



HAL
open science

Contribution à l'étude du spectre d'absorption infrarouge de quelques composés organiques cycliques et acycliques

R. Freymann, A. Naherniac

► **To cite this version:**

R. Freymann, A. Naherniac. Contribution à l'étude du spectre d'absorption infrarouge de quelques composés organiques cycliques et acycliques. *Journal de Physique et le Radium*, 1934, 5 (2), pp.75-84. 10.1051/jphysrad:019340050207500 . jpa-00233205

HAL Id: jpa-00233205

<https://hal.science/jpa-00233205>

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.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE DE QUELQUES COMPOSÉS ORGANIQUES CYCLIQUES ET ACYCLIQUES

Par MM. R. FREYMANN et A. NAHERNIAC.

Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Les auteurs décrivent un spectromètre enregistreur pour la région $0,8 - 1,2 \mu$ utilisant des fentes occupant 3λ dans le spectre; cet appareil leur a permis d'observer des structures complexes pour les bandes d'absorption de composés cycliques et acycliques à l'état liquide, notamment pour le benzène.

Par ailleurs les auteurs proposent de nouvelles suites pour classer certaines bandes du benzène et considèrent le problème de la structure de la molécule de benzène

Depuis quelques années, au fur et à mesure que les recherches théoriques sur la structure des molécules se poursuivent, la nécessité d'étudier expérimentalement les spectres d'absorption infrarouge des corps liquides ou gazeux avec une grande dispersion s'est précisée. Aujourd'hui encore, ces recherches sont en nombre relativement limité, surtout pour les molécules complexes, celles des composés benzéniques par exemple; néanmoins, en vue d'un développement théorique futur, il nous a paru intéressant de rassembler ici les données actuelles sur le spectre infrarouge du benzène et plus particulièrement sur les mesures utilisant une grande dispersion. Cette étude comprendra trois parties :

I. La description du spectromètre enregistreur pour la région $0,8 - 1,2 \mu$ que nous avons réalisé et qui, possédant un assez grand pouvoir de résolution, nous a permis d'observer des structures complexes des bandes.

II. L'étude du spectre d'absorption de quelques composés organiques à l'aide de ce dispositif.

III. L'étude des données expérimentales de divers auteurs sur le spectre d'absorption infrarouge du benzène. Nous ferons un essai de classification de quelques-unes de ces bandes.

1. Spectromètre enregistreur pour le proche infrarouge.

Dispositif optique et électrique. — L'un de nous a décrit dans le détail ⁽¹⁴⁾ un spectromètre pour la région $0,8 - 1,2 \mu$ dont la figure 1 donne le schéma.

Rappelons que la source S utilisée est la cathode d'une lampe pointolite dont l'image est formée sur la fente f_1 ($0,4$ mm de largeur) du collimateur L_1 , après traversée de la cuve d'absorption C (*). La lumière

tombe ensuite sur le réseau R mobile par rapport au cercle divisé A; après diffraction, le faisceau est mis au point sur la fente f_2 ($1/10$ mm) placée devant l'appareil récepteur T. Ce récepteur est constitué par une cellule photorésistante à l'oxysulfure de thallium (cellule Céma-Fournier étudiée par Dubois ⁽¹²⁾), reliée à un amplificateur à triodes (3 étages d'amplification), un redresseur et un galvanomètre G.

Dispositif enregistreur. — A cet appareil nous avons, sur les conseils de M. J. Lecomte, adapté un dispositif enregistreur qu'il avait déjà employé dans son spectromètre pour la région $6 - 20 \mu$ ⁽¹⁷⁾. Le principe de ce dispositif, dû à Angström ⁽¹⁾ est le suivant :

On forme l'image de la source ponctuelle S sur le papier photographique P par l'intermédiaire de quatre miroirs (voir fig. 2) :

1° Le miroir concave M_1 du galvanomètre (2 m de rayon de courbure).

2° Le système de miroirs plans fixes M_2 et M_3 dont les intersections avec un plan horizontal sont rectangulaires; cet ensemble permet de transformer le mouvement dans un plan horizontal du rayon $M_1 M_2$ en un mouvement dans un plan vertical de $M_3 M_4$.

3° Le miroir M_4 lié de façon rigide au réseau et pouvant par suite tourner avec lui.

Le papier photographique P (feuille 20×30 cm) est placé verticalement et reste fixe. Avec cette disposition des miroirs, sur le papier, les ordonnées correspondent aux élongations du galvanomètre (transmission) et les abscisses aux rotations du réseau (longueurs d'onde).

La rotation du réseau par rapport au cercle divisé s'effectue à l'aide de la poulie p qui déplace le bras B par l'intermédiaire de la vis V; cette poulie est entraînée par un moteur démultiplié.

(*) Les cuves utilisées ont des épaisseurs de 70; 30; 20; 10; 5 ou 1 cm.

