Spectres d'absorption et structure des molécules des dérivés dihalogénés du benzène

Jacques Errera, Victor Henri

▶ **To cite this version:**

Jacques Errera, Victor Henri. Spectres d'absorption et structure des molécules des dérivés dihalogénés du benzène. Journal de Physique et le Radium, 1928, 9 (7), pp.205-224. 10.1051/jphysrad:0192800907020500 . jpa-00205338

HAL Id: jpa-00205338
https://hal.science/jpa-00205338

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SÉRIE VI. — TOME IX. JUILLET 1928 N° 7.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SPECTRES D'ABSORPTION ET STRUCTURE DES MOLÉCULES DES DÉRIVÉS DIHALOGÉNÉS DU BENZÈNE

Par MM. JACQUES ERRERA et VICTOR HENRI.

Sommaire. — L'étude des molécules des dérivés dihalogénés du benzène, par l'analyse de leur spectre d'absorption ultraviolet, montre que :

1° Il existe pour les dérivés chlorés et bromés deux états d'activation électronique; le premier provoque une déformation de la molécule, dont le moment d'inertie est augmenté. L'énergie nécessaire pour provoquer cette activation va en décroissant des dérivés ortho au méta et au para, et est plus forte pour les dérivés chlorés que pour les bromés correspondants. La différence méta-para étant beaucoup plus grande que la différence ortho-méta. Le deuxième état d'activation électronique amène une dissociation de la molécule.

Pour les dérivés iodés, il n'existe qu'un seul état d'activation électronique qui amène déjà une dissociation de la molécule.

2° Les spectres correspondant au premier état d'activation électronique des dérivés chlorés et bromés sont formés de doublets qui sont d'origine électronique. Ils sont comparables aux spectres atomiques des éléments ayant un électron de valence. Pour les dérivés ortho et méta, le dédoublement des bandes ($\nu_1 - \nu_2$; voir 7°) est du même ordre de grandeur que dans le cas des métaux alcalins comparables. On peut ainsi considérer ces didérivés halogénés du benzène comme des molécules monovalentes.

3° Au premier état d'activation électronique s'ajoute, pour les dérivés chlorés et bromés, une activation de vibration des atomes. On observe 4 ou 5 états de vibration successifs.

Dans le cas des dérivés chlorés, les trois premiers stades vibratoires (A, B, C) présentent des bandes très nettes, les rotations sont quantifiées. Au quatrième stade (D), les bandes sont floues et continues : on a l'état de prédissociation des molécules.

Pour les dérivés bromés, la prédissociation apparaît déjà après le deuxième état de vibration. La molécule est plus labile.

4° Les mouvements de vibration intramoléculaire sont au nombre de deux (α_0, α' et β_0, β') dans les ortho et méta, et de trois (les mêmes plus γ_0, γ') dans les dérivés para. L'indice zéro se rapporte à la molécule normale, l'indice prime à la molécule activée. Les fréquences des mouvements de vibration α' et β' sont plus basses pour les dérivés bromés que pour les dérivés chlorés correspondants; ces mêmes fréquences sont, pour les isomères méta, légèrement supérieures à celles des isomères ortho. Les différences entre les fréquences des molécules normales et activées $\alpha' - \alpha_0$ et $\beta' - \beta_0$, qui mesurent le degré de déformation que subit la molécule pendant l'activation, montrent que la déformation est relativement forte pour les dérivés méta et ortho, et faible pour les dérivés para, dont la troisième vibration a même fréquence aux deux états. La valeur négative de cette différence entre la fréquence normale et activée indique qu'à l'état actif, le moment d'inertie de la molécule et la distance des groupes atomiques qui vibrent se trouvent augmentés.

5° Les spectres de rotation des molécules étudiées sont très serrés et correspondent à un moment d'inertie élevé.

6° Seul le spectre de l'orthodichloro-benzène nous donne des renseignements quantitatifs sur la valeur du moment d'inertie de la molécule et de la différence entre le moment d'inertie de la molécule normale (I_0) et de la molécule activée (I'). Une valeur

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:0192800907020500

approchée de I_0 (38×10^{-40} à 75×10^{-40}) se trouve en tenant compte de l'anharmonie des mouvements de vibration atomique. La valeur $(I' - I_0) = 11 \times 10^{-40}$, se déduit de la mesure de la distance entre l'origine et la tête des bandes dues aux mouvements de rotation de la molécule.

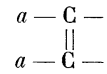
7° Des tableaux fournissent les données numériques déduites de l'étude des spectres.

La distribution des bandes des composés chlorés et bromés est représentée par des formules du type

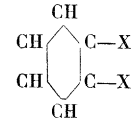
$$\nu = \nu_0 + (p' - p_0)\,\alpha' - p_0\,(\alpha' - \alpha_0) + (q' - q_0)\,\beta' - q_0\,(\beta' - \beta_0) + (r' - r_0)\,\gamma.$$

ν_0 prenant, le spectre étant formé de doublets, les valeurs ν_1 et ν_2; le dernier terme ne s'applique qu'aux dérivés para où $\gamma' = \gamma_0$. Enfin, un tableau donne la position des débuts des états d'activation électronique et les énergies qui y correspondent (Tableau II).

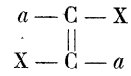
1. Relation entre les isomères éthyléniques cis et trans et les dérivés disubstituées du benzène. — Werner a indiqué déjà en 1904 (1) qu'il existe un parallélisme, au point de vue des propriétés chimiques et physiques, d'une part entre les dérivés *cis*



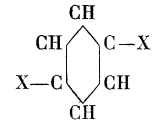
et les dérivés *ortho*



et d'autre part entre les dérivés *trans*



et les dérivés *para*



Ce parallélisme a été étudié avec beaucoup de soin pour toute une série de propriétés physiques par Langseth-Jensen (2).

Le passage des ondes électromagnétiques à travers ces milieux donne lieu aux remarques suivantes :

a) En étudiant la réfraction des ondes électromagnétiques du domaine hertzien, l'un de nous (3) a montré que les dérivés dihalogénés *cis* ont un moment électrique élevé, ce sont des molécules présentant une forte polarité électrique, tandis que les dérivés *trans* sont électriquement neutres.

De même pour les dérivés dihalogénés du benzène, les dérivés *ortho* présentent un moment électrique élevé comparable à celui des dérivés *cis*, les *méta* ont un moment électrique plus faible et enfin les dérivés *para* sont électriquement neutres (4). Le tableau I résume les mesures faites pour les dérivés dihalogénés.

(1) A. Werner, *Lehrbuch der Stereochemie* (1904), p. 211.

(2) Langseth-Jensen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. **118** (1925), p. 49.

(3) J. Errera et M. Lépingle, *Bull. Acad. Belg.* (1925), p. 150. — J. Errera, *Journal de Physique*, t. **6** (1925), p. 390.

(4) J. Errera, *Physik. Zts.*, t. **27** (1926), p. 764. Les valeurs des moments qui sont un peu différents de ceux publiés précédemment sont prises dans le livre de J. Errera, *Polarisation diélectrique* [Paris (1928), Presses Universitaires].

TABLEAU I. — *Moments électriques des dérivés dihalogénés éthyléniques et benzéniques.*

ISOMÈRES ÉTHYLÉNIQUES		ISOMÈRES BENZÉNIQUES	
$Cl_2C_2H_2$ *cis*	$1,85.10^{-18}$	$C_6H_4Cl_2$ *ortho*	$2,24.10^{-18}$
$Cl_2C_2H_2$ *trans*	0	$C_6H_4Cl_2$ *méta*	1,37 »
		$C_6H_4Cl_2$ *para*	0
$Br_2C_2H_2$ *cis*	1,22 »	$C_6H_4Br_2$ *ortho*	1,67 »
$Br_2C_2H_2$ *trans*	0	$C_6H_4Br_2$ *méta*	1,22 »
		$C_6H_4Br_2$ *para*	0
$I_2C_2H_2$ *cis*	0,75 »	$C_6H_4I_2$ *ortho*	1,63 »
$I_2C_2H_2$ *trans*	0	$C_6H_4I_2$ *méta*	1,01 »
		$C_6H_4I_2$ *para*	0

En étudiant la réfraction des ondes électromagnétiques du domaine visible et de l'ultraviolet, différents auteurs ont montré qu'il existe également un parallélisme entre les *cis* et les *ortho* et entre les *trans* et les *para*.

