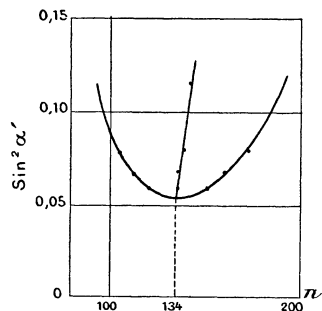
 $\lambda m = 604$ .

## DISSOLUTION, DANS L'ALCOOL, DU PARAXYLÉNOL.

 EXTINCTION A  $154^{\circ},7$ .

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	Nicol N <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
94	190	142	135,0 <sup>0</sup>	19,7 <sup>0</sup>	0,1136
105	173,5	139,2	138,4	16,3	0,0787
111,8	160,0	135,9	139,6	15,1	0,0679
120	150,5	135,2	140,6	14,1	0,0593
135			141,3	13,4	0,0537

Fig. 6.



Paraxylénol, solution alcoolique.

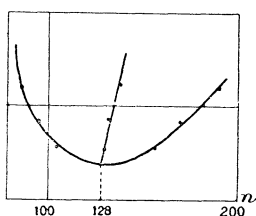
 Milieu 134,  $\lambda m = 591$ .

## INDOPHÉNOL DE L'ORTHOÉTHYLPHÉNOL A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

## SOLUTION ALCOOLIQUE.

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	Nicol N <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
86,5	190	138,2	139,3 <sup>0</sup>	15,4 <sup>0</sup>	0,0705
95	169	132,0	142,8	11,9	0,0425
105,5	155	130,2	145,0	9,7	0,0284
130	130		146,75	8,0	0,0194

Fig. 7.



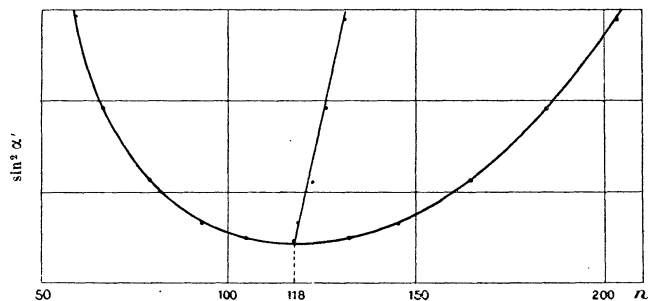
Indophénol de l'orthoéthylphénol à deux azotes tertiaires, solution alcoolique.  
Milieu 128,  $\lambda m = 599$ .

## INDOPHÉNOL DU MÉTAISOPROPYLPHÉNOL A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

## SOLUTION ALCOOLIQUE.

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	Nicol N <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
60	202,0	131	132,4 <sup>0</sup>	22,4 <sup>0</sup>	0,1453
67	185	126	136,6	18,1	0,0965
80	165,5	122,7	141,1	13,5	0,0549
93	145	119	144,25	10,4	0,0329
105	132	118,5	145,5	9,2	0,0256
118	118		145,8	8,9	0,0239

Fig. 8.

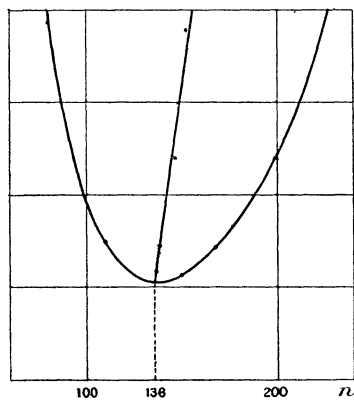


INDOPHÉNOL DU CARVACROL A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

SOLUTION ALCOOLIQUE.

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	Nicol N <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
80	222,6	151,8	129 <sup>0</sup>	25,7 <sup>0</sup>	0,1881
93	200	146,5	134,5	20,2	0,1192
110	168	139,0	139,1	15,6	0,0723
124	150	137,0	140,8	13,9	0,0577
137			141,5	13,2	0,0521

Fig. 9.