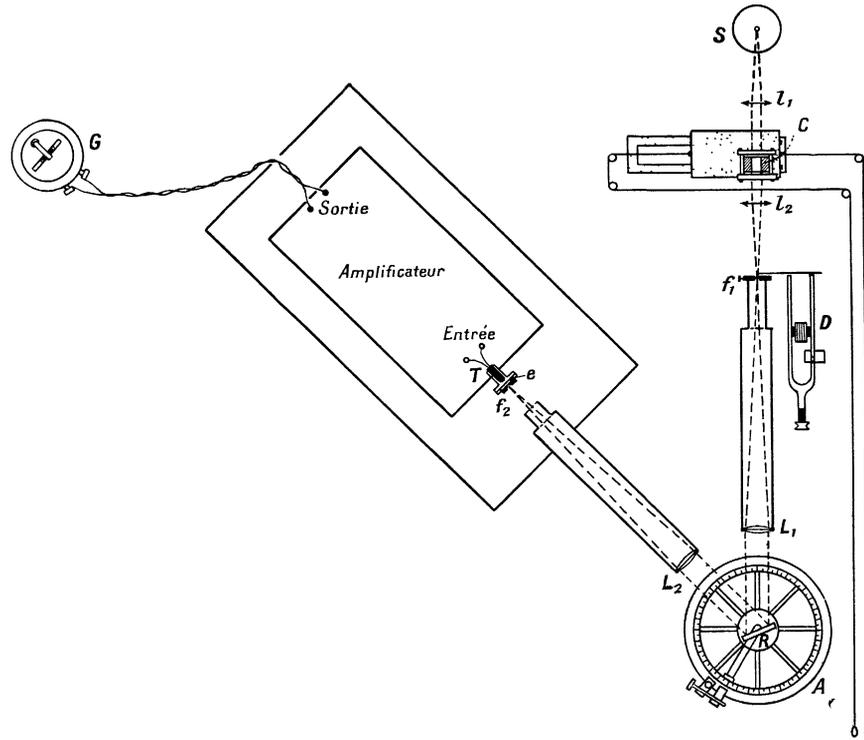


Fig. 1. — Schéma du spectromètre (0,8 à 1,2 μ).

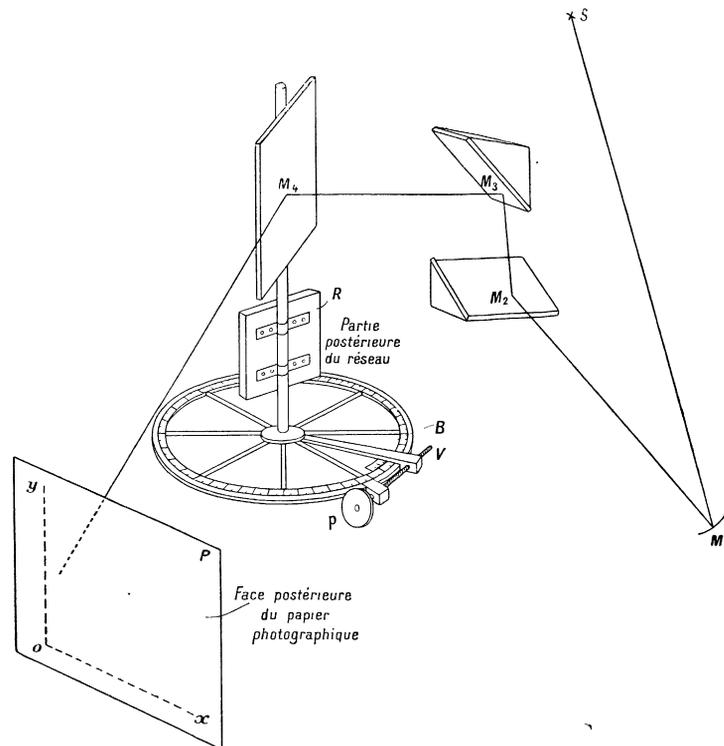


Fig. 2. — Dispositif enregistreur. (Les axes de rotation de R et M₄ sont confondus avec l'axe du cercle gradué.)

Etalonnage de l'appareil. Précision des mesures.

— L'étalonnage de l'appareil s'effectue comme suit : On repère sur le cercle divisé les positions de l'image O et de la raie 10 140 Å du mercure, puis on détermine par la formule

$$\lambda = \lambda_{\text{Hg}} \frac{\sin \theta}{\sin \theta_{\text{Hg}}}$$

les longueurs d'onde correspondant aux positions $\theta_1, \theta_2, \dots$ du réseau. Ceci réalisé, on fait tracer au spot des axes verticaux pour ces diverses positions $\theta_1, \theta_2, \dots$ sur un papier photographique (par l'introduction d'un courant auxiliaire dans le galvanomètre); ce papier servira ultérieurement à étalonner un enregistrement quelconque. Dans ce but, avant d'effectuer un enregistrement, on fera tracer au spot un axe vertical pour la position θ_1 ; les longueurs d'onde des bandes d'absorption seront ensuite mesurées en interpolant

entre les valeurs $\theta_1, \theta_2, \dots$ en s'aidant du papier étalon.

Un enregistrement complet comporte deux courbes : 1° sans cuve d'absorption; 2° avec cuve; la durée d'une mesure est d'environ vingt minutes: la constance de l'intensité de la source lumineuse s'est montrée très satisfaisante pour ce laps de temps.

La précision des mesures de longueur d'onde pour des bandes bien définies est d'environ $\pm 5 \text{ \AA}$: sur le papier photographique, le spectre occupe environ 25 cm entre 8 370 Å et 11 600 Å, soit sensiblement 13 Å au mm.

2. Recherches vers 1,0 μ .

L'enregistreur ainsi réalisé nous a permis non seulement de réduire notablement la durée des mesures (de 3 heures à 20 minutes), mais aussi d'observer dans le spectre des détails qui échappaient auparavant.