La réfraction moléculaire est le plus souvent pour les *trans* supérieure à celle des *cis* et de même pour les *para* supérieure à celle des dérivés *ortho* ; ces dernières différences sont surtout très nettes pour la réfraction dans l'ultraviolet, ainsi que l'a montré l'un de nous (V. Henri) avec H. Voellmy ([5]).

b) En ce qui concerne *l'absorption* des rayons ultraviolets, nous avons montré, pour une série d'isomères éthyléniques simples ([6]), que la bande d'absorption des dérivés *trans* est décalée vers le rouge par rapport à la bande des dérivés *cis*. De même F. Klingstedt avait trouvé en 1923, au laboratoire de Zurich, que les bandes des dérivés benzéniques *para* sont toujours situées du côté rouge par rapport aux bandes des dérivés *ortho* et *méta*.

Ce décalage des bandes d'absorption vers le rouge signifie que l'énergie d'activation électronique des dérivés *trans* et *para* est inférieure à celle des dérivés *cis* et *ortho*.

Nous avons entrepris l'étude des spectres d'absorption des dérivés dihalogénés benzéniques à l'état de vapeur dans le but d'arriver à une connaissance plus profonde de la structure de ces molécules.

2. **Technique employée.** — L'étude théorique des spectres de bandes faite dans ces dernières années, surtout par la méthode du calcul des matrices de Born et Heisenberg et par la méthode de la mécanique ondulatoire de L. de Broglie et Schrödinger a montré qu'il est très important de mesurer non seulement les positions des bandes, mais aussi leurs intensités.

La méthode que nous avons employée consiste à introduire dans un tube de 100 cm de longueur et de 5 cm de diamètre, fermé par deux plaques en quartz, une toute petite ampoule en verre scellée, contenant une quantité bien connue (en général quelques milligrammes ou fractions de milligramme) de la substance dissoute dans 0,1 à 0,2 cm^3 d'hexane optiquement pur ([7]). On évacue avec une pompe à vapeur de mercure le tube, puis on brise l'ampoule et la substance est évaporée en même temps que l'hexane. Le volume du tube était égal à 450 cm^3 ; on sait que dans ce volume est contenu un poids déterminé de la substance à l'état de vapeur. On photographie le spectre sous une épaisseur de 100 cm et on

([5]) H. VOELLMY, *Zts. f. phys. Chem*, t. **127** (1927), p. 305 ; voir tables p. 347.

([6]) J. ERRERA et V. HENRI, *C. R.*, t **181** (1925), p. 548 ; t. **180** (1925), p. 2049. — J. ERRERA, *J. Phys.*, t. **7** 1926), p. 215.

([7]) La méthode de préparation de l'hexane optiquement pur a été décrite par V. HENRI et A. CASTILLE [*Bull. Soc Chim. biol.*, t. **6** (1924), p. 279].

repère les bandes obtenues. On recommence ainsi pour des quantités croissantes jusqu'à la saturation.

Pour obtenir des pressions plus élevées de la vapeur, la substance est introduite dans un tube en quartz auquel sont soudées deux plaques de quartz fondu travaillées optiquement; ce tube est contenu dans un manchon en laiton fermé aux deux bouts par des plaques de quartz et chauffé électriquement. Nous avons ainsi étudié les spectres d'absorption des vapeurs à des températures croissantes jusqu'à 400° et sous des épaisseurs de 10, 30, 40, 50 et 100 mm.

La source lumineuse est une forte étincelle condensée de haute fréquence (au moins 1 million s^{-1}) entre électrodes de cuivre ou d'aluminium, cette étincelle éclatant dans l'eau. Le spectre de comparaison est une étincelle condensée de fer, obtenue en introduisant une self-inductance dans le circuit suivant la méthode de Hemsalech.

On peut ainsi, pour chaque bande, indiquer avec une précision de 5 à 10 pour 100 quelle est la concentration minimum de la vapeur pour laquelle cette bande apparaît sous une épaisseur de 100 cm. Cette méthode permet d'une part de classer les bandes dans l'ordre de leurs intensités et, de plus, elle permet d'appliquer la méthode spectrographique à l'analyse quantitative des vapeurs.

La précision des mesures des spectres obtenus avec le grand spectrographe E_1 de Hilger (système Littrow) atteint dans l'ultraviolet 0,02 Å.

3. **Description générale des spectres d'absorption des dérivés dihalogénés du benzène.** — Les spectres d'absorption des trois dichloro et des dibromobenzènes se composent d'un grand nombre de bandes et raies fines distribuées dans l'ultraviolet entre $\lambda = 2\,850$ et 2 500 Å.

Les trois diiodobenzènes ne présentent aucune bande fine; le spectre d'absorption ultraviolet est absolument continu et commence aux environs de 3 000 ou 3 100 Å, l'absorption allant en augmentant de plus en plus vers l'ultraviolet.

Les spectres des dichloro et dibromobenzènes ont un aspect qui ressemble à celui de tous les mono- et di-dérivés du benzène et qui est absolument caractéristique des corps aromatiques. On distingue deux *régions* d'absorption correspondant à deux états d'activation *électronique*. La première région se compose de cinq à six groupes de bandes distribués presque d'une façon équidistante à des intervalles de 80 à 60 Å, et correspondant à des mouvements de vibration *atomique*. Nous désignons ces groupes pour le benzène et tous ses dérivés par les lettres A, B, C, D, E, F,... le groupe A étant le plus proche du rouge. Entre ces « groupes principaux » se trouvent des groupes secondaires et tertiaires, de sorte que chaque spectre peut être représenté par le schéma général représenté par la figure 1.

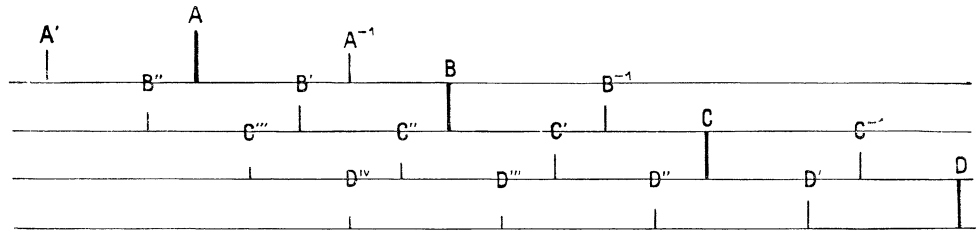


Fig. 1.

Nous donnons sur les planches I, II et III, les spectres d'absorption des trois dichlorobenzènes o, m, p; nous avons marqué les positions des bandes correspondant au schéma précédent.

Chacun de ces groupes se compose d'un grand nombre de bandes dégradées vers le rouge, qui présentent des têtes absolument nettes et qui sont distribuées très régulièrement. Les groupes principaux A, B, C sont les plus intenses, ils ont la même structure et