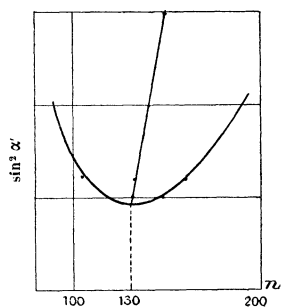
Indophénol du carvacrol à deux azotes tertiaires, solution alcoolique.  
Milieu 136,  $\lambda m = 590$ .

## INDOPHÉNOL DU THYMOL A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

## SOLUTION ALCOOLIQUE.

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	Nicol N <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
90	190	140	136,3 <sup>0</sup>	18,4 <sup>0</sup>	0,0996
105	159,5	132,2	140,4	14,3	0,0610
118	145,0	131,5	141,7	13,0	0,0506
131	131				0,0468

Fig. 10.



Indophénol du thymol à deux azotes tertiaires, solution alcoolique.

Milieu 130,  $\lambda m = 597$ .

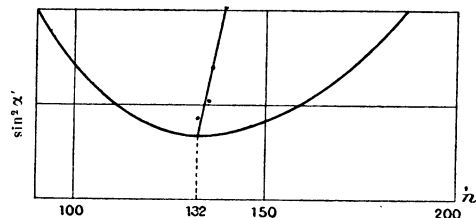


INDOPHÉNOL A DEUX AZOTES TERTIAIRES DU PHÉNOL  $\alpha$  (1)  
DU PARAÉTHYLTOLUÈNE.

SOLUTION ALCOOLIQUE.

$n$ .	$n'$ .	$\frac{n+n'}{2}$ .	NicolN <sup>2</sup> .	$\alpha'$ .	$\sin^2 \alpha'$ .
90	188,2	139,1	141,7 <sup>0</sup>	13,0 <sup>0</sup>	0,0506
100	173	136,5	143,9	10,8	0,0351
110	160	135,1	145,4	9,3	0,0261
115	150	132,5	146,15	8,55	0,0221
132	132		147,15	7,5	0,0172

Fig. 11.



Indophénol à deux azotes tertiaires du phénol  $\alpha$  du paraéthyltoluène, solution alcoolique.  
Milieu 132,  $\lambda m = 132$ .

(1) Ces quelques exemples de constructions de courbes suffisent. On s'est contenté, pour les autres indophénols dissous dans l'alcool, l'éther, etc., de donner la position du minimum de transparence.

TABLEAU GÉNÉRAL DES POSITIONS DES MINIMA DE TRANSPARENCE DES INDOPHÉNOLS.

Noms. — Indophénol	Solution						
	dans l'alcool.		dans l'éther.		dans le sulfure de carbone.		dans le chloroforme.
Du phénol ordinaire.....	(1) 120	(1)' 142	(1) 169	(1)' 195	(1) 147	(1)' 208	(1) 128
De l'orthocrésylol.....	(2) 136	(2)' 162	(2) 178	(2)' 207	(2) 155	(2)' 217	(2) 139
Du métacrésylol.....	(3) 122	(3)' 142	(3) 170	(3)' 195	(3) 148		(3) 130
Du paraxylénol.....	(4) 134	(4)' 165	(4) 182	(4)' 204	(4) 158,9		(4) 145
De l'orthoéthylphénol.....	(5) 128	(5)' 156	(5) 177	(5)' 199	(5) 156		
Du métaéthylphénol.....	(6) »	(6)' 141,5	(6) »	(6)' 194	(6) »		
Du métaisopropylphénol.....	(7) 117	(7)' »	(7) 166	(7)' »	(7) 148		
Du thymol.....	(8) 130	(8)' 156	(8) 177	(8)' 198	(8) 155		
Du carvacrol.....	(9) 136	(9)' 164	(9) 178	(9)' 205	(9) 159		
Du cymophénol $\alpha$ .....	(10) 129,5	(10)' 156	(10) 175	(10)' 198	(10) »		
Du phénol $\alpha$ du paraéthyltoluène.	(11) 132	(11)' 158,5	(11) 177	(11) 201	(11) »		
De l'orthoaxylénol 1.2.3.....	(12) »	(12)' 161	(12) »	(12)' »	(12) »		
Du métaxylénol 1.2.3.....	(13) »	(13)' 161	(13) »	(13)' »	(13) »		