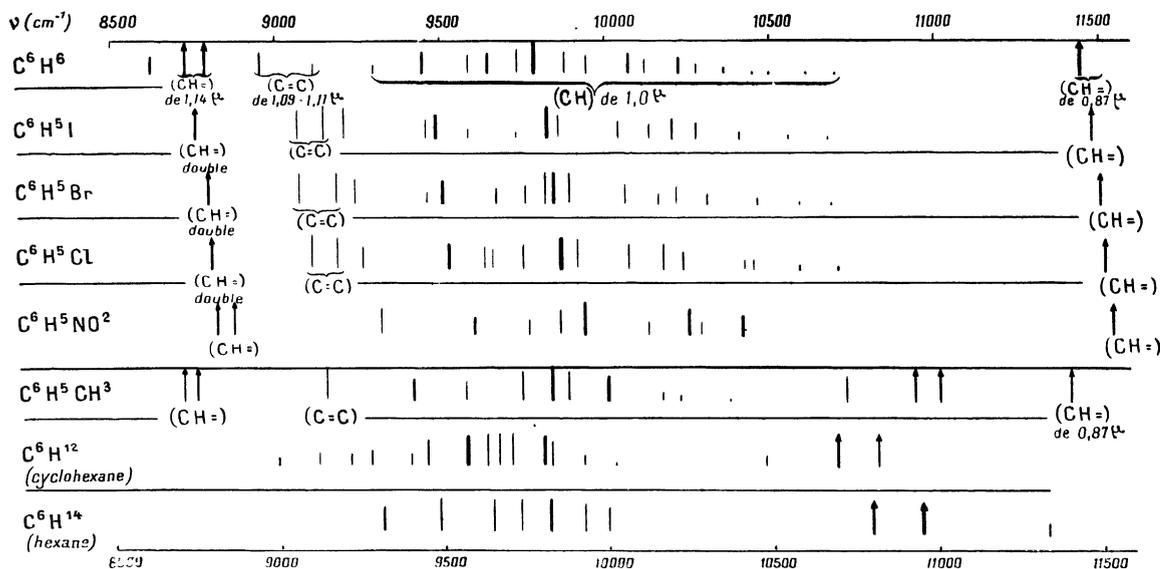


Fig. 3. — Les traits gras correspondent à des bandes bien définies.

Composés benzéniques. — C'est ainsi qu'en étudiant le spectre d'absorption du benzène liquide sous 5 cm d'épaisseur, nous avons observé :

1° Des bandes déjà connues à 0,87 et 1,14 μ environ (¹⁴); ces bandes (CH=) correspondent aux bandes de 0,9 et 1,2 μ des carbures saturés, mais sont *déplacées vers les courtes longueurs d'onde du fait de l'existence des doubles liaisons*;

2° Des bandes à 1,09 et 1,11 μ environ, déjà signalées (¹⁴) et dont l'existence semble plaider en faveur de l'existence de doubles liaisons dans la molécule de benzène puisqu'elles apparaissent pour Cl²C=C Cl² (fig. 5);

3° Une bande faible vers 1,0 μ présentant une dentelure très complexe que l'on n'avait pas encore signalée et qui se reproduisait chaque fois que nous répétions l'expérience. Comme il a été indiqué dans une note

antérieure (¹⁵) et comme le montrent les figures 3 et 4, ainsi que le tableau I, en utilisant des cuves de plus grande épaisseur (20, 30 ou 70 cm), la structure complexe de cette bande faible a pu être étudiée; comme d'ailleurs le même aspect général et les mêmes composantes se retrouvent pour un benzène spécialement purifié (*), il est peu vraisemblable que la bande puisse appartenir à une impureté quelconque.

Ces résultats ont conduit à étudier d'autres dérivés benzéniques : iodobenzène, bromobenzène, chlorobenzène, nitrobenzène, toluène, anisol et alcool benzylique. Comme le montre la figure 3, on retrouve toujours, avec un aspect plus ou moins semblable, la bande de 1,0 μ .

(*) Ce produit nous a été aimablement fourni par la Société des Matières Colorantes de Saint-Denis que nous tenons à remercier ici.

TABLEAU I. — Bandes (CH) de 4,0 μ .

C ⁶ H ⁶		C ⁶ H ⁵ I		C ⁶ H ⁵ Br		C ⁶ H ⁵ Cl		C H ⁵ NO ²		C ⁶ H ⁵ CH ³	
λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
9 347?	10 699	9 366?	10 677	9 445?	10 588	9 340?	10 706	9 601	10 416	9 320 f	10 729
9 425?	10 610	9 471?	10 558	9 560 f	10 460	9 445?	10 588	9 718?	10 290	9 640?	10 373
9 523 f	10 501	9 614?	10 402	9 698?	10 312	9 569 f	10 450	9 757	10 249	9 783 f	10 222
9 569 f	10 450	9 731 f	10 276	9 786 f	10 218	9 595?	10 422	9 874 f	10 128	9 835?	10 168
9 653	10 359	9 796	10 208	9 848 f	10 154	9 770 f	10 236	10 067	9 933	9 997	10 003
9 731 s	10 276	9 867	10 135	9 939 f	10 061	9 829 f	10 174	10 141 s	9 861	10 116 s	9 885
9 783 i	10 222	9 959	10 041	10 122 s	9 889	9 930	10 070	10 237 f	9 768	10 171	9 832
9 881 s	10 121	10 147 s	9 855	10 160	9 842	10 086 s	9 915	10 419	9 598	10 263 s	9 744
9 932 i	10 068	10 189	9 814	10 189	9 814	10 139	9 863			10 458 f	9 562
10 055 s	9 945	10 276?	9 731	10 282?	9 751	10 256 f	9 750			10 626	9 411
10 123 s	9 878	10 432 f	9 586	10 347	9 665	10 360?	9 652				
10 220	9 785	10 542	9 486	10 520	9 506	10 386?	9 629				
10 270 s	9 737	10 574 s	9 457	10 825?	9 238	10 503	9 521				
10 373 i	9 640										
10 432 s	9 586										
10 593	9 440										
10 756 f	9 297										
CHCl ³		CH ² Cl ²		CH ³ OH		C ⁶ H ¹²		C ⁶ H ¹⁴		CHCl = CCl ²	
λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
9 887?	10 115	9 595 f	10 422	9 790?	10 214	9 974 f	10 026	9 800 f	10 204	9 425?	10 610
10 160	9 843	9 666 f	10 343	9 913?	10 088	10 076 f	9 925	9 998 f	10 002	9 504	10 522
10 354?	9 658	9 705 s	10 304	10 010?	9 990	10 172 f	9 831	10 180	9 833	9 601?	10 416
10 600 s	9 434	9 855?	10 147	10 073	9 927	10 196 f	9 808	10 276 s	9 731	9 874	10 127
10 665	9 376	9 894	10 107	10 153 s	9 849	10 306 s	9 703	10 367 s	9 646	10 011	9 989
11 051 f	9 049	9 994	10 006	10 237 s	9 768	10 347	9 664	10 543 s	9 485	10 092?	9 909
		10 036 f	9 964	10 452 s	9 592	10 386 s	9 628	10 737	9 314	10 153	9 870
		10 104 f	9 897	10 497 s	9 526	10 452 s	9 568			10 250	9 756
		10 160 s	9 842	10 697	9 348	10 581	9 451			10 330	9 680
		10 213	9 791			10 665 f	9 398			10 445?	9 574
		10 295 s	9 713			10 776 f	9 280			10 652	9 388
		10 439 s	9 579			10 851?	9 216				
		10 497	9 526			10 966	9 119				
		10 587?	9 445			11 114?	8 998				
		10 632	9 406								
		10 762	9 292								
		10 909 f	9 167								