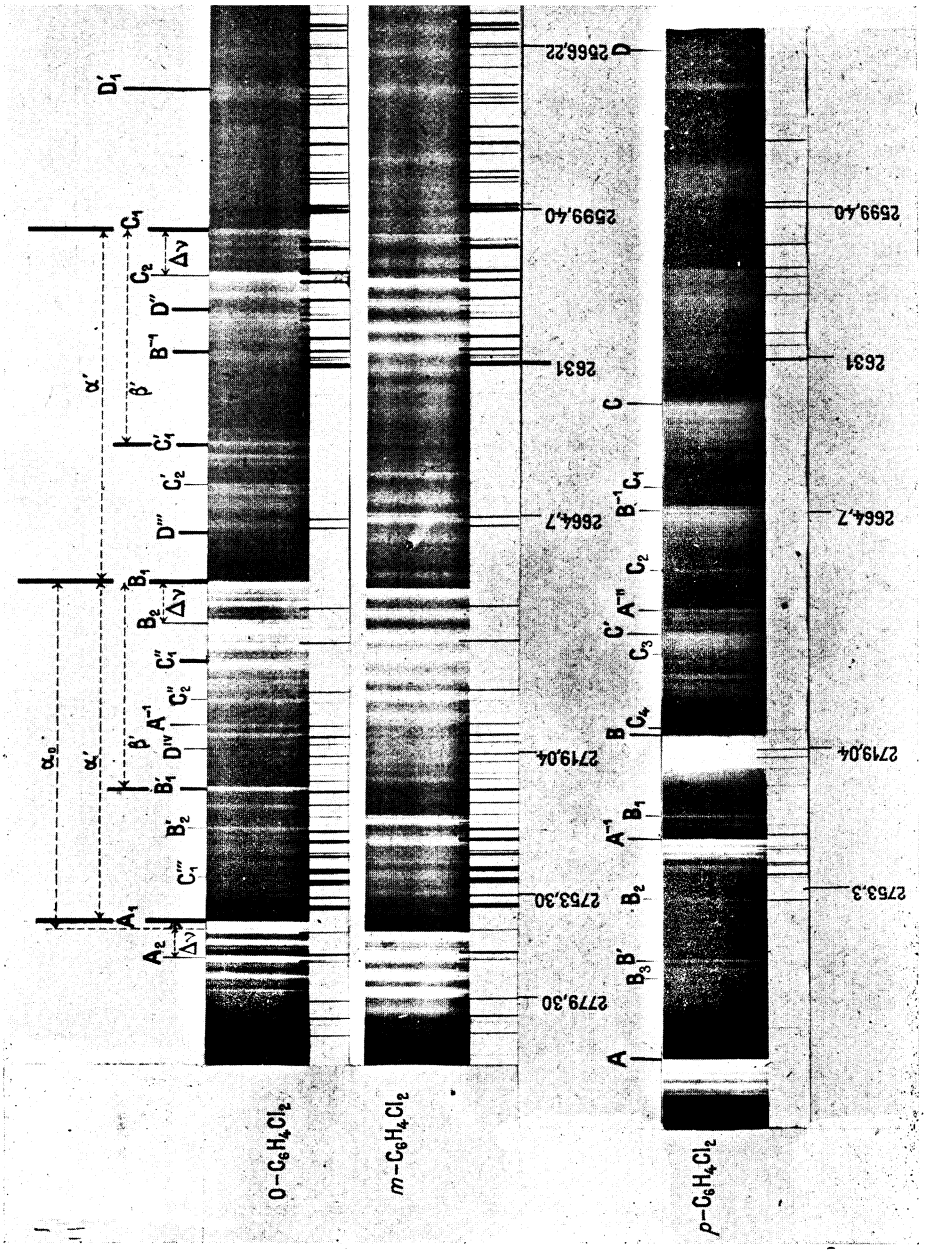


Planche I.

Planche II.

Planche III.

lorsque la pression de la vapeur est très faible, ce sont seulement les bandes de ces groupes que l'on obtient. Pour les trois dichloro- et l'ortho-dibromo-benzène, on obtient les bandes les plus intenses (*bandes ultimes*) des groupes *A*, *B* et *C* pour une concentration de la vapeur égale à 2 mg par litre en photographiant le spectre sous une épaisseur de 100 cm. Les bandes des groupes *B'* et *C'* apparaissent seulement pour une teneur de 5 à 6 mg : l.

Lorsque la concentration de la vapeur augmente, le nombre de bandes nouvelles augmente ; les différents groupes empiètent alors de plus en plus les uns sur les autres, ce qui rend l'aspect du spectre très compliqué.

En dehors de cette première région d'absorption formée de groupes de bandes, on observe, pour les dichloro- et les dibromo-benzènes, une seconde région d'absorption continue qui commence vers 2 350 Å et qui augmente de plus en plus vers l'ultraviolet. Pour le para-dibromobenzène, on trouve un maximum de cette bande continue très large pour $\lambda = 2\,250$ Å ; pour les autres dérivés dihalogénés, le maximum se trouve plus loin dans l'ultraviolet.

On trouve donc, d'après les spectres, que les dichloro- et dibromo-benzènes possèdent deux états d'activation électronique : pour l'ortho-dichloro, le premier a lieu pour $\lambda = 2\,760$ Å qui correspond à une énergie d'activation de 4,47 volts = 103 200 cal : mol-g ; le second état d'activation électronique, pour $\lambda = 2\,300$ Å environ, correspond à une énergie de 5,37 volts = 123 900 cal : mol-g. Etant donné qu'à ce deuxième état d'activation électronique correspond une bande d'absorption large et continue, on doit en déduire que la molécule est à ce moment dissociée (8). L'énergie de dissociation des molécules des dichloro- et dibromo-benzènes est en moyenne égale à 124 000 calories. Pour le moment, il est impossible de dire quels sont les produits de cette dissociation, on devra pour le décider faire des expériences appropriées.

Quant aux diiodures de benzène, ils ne possèdent qu'un seul état d'activation électronique et l'énergie d'activation correspondante provoque déjà une dissociation de ces molécules. Cette énergie d'activation, donnée par le début de la bande d'absorption continue, est égale en moyenne à 4,1 volts = 95 000 cal : mol-g ; elle est donc bien inférieure à celle des dichloro et dibromobenzènes.

L'un de nous a trouvé, il y a quelques années, qu'entre la ou les régions d'absorption formées de bandes avec structure fine et la région d'absorption continue, il existe presque toujours une région d'absorption formée de bandes étroites qui ne se décomposent plus en raies fines, mais sont floues et continues ; pour ces régions, les mouvements de rotation des molécules ne sont plus quantifiés et la molécule se trouve dans un *état de prédissociation* (9) (V. Henri et M. Teves).

Dans le cas des dichloro et dibromobenzènes, on observe très nettement ce passage des bandes avec structure fine aux bandes étroites, floues et continues (voir les planches V, VI et VII) ; ce passage se produit suivant les différents dérivés déjà pour les bandes *C* ou *D*, ce qui signifie que ces molécules sont amenées à l'état de prédissociation par un nombre très faible, 2 à 3, d'états de vibration atomiques, ces molécules sont donc très labiles. Nous discuterons ce résultat après avoir examiné la structure des spectres de bandes.

4. Structure des spectres des dichloro et des dibromobenzènes. — Dans le cas de molécules aussi compliquées que les dérivés du benzène, les moments d'inertie sont très grands, il en résulte que le spectre de rotation est très serré. En général, on ne distingue pas les raies isolées qui correspondent aux divers états de rotation ; on voit seulement que le bord ultraviolet de chaque bande est dédoublé. Le bord ultraviolet de ce dédoublement correspond à l'accumulation des raies de la suite *R* (*m*), c'est la « *tête de bande* » ; la raie intense située à la distance de quelques cm^{-1} du côté visible est l'*origine*

(8) Voir, pour les détails et les explications de cette hypothèse, le mémoire de V. Henri et R. Wurmser [*J. Phys.*, t. 8 (1927), p. 305 ; n° 7] et les expériences sur la dissociation photochimique des aldéhydes acétiques et benzoïques faites au laboratoire de Zurich par Smith et Marc de Hemptinne [*C. R.*, t. **186** (1928), p. 1295].

(9) V. Henri. *Structure des molécules*. Chap. v, p. 82 [Paris, Hermann, (1926)].

de la bande, elle correspond à l'accumulation des suites $P(m)$ $Q(m)$. La distance entre la tête et l'origine est inversement proportionnelle à la variation du moment d'inertie de la molécule $(J' - J_0)$.

L'étude des spectres de rotation attirait avant bien plus l'attention que celle des spectres de vibration. Elle permet, en effet, de mesurer le moment d'inertie de la molécule et donne des indications sur les électrons de valence des molécules.

Mais depuis quelques années, surtout sous l'impulsion des travaux remarquables de J. Franck, on a entrepris l'analyse des spectres de vibration. Ce domaine s'est montré bien plus fécond en données importantes relatives à la structure des molécules. C'est ainsi que la grandeur des fréquences de vibration est liée aux masses et aux charges des atomes vibrants; la variation de ces fréquences pour les molécules activées mesure la déformabilité des molécules; le degré de convergence des séries détermine la loi de force des liaisons entre les atomes; les limites de convergence des séries donnent une mesure directe des énergies de dissociation de la molécule, laquelle se dissocie, soit en atomes neutres, soit en atomes activés. L'un de nous (V. H.), en collaboration avec F. Wolff, a résumé l'état actuel de la question dans un mémoire, à paraître, sur le spectre d'émission du monoxyde de soufre SO.