Les nombres marqués dans ce Tableau indiquent les divisions du micromètre du spectroscope.

Les numéros avec des accents (1)', (2)', etc. indiquent les indophénols possédant un azote primaire et un azote tertiaire.

Les numéros sans accent indiquent les indophénols à deux azotes tertiaires.

## INDOPHÉNOLS A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

## SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

*Substitutions des radicaux  $\text{CH}^3$ ,  $\text{C}^2\text{H}^5$ ,  $\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3$  et  $\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$  dans le radical quinonique.*

## EN ORTHO.

(1)	120	(2)	136	+ 16	( $\text{CH}^3$ )
(3)	122	(4)	134	+ 12	( $\text{CH}^3$ )
(7)	117	(9)	136	+ 19	( $\text{CH}^3$ )
(1)	120	(5)	128	+ 8	( $\text{C}^2\text{H}^5$ )
(3)	122	(11)	132	+ 10	( $\text{C}^2\text{H}^5$ )
(3)	122	(8)	130	+ 8	( $\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$ )
(3)	122	(10)	129,5	+ 7,5	( $\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3$ )

## EN MÉTA.

(1)	120	(3)	122	+ 2	( $\text{CH}^3$ )
(2)	136	(4)	134	- 2	( $\text{CH}^3$ )
(5)	128	(11)	132	+ 4	( $\text{C}^2\text{H}^5$ )
(1)	120	(7)	117	- 3	( $\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$ )
(2)	136	(9)	136	0	( $\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$ )

## INDOPHÉNOLS A UN AZOTE TERTIAIRE ET A UN AZOTE PRIMAIRE.

## SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

*Substitutions des radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^2\text{H}_5$ ,  $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ,  $\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}_3$   
dans le radical quinonique.*

## EN ORTHO.

(1)'	142	(2)'	162	+ 20	}	$\text{CH}_3$
(3)'	142	(4)'	165	+ 23		
(3)'	142	(12)'	161	+ 19		
(3)'	142	(11)'	158,5	+ 16,5	}	$\text{C}^2\text{H}_5$
(1)'	142	(5)'	156	+ 14		
(3)'	142	(8)'	156	+ 14		$\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$
(3)'	142	(10)'	156	+ 14		$\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}_3$

## EN MÉTA.

(1)'	142	(3)'	142	+ 0	}	$\text{CH}_3$
(2)'	162	(4)'	165	+ 3		
(2)'	162	(12)'	161	- 1		
(1)'	142	(6)'	141,5	- 0,5		$\text{C}^2\text{H}_5$
(2)'	162	(9)'	164	+ 2		$\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

INDOPHÉNOLS A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

SOLUTIONS DANS L'ÉTHÉR.

*Substitutions des radicaux*  $\text{CH}^3$ ,  $\text{C}^2\text{H}^5$ ,  $\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ ,  $\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$   
*dans le radical quinonique.*

EN ORTHO.

(1) 169	(2) 178	+ 9	}	$\text{CH}^3$
(3) 170	(4) 182	+ 12		
(7) 166	(9) 178	+ 12		
(1) 169	(5) 177	+ 8	}	$\text{C}^2\text{H}^5$
(3) 170	(11) 177	+ 7		
(3) 170	(8) 177	+ 7		$\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$
(3) 170	(10) 175	+ 5		$\text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$

EN MÉTA.