i = bande intense *s* = bande satellite *f* = bande faible ? = bande très faible.
 Les bandes très intenses sont encadrées.

Les longueurs d'onde λ sont exprimées en μ ; les $\frac{1}{\lambda} = \nu$ en cm⁻¹.

Dans ce tableau on n'a pas porté la bande (OH) de CH³OH, bande d'ailleurs très faible.

Toutefois, on remarquera que les diverses compo-

courtes longueurs d'onde par rapport à celles du benzène, déplacement qui va en croissant avec le moment électrique des molécules; le plus faible déplacement s'observe pour l'iodobenzène, puis viennent dans l'ordre croissant: bromobenzène, chlorobenzène, nitrobenzène (voir tableau I bis).

Le tableau I bis montre que ces observations — pour des groupements électronégatifs — sont en accord avec celles faites par l'un de nous (14) pour les bandes (CH =) de 0,87 et 1,14 μ pour les mêmes composés benzéniques; on notera toutefois que l'effet de substitution est sensiblement plus marqué pour les bandes (CH) que pour les bandes (CH =) (tableau I bis).

Remarque. — En ce qui concerne les substituants électropositifs (CH³, NH²) on ne saurait dire s'il y a un déplacement, puisque la bande faible de 1,0 μ est masquée par les bandes caractéristiques des oscillateurs CH saturés (de CH³) ou NH, très intenses dans cette région.

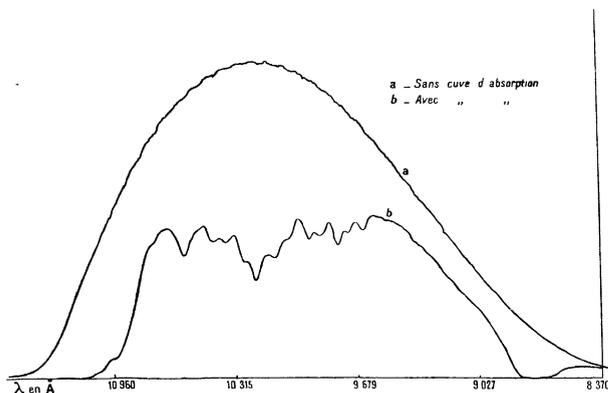


Fig. 4. — Spectre d'absorption du benzène.

santes — tout au moins les plus intenses — sont systématiquement déplacées, dans notre région, vers les

TABLEAU I bis.

SUBSTANCE	BANDES (CH)				BANDES (CH =)				MOMENT ÉLECTRIQUE
	λ (Å)	Δλ (Å)	λ (Å)	Δλ (Å)	λ (Å)	Δλ (Å)	λ (Å)	Δλ (Å)	
C ⁶ H ⁶	10 220	0	10 593	0	8 737	0	11 422	0	0 × 10 ⁻¹⁸ C. G. S.
C ⁶ H ⁵ I.....	10 189	— 31	10 542	— 51	8 712	— 25	11 409	— 13	1,2 —
C ⁶ H ⁵ Br.....	10 160	— 60	10 520	— 73	8 698	— 39	11 376	— 46	1,5 —
C ⁶ H ⁵ Cl.....	10 139	— 81	10 503	— 90	8 678	— 59	11 362	— 60	1,52 —
C ⁶ H ⁵ NO ²	10 067	— 153	10 419	— 174	8 641	— 96	11 307	— 115	3,9 —

Dans ce tableau, pour les bandes (CH) de 1,0 μ, on ne donne les déplacements que pour les composantes très intenses.