Il y a par conséquent un grand intérêt à étudier le plus de spectres de vibration; il en ressortira un ensemble de lois générales.

En ce qui concerne les dérivés *o*, *m*, *p* du benzène, nous donnons l'analyse pour les dérivés dihalogénés; les tolunitriles ont été publiés par M^lle^ Acly [*Zts. f. phys. Chem.*, **135**, p. 251, (1928)]; les *o*, *m*, *p*-crésols et toluidines ont été étudiés par J. Savard [*C. R.*, (1928)] et toute une série d'autres dérivés sont à l'étude actuellement.

. **Mouvement de vibration des atomes et état des électrons de valence.** — *α*. **Ortho et méta dichloro- et dibromo-benzènes.** — Lorsqu'on analyse la distribution des bandes appartenant à un seul des groupes *A*, *B*, *B'*, *C* ou *C'*, des ortho et méta-dichloro et dibromobenzènes, on trouve que chaque groupe se compose de deux séries de bandes, les bandes de chaque série étant distribuées suivant deux périodicités constantes.

Décrivons plus en détail l'ortho-dichlorobenzène et rappelons à cette occasion comment on établit les formules représentant la distribution des bandes. Nous donnons une photographie (Pl. IV) du groupe *B* du spectre d'absorption de l'ortho-dichlorobenzène correspondant à une concentration de 10 mg par litre, l'épaisseur étant égale à 100 cm. La figure 3 donne la distribution des bandes dans ce groupe, la hauteur des traits représentant l'intensité des bandes.

Les numéros des bandes sur la planche IV correspondent aux numéros des bandes du schéma (fig. 3).

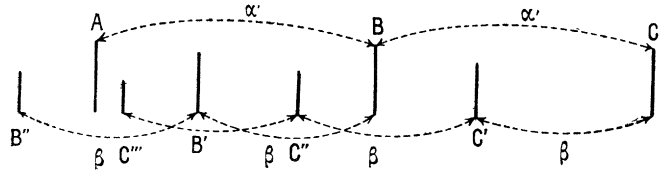


Fig 2.

On voit que ce groupe *B* se compose d'une série de bandes très fortes 1, 4, 9, 16, 24,... équidistantes entre elles. De plus, on voit une deuxième série de bandes également fortes, dont le premier terme est la bande 11 (ν^2) et les termes suivants 19, 27,... Ces bandes sont aussi équidistantes. L'intervalle qui sépare les bandes de la première série est le même dans la deuxième série. Il est ici égal à 60 cm^{-1}. Les premiers termes des deux séries sont la bande 1, de fréquence ν_1 égale, pour le groupe *B*, à 37 319,4 cm^{-1}, et la bande 11, de fréquence ν_2 égale à 37 185,7 cm^{-1}. Le décalage d'une série par rapport à l'autre est donc égal à $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = 133{,}7$ cm^{-1}.

En plus de ces bandes très intenses, on voit un grand nombre de bandes plus faibles

qui se distribuent d'une façon très régulière à partir de chaque bande des séries précédentes ; telles sont les bandes 2, 3, 5, 7 qui partent de 1 ; les bandes 6, 8, 10 qui partent de 4 ; 12, 15, 18 qui partent de 9 ; 14, 17, 21 qui partent de 11, etc. L'intervalle qui sépare ces différentes bandes est partout égal à 25 cm^{-1}.

Si l'on examine la distribution des différents *groupes de bandes*, on trouve que les groupes les plus intenses A, B, C, D,... sont presque équidistants entre eux, nous désignons l'intervalle correspondant par α'. Les autres groupes moins intenses A', B'', B', C''' : C'', C', D''', D'', D'. etc., dérivent des groupes A, B, C, D...; ils ont la même structure et sont distribués à des intervalles bien constants, de sorte que l'on a

$$A - A' = B - B' = B' - B'' = C - C' = C' - C'' = C'' - C''' \ldots\ldots;$$

nous désignons ce deuxième intervalle, qui est inférieur à α', par β' (v. fig. 2).

On voit, en somme, pour chaque groupe de bandes, qu'il se compose de doublets avec une séparation égale à $\nu_1 - \nu_2$ et que les bandes se distribuent à l'intérieur de chaque groupe, suivant deux périodicités que nous désignons par $\alpha' - \alpha_0$ et $\beta' - \beta_0$; pour l'ortho-dichlorobenzène, on a

$$\alpha' - \alpha_0 = -60 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \beta' - \beta_0 = -25 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette structure du spectre d'absorption peut être interprétée de la façon suivante. La

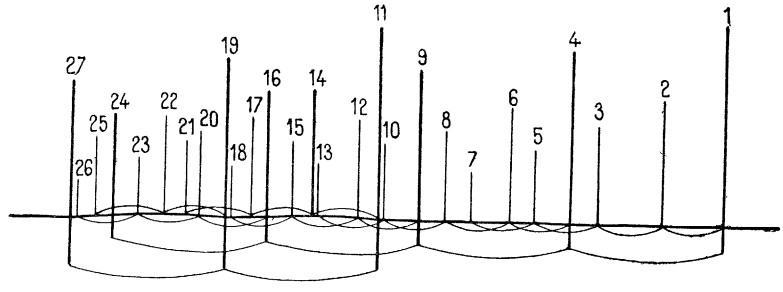


Fig. 3.

molécule présente deux sortes de mouvements vibratoires qui ont pour *fréquences* en nombre d'ondes (cm^{-1}) α_0 et β_0 pour la molécule normale et α' et β' pour la molécule activée. Ces mouvements sont quantifiés : p_0 et p' sont les nombres quantiques des vibrations α_0 et α' ; q_0 et q' sont les nombres quantiques des vibrations β_0 et β'.

Si les mouvements de vibration sont harmoniques, l'énergie de vibration de la molécule normale est égale à

$$p_0 h \alpha_0 c + q_0 h \beta_0 c ;$$

celle de la molécule activée est

$$p' h \alpha' c + q' h \beta' c.$$

On aura donc la loi de distribution des bandes de vibration correspondant à un certain état d'activation électronique, représentée par la formule :

$$\nu = \nu_1 + p' \alpha' - p_0 \alpha_0 + q' \beta' - q_0 \beta_0,$$

que l'on peut encore écrire, pour plus de commodité :

$$\nu = \nu_1 + (p' - p_0)\, \alpha' + p_0 (\alpha' - \alpha_0) + (q' - q_0)\, \beta' + q_0 (\beta' - \beta_0).$$

Le spectre étant formé de doublets, la distribution des bandes de la deuxième série est donnée par la formule :

$$\nu = \nu_2 + (p' - p_0)\, \alpha' + p_0 (\alpha' - \alpha_0) + (q' - q_0)\, \beta' + q_0 (\beta' - \beta_0).$$

Les différents groupes A, B, C, D,... correspondent aux valeurs successives :

$$\begin{array}{llll} p' - p_0 = 0 & \text{et} & q' - q_0 = 0 & \text{groupe } A \\ p' - p_0 = 1 & & q' - q_0 = 0 & \text{— } B \\ p' - p_0 = 2 & & q' - q_0 = 0 & \text{— } C \\ p' - p_0 = 3 & & q' - q_0 = 0 & \text{— } D \end{array}$$

Les groupes A', B', C',... correspondent aux valeurs suivantes :

$$\begin{array}{llll} p' - p_0 = 0 & \text{et} & q' - q_0 = -1 & \text{groupe } A' \\ p' - p_0 = 1 & & q' - q_0 = -1 & \text{— } B' \\ p' - p_0 = 2 & & q' - q_0 = -1 & \text{— } C' \end{array}$$

De même on aura :

$$\begin{array}{llll} p' - p_0 = 1 & \text{et} & q' - q_0 = -2 & \text{groupe } B'' \\ p' - p_0 = 2 & & q' - q_0 = -2 & \text{— } C'' \\ p' - p_0 = 3 & & q' - q_0 = -2 & \text{— } D'' \end{array}$$

La distribution des bandes à l'intérieur de chaque groupe correspond aux valeurs successives de p_0 et de q_0.