(1) 169	(3) 170	+ 1	}	$\text{CH}^3$
(2) 178	(4) 182	+ 4		
(5) 177	(11) 177	0		$\text{C}^2\text{H}^5$
(1) 169	(7) 166	- 3	}	$\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH} \end{matrix}$
(2) 178	(9) 178	0		

## INDOPHÉNOLS A UN AZOTE TERTIAIRE, UN AZOTE PRIMAIRE.

## SOLUTIONS DANS L'ÉTHÉR.

*Substitutions des radicaux*  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}^2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$   
*dans le radical quinonique.*

## EN ORTHO.

(1)'	195	(2)'	207	+ 12	} $\text{CH}_3$
(3)'	195	(4)'	204	+ 9	
(3)'	195	(12)'			
(3)'	195	(11)'	201	+ 6	} $\text{C}^2\text{H}_5$
(1)'	195	(5)'	199	+ 4	
(3)'	195	(8)'	198	+ 3	$\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
(3)'	195	(10)'	198	+ 3	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

## EN MÉTA.

(1)'	195	(3)'	195	0	} $\text{CH}_3$
(2)'	207	(4)'	204	- 3	
(2)'	207	(12)'			
(1)'	195	(6)'	194	- 1	$\text{C}^2\text{H}_5$
(2)'	207	(9)'	205	- 2	$\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

INDOPHÉNOLS A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

SOLUTIONS DANS LE SULFURE DE CARBONE.

*Substitutions des radicaux CH<sup>3</sup>, C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, CH< $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$  dans le noyau quinonique.*

EN ORTHO.

(1)	147	(2)	155	+ 8	} CH <sup>3</sup>
(3)	148	(4)	158,9	+ 10,9	
(7)	148	(9)	159	+ 11	
(1)	147	(5)	156	+ 9	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup>
(3)	148	(8)	155	+ 7	CH< $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$

EN MÉTA.

(1)	147	(3)	148	+ 1	} CH <sup>3</sup>
(2)	155	(4)	158,9	+ 3,9	
(1)	147	(7)	148	+ 1	} CH< $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$
(2)	155	(9)	159	+ 4	

INDOPHÉNOLS A UN AZOTE TERTIAIRE ET UN AZOTE PRIMAIRE.

(1)'	208	(2)'	217	+ 9	CH <sup>3</sup>
------	-----	------	-----	-----	-----------------

## INDOPHÉNOLS A DEUX AZOTES TERTIAIRES.

## SOLUTION DANS LE CHLOROFORME.

*Substitutions de CH<sup>3</sup> dans le noyau quinonique.*

## EN ORTHO.

(1)	128	(2)	139	+ 11	CH <sup>3</sup>
(3)	130	(4)	145	+ 15	CH <sup>3</sup>

## EN MÉTA.

(2)	139	(4)	145	+ 6	CH <sup>3</sup>
(1)	128	(3)	130	+ 2	CH <sup>3</sup>

TABLEAU DU DÉPLACEMENT DU MINIMUM DE TRANSPARENCE QUAND ON PASSE D'UN INDOPHÉNOL DE LA PREMIÈRE SÉRIE A L'INDOPHÉNOL CORRESPONDANT DE LA DEUXIÈME SÉRIE.

		Solution		
		dans l'alcool.	dans l'éther.	dans le sulfure de carbone.
(1)	(1)'	+ 22	+ 26	+ 61
(2)	(2)'	+ 26	+ 29	+ 62
(3)	(3)'	+ 20	+ 25	
(4)	(4)'	+ 31	+ 22	
(5)	(5)'	+ 28	+ 22	
(8)	(8)'	+ 26	+ 21	
(9)	(9)'	+ 28	+ 27	
(10)	(10)'	+ 26,5	+ 23	
(11)	(11)'	+ 26,5	+ 24	

Les nombres que nous venons de donner, pages 444-456, vérifient les conclusions énoncées à la page 441.