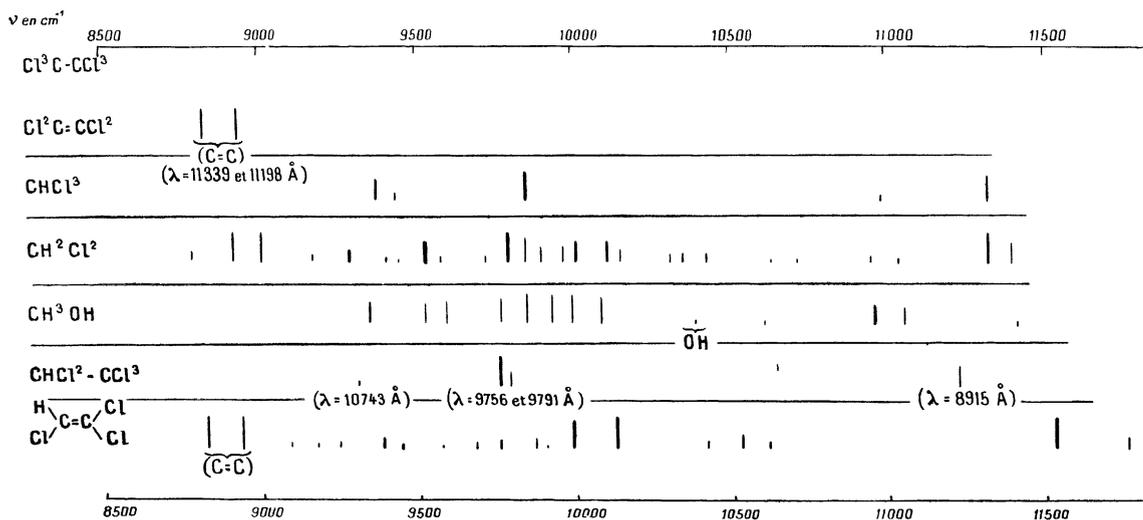


Fig. 5.

Composés acycliques. — Etant donné la structure complexe de la bande faible de 1,0 μ trouvée pour les composés benzéniques, il était intéressant d'étudier vers 1,0 μ la bande correspondante, déjà connue, des

composés saturés. Nous avons également trouvé une structure complexe non encore signalée.

Ces recherches ont montré en outre que la bande de 1,0 μ des composés benzéniques ne peut être attri-

buée ni à C—C ni à C = C (puisque'elle n'apparaît ni pour Cl³C — CCl³ ni pour Cl²C = CCl²), mais bien à l'oscillation de l'H par rapport au C.

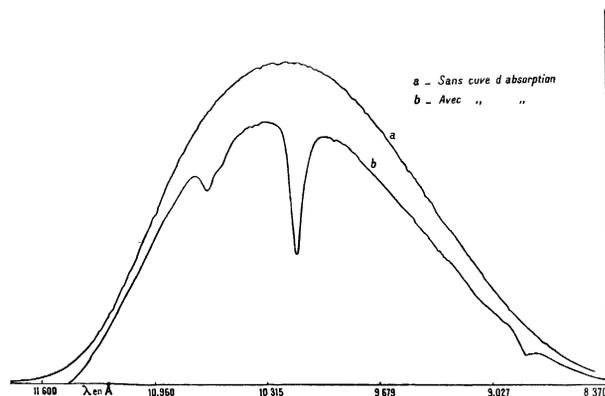


Fig. 6. — Spectre d'absorption du chloroforme.

Comme on le voit sur les figures 5 et 6, CHCl³ et

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$$

composés saturés ne contenant qu'un seul H dans la molécule ont un spectre relativement

simple; lorsque l'on passe à $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ (une double liaison dans la molécule) ou à CH²Cl² (*), CH³OH, C²H²I, C⁴H⁹OH, CH²Cl—CH²Cl, CH²Br—CH²Br, cyclohexane, hexane (plusieurs H dans la molécule), le spectre devient beaucoup plus complexe.

En ce qui concerne l'interprétation de la structure complexe de ces bandes, il semble qu'elle doit être recherchée dans une direction analogue à celle prise par

Dennison et Ingram ⁽¹¹⁾ pour l'étude de la bande de 0,88 μ du méthane, harmonique de la bande de 3,3 μ. Ces auteurs introduisent un potentiel perturbateur représentant les forces anharmoniques dans l'équation de Schrödinger; il en résulte une complexité des niveaux d'énergie qui amène une structure complexe des bandes.

3. Le spectre d'absorption infrarouge du benzène.

Essayons maintenant de coordonner les recherches faites par divers auteurs sur le spectre d'absorption du benzène.

Dés travaux de ce genre ont été faits à propos de l'effet Raman, notamment par Kohlrausch ⁽¹⁶⁾, Bhagavantam ⁽⁴⁾ et surtout par Cabannes et Rousset ⁽⁸⁾ qui se sont particulièrement attachés à la polarisation des raies Raman. En ce qui concerne plus spécialement l'infrarouge MM. J. Lecomte et P. Lambert en ont déjà présenté un exposé d'ensemble ⁽¹⁸⁾; aussi insisterons-nous plus particulièrement sur la région 0,8-7 μ pour laquelle une grande dispersion a pu être utilisée. Les valeurs correspondantes ont été reproduites (échelle des fréquences) dans la figure 7 (**).

A. Essai de classification des bandes du benzène en suites. — Il semble possible de considérer 6 suites; (fig. 7).

1° Deux suites ont été données récemment par J. Lecomte :

$$\begin{aligned} \nu_1 &= 677 + 170n + n^2 \\ \nu_2 &= 767 + 188n + 4n^2. \end{aligned}$$

Elles permettent de classer les bandes suivantes (tableau II) (Cabannes et Rousset ont donné un autre aspect à la classification de quelques-unes de ces bandes) :

TABLEAU II.

	1	2	3	4	5	6	7	8
ν_1 obs.....	677	847	1 022	1 267	1 366			
λ_1 obs.....	14,75 μ	11,80 μ	9,78 μ	7,9 μ	7,32 μ			
ν_2 obs.....	770	962	1 155	1 366	1 612	1 817	2 040	2 272
λ_2 obs.....	13 μ	10,39 μ	8,65 μ	7,32 μ	6,2 μ	5,5 μ	4,9 μ	4,4 μ

2° Ellis ⁽¹³⁾ et Barnes-Fulweiler ⁽³⁾ ont indiqué une suite partant de 3,27 μ (comme fondamental) en accord avec la classification de Cabannes et Rousset ⁽⁸⁾ et ayant

pour harmoniques 2, 3, 4, les bandes de 1,68; 1,14 et 0,87 μ, la formule utilisée étant :

$$\nu = 25 + 3 083n - 57,5n^2.$$

(*) On remarque sur la figure 5 que le spectre de CH²Cl² présente 3 bandes vers 1,11 à 1,13 μ, que l'on retrouve d'ailleurs pour CH²Br — CH²Br et CH²Cl — CH²Cl; ces bandes se trouvent sensiblement à la même place que les bandes schématisées par (C = C), mais il est vraisemblable qu'elles appartiennent à l'harmonique de 1,2 μ.