Ainsi, par exemple, pour le groupe B, on a, en se reportant à la figure 3 et à la planche IV :

$$\begin{array}{llll} p' - p_0 = 1, & p_0 = 0, & q_0 = 0, & \text{bande } 1 \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 1, & q_0 = 0, & \text{— } 4 \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 2, & q_0 = 0, & \text{— } 9 \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 3, & q_0 = 0, & \text{— } 16 \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 4, & q_0 = 0, & \text{— } 24 \end{array}$$

L'intervalle qui sépare entre elles toutes ces bandes est égal à $\alpha' - \alpha_0 = -60\ \text{cm}^{-1}$.

Puis on a :

$$\begin{array}{llll} p' - p_0 = 1, & p_0 = 0, & q_0 = 0, & \text{bande } 1 \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 0, & q_0 = 1, & \text{— } 2 \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 0, & q_0 = 2, & \text{— } 3 \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 0, & q_0 = 3, & \text{— } 5 \quad \text{etc.} \end{array}$$

de même

$$\begin{array}{llll} p' - p_0 = 1, & p_0 = 1, & q_0 = 0, & \text{bande } 4 \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 1, & q_0 = 1, & \text{— } 6 . \\ p' - p_0 = 1, & p_0 = 1, & q_0 = 2, & \text{— } 8 \quad \text{etc.} \end{array}$$

et ainsi de suite. Toutes ces bandes sont équidistantes et l'intervalle est égal à $\beta' - \beta_0 = -25\ \text{cm}^{-1}$.

La structure des groupes A', B', B'', C', C'', C''', etc., s'obtient de la même façon en donnant à $p' - p_0$ et à $q' - q_0$ les valeurs correspondantes et en faisant varier, soit les valeurs de p_0, ce qui donne les bandes les plus fortes, soit les valeurs de q_0.

Tel est le système qui permet d'ordonner complètement les spectres d'absorption des dichloro et dibromobenzènes.

Chacun des dérivés sera caractérisé d'une part par les valeurs des fréquences initiales d'origine électronique, ν_1 et ν_2, d'autre part par les fréquences α_0, α' et β_0, β' qui correspondent aux vibrations des atomes ou groupe d'atomes dans la molécule.

Si l'on examine de plus près les valeurs des intervalles entre les groupes A, B, C, D, ou A', B', C', D',... on trouve qu'ils ne sont égaux entre eux qu'en première approximation. Les mesures plus précises montrent que l'intervalle $\alpha' - \alpha_0$ diminue légèrement à mesure que l'on se déplace vers l'ultraviolet, c'est-à-dire à mesure que l'état quantique de vibration dans la molécule activée devient plus élevé. Ceci montre que les vibrations ne sont pas

PLANCHE IV.

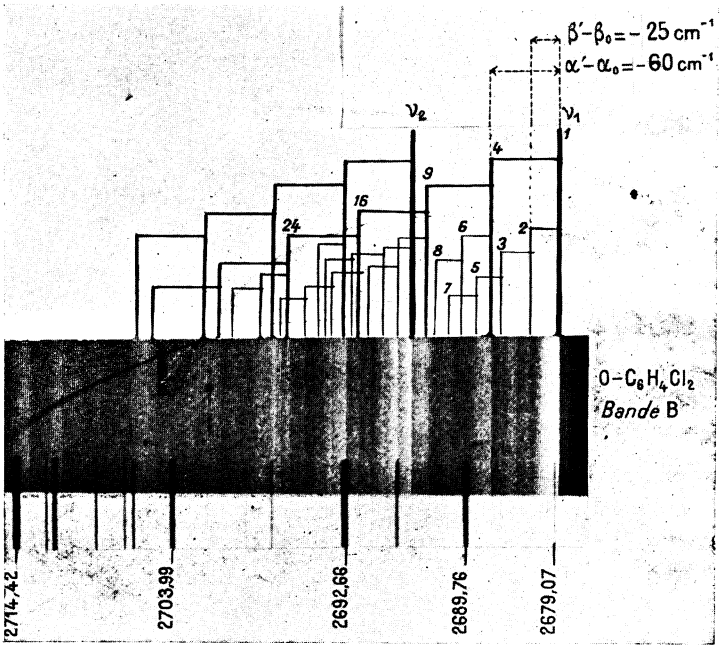
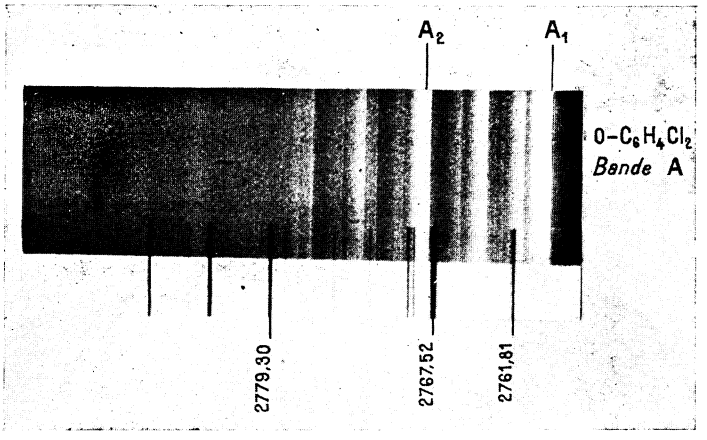


PLANCHE V.



J. ERRERA et V. HENRI.

PLANCHE VI.

PLANCHE VII.

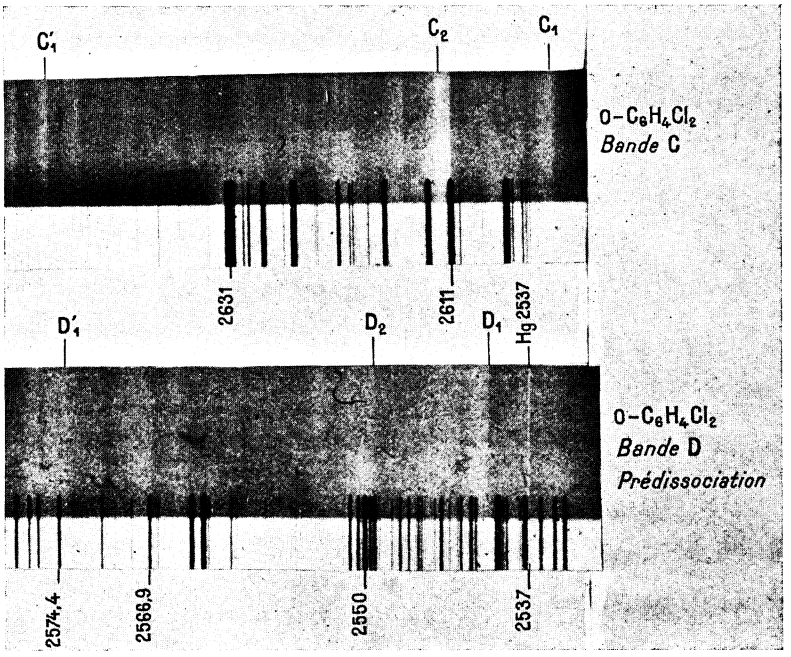


PLANCHE VIII.

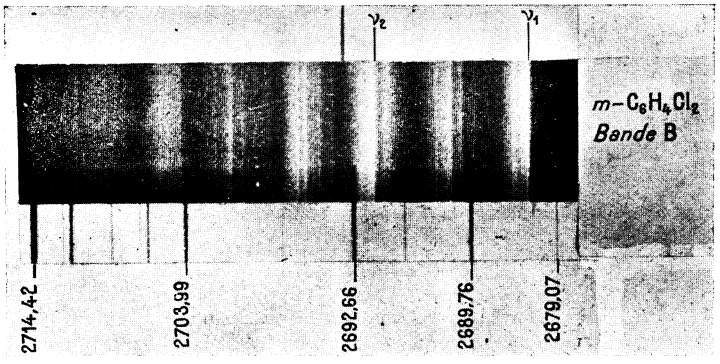
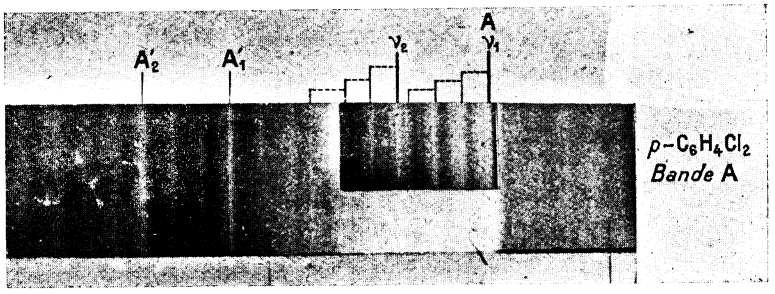


PLANCHE IX.



J. ERRERA et V. HENRI.

exactement harmoniques, le terme de l'énergie de vibration $p_0\, h\, \alpha_0\, c$ doit donc être remplacé par $p_0\, h\, \alpha_0\, c\, (1 - x\, p_0)$, x étant la mesure de l'anharmonie.

Loi de distribution des bandes de l'ortho-dichlorobenzène. — La distribution des bandes de l'ortho-dichlorobenzène est donnée par les deux formules suivantes :

$$\nu_1 = 36\,229{,}4 + (p' - p_0)\,1\,090 - 60\,p_0 + (q' - q_0)\,626 - 25\,q_0$$
$$\nu_2 = 36\,095{,}7 + (p' - p_0)\,1\,090 - 60\,p_0 + (q' - q_0)\,626 - 25\,q_0$$

C'est un système de doublets ayant comme valeurs initiales correspondant à $p' - p_0 = 0$, $p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$, $q_0 = 0$:

$\nu_1 = 36\,229{,}4\ \text{cm}^{-1}$, $\lambda = 2\,759{,}4$ Å bande A_1
$\nu_2 = 36\,095{,}7$ — $\lambda = 2\,769{,}6$ Å bande A_2.

Les nombres d'ondes sont ramenés au vide, les longueurs d'ondes données en unités Angström internationales dans l'air.

Les bandes B_1 et B_2 correspondent à $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = 0$, elles commencent par les bandes :

$B_1 : \nu_1 = 37\,319{,}4$ $\lambda = 2\,678{,}8$ Å
$B_2 : \nu_2 = 37\,185{,}7$ $\lambda = 2\,688{,}4$ Å

Les bandes C_1 et C_2 correspondent à $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = 0$; les premières bandes de ces groupes correspondent à $p_0 = 0$, $q_0 = 0$, ce sont les bandes :

$C_1 : \nu_1 = 38\,408{,}0$ $\lambda = 2\,602{,}8$ Å
$C_2 : \nu_2 = 38\,276{,}1$ $\lambda = 2\,611{,}8$ Å

Les bandes D_1 et D_2 sont beaucoup moins nettes, elles correspondent à $p' - p_0 = 3$, $q' - q_0 = 0$; les premiers termes sont :

$D_1 : \nu_1 = 39\,499{,}4$ $\lambda = 2\,530{,}9$ Å
$D_2 : \nu_2 = 39\,365{,}7$ $\lambda = 2\,539{,}5$ Å

On remarque enfin également des bandes très floues, dont la position correspond à $p' - p_0 = 4$, $q' - q_0 = 0$. Ce sont les bandes :

$E_1 : \nu_1 = 40\,589{,}4$ $\lambda = 2\,463$ Å
$E_2 : \nu_2 = 40\,455{,}7$ $\lambda = 2\,471{,}1$ Å

Toutes ces bandes sont très intenses. D'autres groupes de bandes, moins intenses, correspondent aux différentes valeurs de $q' - q_0$. Enfin, dans chaque groupe, les différentes bandes s'obtiennent en donnant à p_0 et q_0 les valeurs successives

$$p_0 = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots, \text{etc.}$$
$$q_0 = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots\ldots$$

Nous donnons dans les tableaux suivants en détail les positions calculées et observées. Ces tableaux montrent le degré de concordance entre les valeurs calculées et observées.

Les planches IV et V représentent les groupes A et B du spectre de l'ortho-dichlorobenzène. La planche VI donne les groupes C_1 et C_2 ; enfin, sur la planche VII on voit les groupes D_1, D_2, D'_1 qui sont beaucoup plus flous, la molécule étant prédissociée.

$$\nu_1 = 36\,229{,}4 + (p' - p_0).1090 - 60p_0 + (q' - q_0).626 - 25\,q_0$$
$$\nu_2 = 36\,095{,}7 + (p' - p_0).1090 - 60p_0 + (q' - q_0).626 - 25\,q_0$$

Bande A_1. $p' - p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé	calculé.	observé.
0	36 229,4	229,4	36 204,4	204,1	36 179,4	178,6
1	26 169,4	170,4	36 144,4	145,4	36 119,4	117.1
2	36 109,4	108,9	36 084,4	086,0	36 059,4	056.8
3	36 049,4	049,9	36 024,4	023,6	35 999,4	999,1
4	35 989,4	993,4	35 964,4	.....	35,939,4	.....

Bande A_2. $p' - p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 095,7	091,8	36 070,7	066,9	36 045,7	046
1	36 035,7	034,9	36 010,7	007,4	35 985,7	990

Bande B_1. $q' - q_0 = 0$, $p' - p_0 = +1$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	37 319,4	319,4	37 294,4	293,2	37 269,4	273,1
1	37 259,4	259,0	37 234,4	.....	37 219,4	.....
2	36 199,4	201,4	37 174,4	175,4	37 159,4	150,9
3	36 139,4	139,0	37 114,4	113,2	37 089,4	089,9
4	36 079,4	075,4	37 054,4	053,4	37 029,4	026,9
5	36 019,4	013,4	36 994,4	.....	36 969,4	966,6
6	35 959,4	.....	36 934,4	.....	36 909,4	.....

p_0	$q_0 = 3$		$q_0 = 4$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	37 244,4	.....	37 219,4	218,1
1	37 184,4	185,7	37 159,4	162,4
2	37 124,4	127,4	37 099,4	100,9
3	37 064,4	063,9	37 049,4	.....
4	37 004,4	003,4	36 979,4	.....
5	36 944,4	947,6	36 919,4	.....
6	36 884,4	887,0	36 859,4	.....

Bande B_2. $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	37 185,7	185,7	37 160,7	162,4	37 135,7	.....
1	37 125,7	127,4	37 100,7	100,9	37 075,7	075,4
2	37 065,7	067,4	37 040,7	.. ..	37 015,7	013,4
3	37 005,7	003,4	36 980,7	.. ..	36 955,7	.....
4	36 945,7	947,6	36 920,7	.....	36 895,7	900,8
5	36 885,7	887,0	36 860,7	.....	36 835,7	839,8
6	36 825,7	.....	36 800,7	.....	36 775.7	.....
7	36 765,7	763,3			36 715,7	.....
8	36 705,7	702,5				

p_0	$q_0 = 3$	
	calculé.	observé.
0	37 110,7	113,9
1	37 050,7	053,4
2	36 990,7	988,4
3	36 930,7	.....
4	36 870,7	868,9
5	36 810,7	814,1
6	36 750,7	. ...
7	36 690,7	687,3

Bande B'_1. $p' - p_0 = +1$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$		$q_0 = 2$		$q_0 = 3$	
	calculé	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 668,4	668,3	36 643,4	643,3	36 618,4	619,3
1	36 608,4	609,3	36 583,4	.....	36 558,4	558,7
2	36 548,4	546,5	36 523,4	.....	36 498,4	.....
3	36 488,4	.....	36 463,4	462,5	36 438,4	435,2
4	36 428,4	427,2	36 403,4	401,7	36 378,4	372.7
5	36 368,4	372,7	36 343,4	340,7	36 318,4	.....
6	36 308,4	.....	36 283,4	286,6	36 258,4	.....

p_0	$q_0 = 4$	
	calculé.	observé.
0	36 593,4	.....
1	36 533,4	535,2
2	36 473,4	478,2
3	36 413,4	.....
4	36 353,4	. ...
5	36 293,4	297,0
6	36 233,4	234,9

Bande B'_2. $p' - p_0 = +1$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$		$q_0 = 2$		$q_0 = 3$	
	calculé	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 534,7	536,2	36 509,7	509,0	36 484,7	. . . .
1	36 474,7	478,2	36 449,7	452,2	36 424,7	427,2
2	36 414,7	.....	36 389,7	.....	36 364,7	.....
3	36 354,7	.....	36 329,7	323,2	36 304,7	303
4	36 294,7	297,0	36 269,7	265,9	36 244,7	.....