(**) Les fréquences correspondant à la région étudiée par Brackett ayant été déterminées par interpolation sur ses courbes nous faisons toutes réserves, relativement à la précision des

valeurs introduites dans cette figure; notons également ici que les fréquences indiquées par Daugherty correspondant à une dispersion relativement faible sont connues avec une précision médiocre. En ce qui concerne les intensités des bandes les erreurs sont certainement considérables et certains harmoniques pourraient, dans la figure 7, paraître plus intenses que le fondamental: cela tient à l'imprécision des mesures actuelles d'intensité dans l'infrarouge: devant cette difficulté nous nous sommes bornés à indiquer pour chaque auteur les intensités relatives résultant de l'examen de ses courbes.

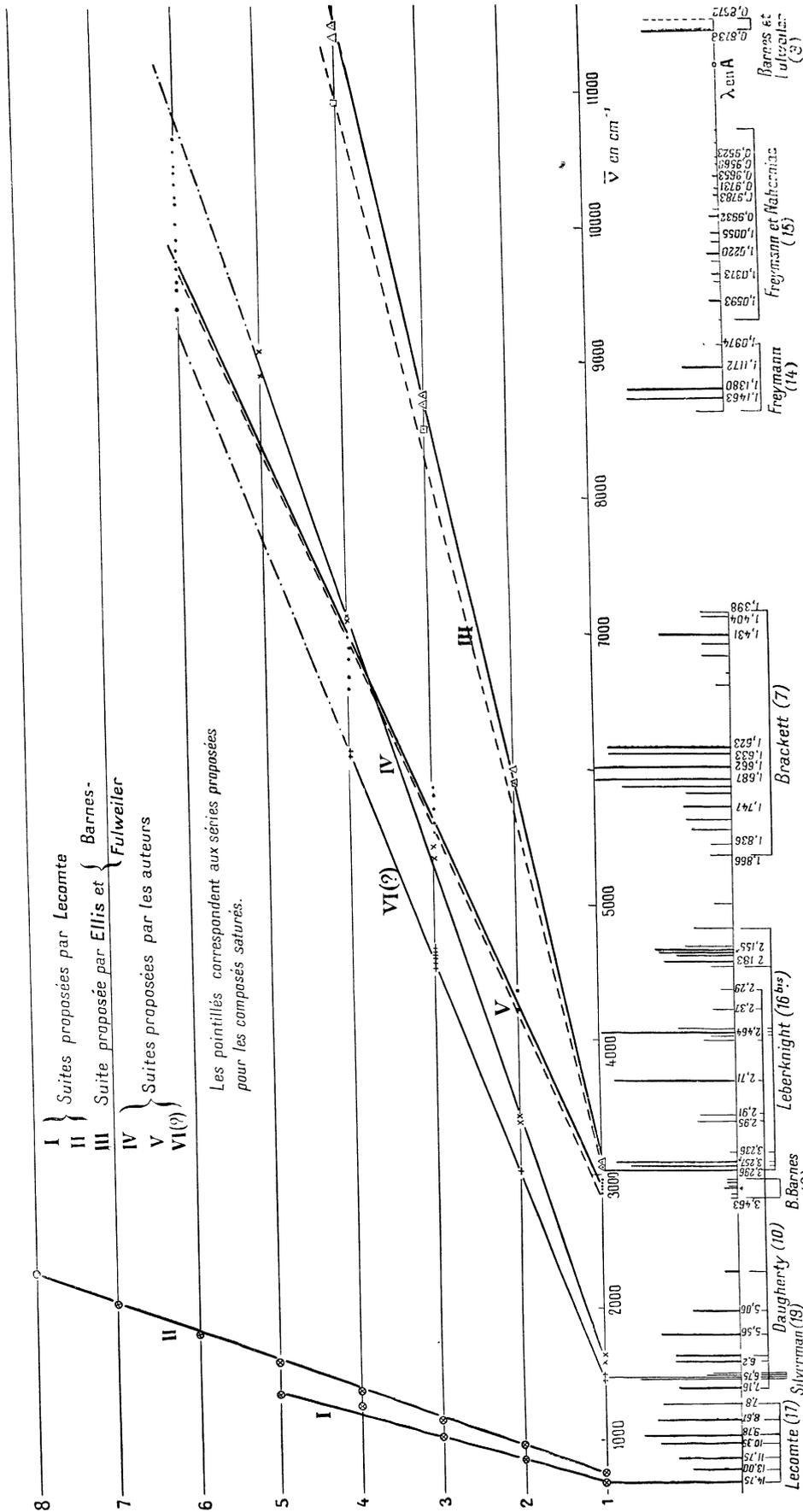


Fig. 7. — Classification du spectre d'absorption du benzène en suites.

Mais comme le montre la figure 7 toutes ces bandes sont doubles; nous avons par suite été amenés à retoucher la classification précédente suivant les formules :

$$\nu_3 = 138 + 2\,987\tau - 34,7n^2$$

$$\nu_3' = 138 + 2\,967n - 35,1n^2$$

d'où il résulte les suites :

TABLEAU III.