Bande C_1. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	38 409,4	408,0	38 384,4	385,4	38 359,4	.....
1	38 349,4	353,0	38 324,4	331,7	38 299,4	.....
2	38 289,4	292	38 264,4	266,4	38 239,4	237,3
3	38 229,4	228,1	38 204,4	199	38 179,4	.....
4	38 169,4	.....	38 144,4	137,5	38 119,4	114,9
5	38 109,4	114,9	38 084,4	089,0	38 059,4	.....
6	38 049,4	.....	38 024,4	.....		

Bande C_2. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé	observé.
0	38 275,7	276,1	38 250,7	250,4	38 225,7	228,1
1	38 215,7	215	38 190,7	.....	38 165,7	.....
2	38 155,7	154	38 130,7	136,2	38 105,7	105,2
3	38 095,7	.....	38 070,7	072,8	38 045,7	.....
4	38 035,7	034,0	38 010,7	011,5	37 985,7	982,2
5	37 975,7	.....	37 950,7	956,5	37 925,7	927,5

p_0	$q_0 = 3$	
	calculé.	observé.
0	38 200,7	199
1	38 140,7	137,5
2	38 080,7	079,2
3	38 020,7	018,0
4	37 960.7	956,5

Bande C_1. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$		$q_0 = 2$		$q_0 = 3$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	37 758,4	761,3	37 733,4	.....	37 708,4	708,7
1	37 698,4	695,5	37 673,4	673,0	37 648,4	.....
2	37 638,4	.....	37 613,4	614,0	37 588,4	.....
3	37 578,4	577,6	37 553,4	554,4	37 528,4	.....
4	37 518,4	517,9	37 493,4	491,4	37 468,4	471,4
5	37 458,4	.....	37 433,4	434,9	37 408,4	411,9
6	37 398,4	395,4	37 373,4	375,4	37 348,4	345,4
7	37 338,4	338,6	37 313,4	.....	37 288,4	.....
8	37 278,4	280,5	37 253,4	.....	37 228,4	226,4

Bande C'_2. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$		$q_0 = 2$		$q_0 = 3$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	37 624,7	627,0	37 599,7	600,8	37 574,7	577,6
1	37 564,7	564,3	37 539,7	.....	37 514,7	517,9
2	37 504,7	.....	37 479,7	.....	37 494,7	451,4
3	37 444,7	.....	37 419,7	414,9	37 394,7	393,4
4	37 384,7	.....	37 359,7	.....	37 334,7	338,6
5	37 324,7	326,8	37 299,7	.....	37 274,7	273,1
6	37 264,7	265,0	37 239,7	.....	37 214,7	.....

Loi de distribution des bandes du méta-dichlorobenzène. — Le spectre d'absorption du méta-dichlorobenzène a une structure identique à celle du dérivé ortho, ce sont seulement les constantes qui ont des valeurs légèrement différentes. On le voit nettement sur les Planches I et II où les deux spectres sont juxtaposés. Les formules sont les suivantes :

$$\nu_1 = 36\,187{,}1 + (p' - p_0).1102 - p_0\,68 + (q' - q_0).692 - q_0\,30$$
$$\nu_2 = 36\,044{,}7 + (p' - p_0).1102 - p_0\,68 + (q' - q_0).692 - q_0\,30$$

Les positions des bandes les plus intenses sont :

Bande A, $p' - p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$, $p_0 = 0$, $q_0 = 0$, $\nu = 36\,187{,}1$ $\lambda = 2\,762{,}6$
$\nu = 36\,044{,}7$ $\lambda = 2\,773{,}6$

Bande B, $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = 0$, $p_0 = 0$, $q_0 = 0$, $\nu = 37\,289{,}1$ $\lambda = 2\,680{,}9$
$\nu = 37\,146{,}7$ $\lambda = 2\,691{,}2$

Bande C, $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = 0$, $p_0 = 0$, $q_0 = 0$, $\nu = 38\,383$ $\lambda = 2\,604{,}5$
$\nu = 38\,240$ $\lambda = 2\,614{,}3$

Bande D, $p' - p_0 = 3$, $q' - q_0 = 0$, $p_0 = 0$, $q_0 = 0$, $\nu = 39\,493{,}4$ $\lambda = 2\,531{,}3$
$\nu = 39\,350{,}7$ $\lambda = 2\,541{,}3$

Bande E, $p' - p_0 = 4$, $q' - q_0 = 0$, $p_0 = 0$, $q_0 = 0$, $\nu = 40\,595$ $\lambda = 2\,462{,}6$
$\nu = 40\,452{,}7$ $\lambda = 2\,471{,}3$

Nous donnons dans les tableaux suivants un certain nombre d'exemples numériques

qui montrent la concordance entre les calculs et les observations. La planche VIII donne les détails de structure de la bande B.

$$\nu_1 = 36\,187{,}1 + (p' - p_0).1102 - p_0\,68 + (q' - q_0).692 - 30\,q_0$$
$$\nu_2 = 36\,044{,}1 + (p' - p_0).1102 - p_0\,68 + (q' - q_0).692 - 30\,q_0$$

Bande A_1. $p' - p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 187,1	187,1	36 157	157
1	36 119,1	121	36 089	090
2	36 051,1	053	36 021	...
3	35 993,1	988	35 953	952,5
4	35 935,1	936		

Bande A_2. $p' - p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 044,1	038,5	36 014	...
1	35 976,1	979	35 946	945
2	35 908,1	907	35 878	876

Bande B_1. $p' - p_0 = +1$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	37 289,7	289,7	37 259,7	262,9	37 229,7	227,4
1	37 221,7	219,3	37 191,7	... .	37 161,7	160,1
2	37 153,7	151,5	37 123,7	128,8	37 093,7	095,1
3	37 085,7	081,8	37 055,7	055,1	37 025,7	023
4	37 017,7	015	36 987,7	.....	36 957,7	...
5	36 949,7	944,3	36 922,7	... .	36 889,7	...
6	36 881,7	885,7				
7	36 813,7	812,8				
8	36 745,7	.....				
9	36 677,7	674,3				
10	36 609,7	610,5				
11	36 541,7	538,5				
12	36 473,7	473				
13	36 405,7	...				
14	36 337,7	383				
15	36 269,7	234,9				
16	36 201,7	205,1				

p_0	$q_0 = 3$	
	calculé.	observé.
0	37 199,7	202,5
1	37 131,7	128,8
2	37 063,7	061,8
3	37 095,7	095,1
4	37 027,7	.....
5	36 959,7	

Bande B'_1. $p' - p_0 = +1$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 567,7	567,7	36 537,7	538,5
1	36 499,7	500,3	36 469,7	473
2	36 431,7	428,5	36 400,7	...
3	36 363,7	363,5	36 332,7	333
4	36 295,7	293,5	36 264,7	264,9

Bande B_2. $p' - p_0 = +1$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$	
	calculé.	observé.
0	37 146,7	146,7
1	37 0 8,7	075
2	37 010,7	015
3	36 942,7	944,3
4	36 874,7	870,3
5	36 806,7	808
6	36 738,7	738,3
7	36 670,7	

Bande B'_2. $p' - p_0 = +1$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 454,7	458	36 424,7	421,7
1	36 386,7	384	36 356,7	350
2	36 318,7	317	36 288,7	...
3	36 250,7	254,5		

Bande C_1. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$	
	calculé.	observé.
0	38 383	383
1	38 315	314
2	38 247	248,5
3	38 179	178
4	38 111	116
5	38 043	...
6	37 975	974,1
7	37 907	912
8	37 839	...

Bande C'_1. $p'_1 - p_0 = 2$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$	
	calculé.	observé.
0	37 661	658,5
1	37 593	596,2
2	37 525	528,6
3	37 457	...
4	37 389	389,6
5	37 321	326,6
6	37 253	252,9

Bande C''_1. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = -2$.

p_0	$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.
0	36 939	944
1	36 851	846,3
2	36 783	779,3
3	36 715	711,3
4	36 647	...
5	36 579	...

Bande C_2. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$	
	calculé.	observé.
0	38 240	...
1	38 172	172
2	38 104	106
3	38 036	033,6
4	37 968	...
5	37 900	899,5
6	37 832	...
7	37 764	755

Loi de distribution des bandes de l'ortho-dibromobenzène. — Le spectre d'absorption de l'ortho-dibromobenzène a une structure très semblable à celle de l'ortho-dichlorobenzène. On remarque également de grandes périodes α' et des périodes plus petites β'.

Mais il existe une différence très frappante entre les deux spectres. Tandis que celui du dérivé chloré est formé de bandes très nettes où l'on peut même reconnaître une structure fine, correspondant à la rotation de la molécule, le spectre du dérivé bromé est formé

Bande C_2. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$	
	calculé.	observé.
0	37 518	519,2
1	37 450	450,4
2	37 382	389,6
3	37 314	...
4	37 246	242,8
5	37 178	...
6	37 110	109,6
7	37 032	...
8	36 964	965,9
9	36 896	900,5
10	36 828	827,3
11	36 760	759,8
12	36 692	691,3
13	36 624	623,2
14	36 556	552
15	36 498	500,3

de bandes assez floues, même pour le groupe A; on ne reconnaît aucune structure fine, les bords des bandes sont effacés, de sorte que la mesure de la position des bandes ne peut être faite qu'avec une certaine indétermination qui peut atteindre quelquefois 10 cm^{-1} et même plus, surtout pour les groupes B et C.

La formule générale qui représente la distribution des bandes est :

$$\nu_1 = 36\,110{,}5 + (p' - p_0).887 - 66\,p_0 + (q' - q_0).502{,}5 - q_0.23$$
$$\nu_2 = 35\,895 + (p' - p_0).887 - 66\,p_0 + (q' - q_0).502{,}5 - q_0.23.$$

Les tableaux suivants contiennent un certain nombre d'exemples qui montrent le degré de concordance. Dans ce cas, vu l'indétermination dans la mesure de la position des bandes, les écarts entre les nombres calculés et observés sont plus grands que dans les dérivés dichlorés.

Mais au point de vue de la représentation de la structure du spectre, les formules précédentes sont très satisfaisantes, puisque les intensités des bandes correspondent bien aux prévisions théoriques.

Bande A_1. $p' - p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 110,5	110,5	36 087,5	089	36 064,5	065,5
1	36 044,5	043,5	36 021	016,5	35 998,5	991
2	35 978,5	974,5	35 955,5	951,5	35 932,5	940
3	35 912,5	917,5	35 889,5	895,5	35 866,5	878
4	35 846,5	849	35 823,5	831,6	35 800,5	...
5	35 780,5	785	35 757,5	...	35 734,5	741
6	35 714,5	718,5	35 691,5	690		
7	35 648,5	659,5				

Bande A_2. $p' - p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	35 895,5	895,5	35 872,5	878,5
1	35 829,5	831,6	35 806,5	floue
2	35 763,5	floue	35 740,5	741
3	35 697,5	690	35 676,5	...
4	35 631,5	631		

Bande B_1. $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé
0	36 997,5	997,5	36 974,5	971	36 951,5	949
1	36 931,5	934	36 908,5	901	36 885,5	...
2	36 865,5	875 floue	36 842,5	...	36 819,5	...
3	36 799,5	803	36 776,5	774		
4	36 733,5	742	36 710,5	705		
5	36 667,5	674				
6	36 601,5	611				
7	36 535,5	525				
8	36 469,5	471				

Bande B_2. $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 774,5	774	36 751	742
1	36 708	705	36 685	...
2	36 642	...	36 619	...
3	36 576	578	36 543	...
4	36 510	510		
5	36 444	447,5		
6	36 378	375,5		
7	36 312	318,5		
8	36 246	246,7		
9	36 180	.....		

Bande B'_1. $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 471,5	471,5	36 448,5	447,5	36 425,5	424,5
1	36 405,5	400	.....	...	36 359,5	358
2	36 339,5	341,5	36 382,5	318,5	36 293,5	296
3	36 273,5	273,2	36 316,5	246,7	36 227,5	229,2
4	36 207,5	201,3	36 250,5	...		
5	36 141,5	133,1	36 184,5	...		

Bande B'_2. $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	36 248,5	246,7	36 225,5	220,2
1	36 182,5	174,8	36 159,5	...
2	36 116,5	110,5	36 093,5	089,8
3	36 056,5	...	36 027,5	...

Bande B''_1. $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = 2$.

p_0	$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.
0	35 946,0	951,5
1	35 880,0	878,5
2	35 814,0	...
3	35 748,0	741,0
4	35 682,0	620,0
5	35 616,0	. .

Bande B''_2. $p' - p_0 = 1$, $q' - q_0 = -2$.

p_0	$q_0 = 2$		$q_0 = 3$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	35 723,0	718,5	35 700,0	690
1	35 657,0	659,5	35 634,0	631
2	35 591,0	...		

Bande C_1. $p' - p_0 = 2$ ($\alpha' = 875{,}5$), $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$		$q_0 = 1$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	37 873	873	37 850	854
1	37 807	floue	37 784	floue
2	37 741	—	37 718	—
3	37 675	—	37 652	648

Bande C_2. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = 0$.

p_0	$q_0 = 0$	
	calculé.	observé.
0	37 647,5	647,5
1	37 581,5	583
2	37 515,5	515.6
3	37 449,5	449,1
4	37 383,5	...
5	37 317,5	...

Bande C'_1. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$		$q_0 = 2$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.
0	37 347,5	...	37 324,5	...
1	37 281,5	269,6 floue	37 258,5	250,5
2	37 215,5	228,6	37 192,5	...
3	37 149,5	...	37 126,5	124,3

Bande C'_2. $p' - p_0 = 2$, $q' - q_0 = -1$.

p_0	$q_0 = 1$	
	calculé.	observé.
0	37 122	...
1	37 056	047,1
2	36 990	997

Loi de distribution des bandes du méta-dibromobenzène. — Le méta-dibromobenzène a un spectre d'absorption semblable à celui de l'ortho. C'est un spectre formé de doublets et ayant deux fréquences de vibration fondamentales.

Les formules qui représentent le spectre d'absorption sont :

$$\nu_1 = 36\ 050 + (p' - p_0).958 - 70.p_0 + (q' - q_0).512 - 27.q_0$$
$$\nu_2 = 35\ 803 + (p' - p_0).958 - 70.p_0 + (q' - q_0).512 - 27.q_0.$$

La concordance entre les positions des bandes calculées et observées est du même genre que dans les cas précédents; nous ne donnons pas d'exemples numériques, nous nous contentons d'indiquer seulement les positions des bandes principales :

Bandes A, $p' - p_0 = 0$, $p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$, $q_0 = 0$
A_1 $\nu_1 = 36\ 050$, $\lambda_1 = 2\ 773{,}1$ Å
A_2 $\nu_2 = 35\ 803$, $\lambda_2 = 2\ 792{,}2$ Å

Bandes B, $p' - p_0 = 1$, $p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$, $q_0 = 0$
B_1 $\nu_1 = 37\ 008$, $\lambda_1 = 2\ 701{,}3$ Å
B_2 $\nu_2 = 36\ 761$, $\lambda_2 = 2\ 719{,}5$ Å

Bandes C, $p' - p_0 = 2$, $p_0 = 0$, $q' - q_0 = 0$, $q_0 = 0$
C_1 $\nu_1 = 37\ 966$, $\lambda_1 = 2\ 633{,}2$
C_2 $\nu_2 = 37\ 719$, $\lambda_2 = 2\ 650{,}4$

Bandes B', $p' - p_0 = 1$, $p_0 = 0$, $q' - q_0 = -1$, $q_0 = 1$
B'_1 $\nu_1 = 37\ 469$, $\lambda_1 = 2\ 668{,}1$
B'_2 $\nu_2 = 37\ 222$, $\lambda_2 = 2\ 685{,}8$

(*A suivre.*)