	1	2	3	4
ν_3 obs.....	3 090	6 017	8 787	11 531
λ_3 obs.....	3,236 μ	1,662 μ	1,1380 μ	0,8672 μ
ν_3' obs.....	3 070	5 926	8 723	11 444
λ_3' obs.....	3,257 μ	1,687 μ	1,1463 μ	0,8738 μ

Notons qu'en ce qui concerne la bande de 0,87 μ du benzène, Barnes et Fulweiler indiquent ⁽³⁾ qu'ils l'ont dédoublée, sans fournir d'indication numérique; si nous ne pouvons affirmer de façon certaine l'existence de ce dédoublement pour le benzène, nous avons réussi à dédoubler nettement la bande correspondante du nitrobenzène (sous 30 cm d'épaisseur); la position indiquée dans le tableau III a été obtenue en prenant le $\Delta\nu$ correspondant.

3° Nous croyons pouvoir proposer deux nouvelles suites : Pour celles-ci nous donnerons seulement les tableaux des divers harmoniques et représenterons comme précédemment les suites sur la fig. 7 mais nous ne donnerons pas de formule empirique : en effet la

plupart de ces bandes étant complexes — et cette complexité étant encore mal connue, — il nous semble illusoire de proposer actuellement des formules précises.

A) Une suite pourrait partir de 6,2 μ environ comme fondamental (bande observée par Daugherty ⁽¹⁰⁾). Elle coïnciderait avec la présence de doubles liaisons (C=C) dans la molécule car ce fondamental se retrouve dans les spectres Raman pour Cl²C = CCl² comme pour le benzène. A cette suite appartiendraient les bandes de 1,09 et 1,11 μ trouvées également pour Cl²C = CCl² et le benzène par l'un de nous ⁽¹⁴⁾. On a donc le tableau IV :

TABLEAU IV.

	1	2	3	4	5
ν_4 obs.....	vers 1 615 Daugherty ⁽¹⁰⁾	vers 3 390-3 440 Daugherty ⁽¹⁰⁾	vers 5 359-5 447 Brackett ⁽⁷⁾	vers 7 130 Brackett ⁽⁷⁾	8 951-9 113 Auteurs
λ_4 obs.....	6,2 μ	2,95-2,91 μ	1,866-1,836 μ	1,404-1,398 μ	1,1172-1,0974 μ

Notons à l'appui de l'existence de cette nouvelle série que la fréquence 1600 cm^{-1} (6,2 μ) est utilisée par Cabannes et Rousset ⁽⁸⁾ dans leur classification et que leur schéma correspond bien à l'oscillation (C=C); ajoutons toutefois que ces auteurs indiquent cette fréquence comme absente dans l'infrarouge alors que les mesures de Daugherty ⁽¹⁰⁾ ont confirmé son existence et que, selon lui, pour C⁶H³l cette bande serait aussi intense que celle de 6,75 μ . Toutefois, pour confirmer entièrement notre point de vue, il serait indispensable d'étudier entre 1 et 7 μ l'absorption de Cl²C = CCl², ce qui, à notre connaissance, n'a pas été fait jusqu'ici.

B) Une nouvelle suite comprenant des bandes faibles de structure complexe pourrait partir de 3, 4 μ environ

donnée par Kohlrausch ⁽¹⁶⁾ mais non utilisée par Cabannes et Rousset. En effet B. Barnes ⁽²⁾ a trouvé une bande, faible de structure complexe dans cette région; il est peu vraisemblable que cette bande soit un harmonique de 6,75 μ puisqu'on la retrouve, à 2947 cm^{-1} dans le spectre Raman ^(*).

A cette suite appartiendraient également les bandes faibles ayant toutes une structure complexe données par le tableau V et notamment l'harmonique 6 serait en partie ou en totalité, la bande dont il est question (p. 77); l'harmonique 2 serait une bande signalée par Daugherty.

(*) Des discussions ont d'ailleurs lieu à son sujet ^(16,6) et Bourguel y voyait la possibilité de l'existence de plusieurs benzènes (6).

TABLEAU V.

	1	2	3	4	5	6
ν_3 obs.	bande complexe entre 2 850 et 2 956 B. Barnes ⁽²⁾	vers 4 365 Daugherty ⁽¹⁰⁾	bande complexe vers 5 700 Brackett ⁽⁷⁾	bande complexe vers 7 000 Brackett ⁽⁷⁾	vers 8 400	bande complexe entre 9 300 et 10 700 Auteurs
λ_3 obs	3,508-3,383 μ	2,29 μ	1,75 μ	1,43 μ	non observée	1,0756 0,9347 μ

Jusqu'ici l'harmonique 5 n'a pas encore été observé : étant donnée la faible intensité de la bande il serait indiqué de reprendre les mesures vers 1, 2 μ , avec une grande dispersion et une grande épaisseur de liquide, afin de pouvoir confirmer notre classification.

1^{re} Remarque. — On pourrait envisager une autre suite (comme l'avait fait Ellis ⁽¹³⁾ sous une forme voisine); Elle partirait de la bande complexe de 6,75 μ Silvermann ⁽¹⁹⁾ comme fondamental; l'harmonique 2 ferait partie d'une bande à 3,29 μ résolue par B. Barnes ⁽²⁾ et l'harmonique 3 appartiendrait à la bande complexe de 2,15 μ étudiée par Leberknight ^(16 bis); l'harmonique 4 serait une bande résolue par Brackett. Toutefois on serait amené ainsi à classer ensemble des bandes dont les intensités et les complexités sont par

trop différentes; par ailleurs l'harmonique 5 serait une bande que nous avons affectée à une autre suite. Aussi n'indiquons-nous la suite ν_6 sur la fig. 7 qu'à titre d'indications. D'ailleurs il est vraisemblable — comme divers auteurs l'ont proposé : Ellis ⁽¹³⁾ Daugherty ⁽¹⁰⁾ Grassmann et Weiler ^(15 bis) — que certaines bandes peuvent être classées comme *bandes de combinaison*. Nous n'avons pas cru devoir entrer dans ces essais de classification étant donnée la complexité encore mal connue de la plupart des bandes et l'imprécision qui en résulte sur la détermination de leur position.

2^o Remarque. — Sur la classification des composés saturés : Notons que la classification de la suite $\nu_3 \nu'_3$ a été appliquée par Ellis aux *composés saturés* de la façon suivante :

TABLEAU VI.

	1	2	3	4	5	6	7
Hexane : λ_3 obs.	3,48-3,39 μ	1,76-1,73 μ	1,195 μ	0,92 μ	0,760-0,744 μ	0,649 0,635 μ	0,558 μ
Benzène : λ_3 obs.	3,27 μ	1,68 μ	1,14 μ	0,875 μ	0,713 μ	0,608 μ	0,532 μ

Or Ellis n'avait pu réussir à classer ainsi les bandes de 1,0 μ et 1,4 μ : Etant donné que la bande de 3,4 μ des composés saturés est complexe comme l'a montré

B. Barnes ⁽²⁾ il nous semble que ces bandes pourraient se classer comme nous l'avons fait pour la suite faible ν_6 du benzène :

TABLEAU VII.

	1	2	3	4	5	6
Hexane : λ_3 obs. (long. d'onde approchées)	vers 3,4 μ	2,4 μ	1,7 μ	1,4 μ	1,2 μ	1,0 μ
Benzène : λ_3 obs. (voir tableau V)	3,508-3,383 μ	2,29 μ	1,75 μ	1,43 μ	non observée	1,0756-0,9347 μ

Ceci nous conduit à remarquer que pour le benzène la suite $\nu_3 \nu'_3$ serait affectée par l'existence des doubles liaisons (et déplacée vers les courtes longueurs d'onde

par rapport à la suite de l'hexane) alors que ν_6 , faible ne serait pas affectée, du moins en première approximation. On pourrait voir là un aspect « saturé »

du benzène mais c'est une hypothèse bien hasardée.

B. Structure de la molécule de benzène. — Depuis Kékulé les discussions sur la structure de la molécule de benzène ont été extrêmement fréquentes, notamment en ce qui concerne l'existence ou la non existence des doubles liaisons. A la suite des recherches récentes sur les spectres Raman et infrarouge l'orientation des études s'est déplacée. Des auteurs comme Dadiou, Pongratz et Kohlrausch⁽²⁾ Bonino⁽³⁾, Cabannes et Rousset⁽⁸⁾ se sont surtout attachés aux caractères de symétrie de la molécule de benzène, délaissant partiellement le problème des doubles liaisons. De ces études il se détache que la molécule de benzène a une symétrie ternaire (et non pas sénaire). D'ailleurs, comme le font remarquer Cabannes et Rousset ce caractère s'accorde avec l'existence de doubles liaisons dans la molécule.

Nous croyons utile de rappeler ici quelques faits qui sembleraient militer en faveur de la similitude des doubles liaisons éthyléniques et benzéniques⁽¹⁴⁾ nous laissons de côté les arguments d'ordre chimiques, les études de réfractivité moléculaire, etc., et nous attachons seulement aux données spectroscopiques :

1° A l'introduction de doubles liaisons dans la molécule correspond l'apparition de bandes à 0,87 et 1,14 μ . (CH=) tant pour les dérivées éthyléniques que benzéniques; ces bandes ne s'observent pas pour les composés saturés; elles sont harmoniques d'un fondamental situé vers 3,25 μ . Si pour l'infrarouge on ne peut faire la comparaison, faute de document, pour l'effet Raman on trouve la même fréquence pour les composés éthyléniques et benzéniques⁽¹⁶⁾.

2° Les bandes que nous avons désignées page 77 par C=C, à 1,09 et 1,11 μ environ se retrouvent particulièrement intenses dans les dérivés éthyléniques

Cl²C = CCl² notamment, bien que faibles ces bandes n'en existent pas moins pour le benzène : cette faible intensité; doit s'interpréter par la dissimulation des doubles liaisons à l'intérieur du noyau : En effet un exemple semblable est fourni par les α et β pinènes : Pour le β (double liaison hors du noyau) la bande (C=C) est intense; pour l' α (double liaison dans le noyau) la bande (C=C) est faible. Si, faute de renseignements, on ne peut faire de comparaison pour le fondamental présumé de 6,2 μ , nous avons vu que l'on retrouve la même fréquence 1600 cm^{-1} pour Cl²C = CCl² et C⁶H⁶ dans les spectres Raman.

3° Des expériences antérieures⁽¹⁴⁾ ont montré que, si l'on introduit en quantités croissantes un composé éthylénique dans l'alcool C²H⁵OH, la bande (OH) de cet alcool se déplace de 9631 Å (alcool pur) vers 9683 Å (déplacement de 50 Å environ dû à la présence d'une double liaison du solvant). Si l'on introduit dans ce même alcool C²H⁵OH un composé benzénique la bande (OH) se déplace de 9631 vers 9780 Å (déplacement de 150 Å dû à la présence de trois doubles liaisons) : dans ce cas les effets des doubles liaisons : éthyléniques ou benzéniques sont donc les mêmes (*).

Ce travail a été fait au Laboratoire des recherches physiques à la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur Cotton. Nous le prions de recevoir ici l'expression de notre profonde gratitude pour les facilités qu'il nous a accordées pour mener à bien ce travail. Nos remerciements vont également à M. J. Lecomte pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces recherches et les précieux conseils qu'il nous a prodigués.

(*) Inversement, en diluant CH² = CHCH²OH ou C⁶H⁵CH²OH (alcool benzylique) dans CCl⁴ la bande (OH) revient de 9683 ou 9780 Å vers 9631 Å.

Manuscrit reçu le 3 janvier 1934.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ANGSTROM. *Nova Acta Upsal*, 2 (1895), 1.
 (2) BARNES (BOWLING). *Phys. Rev.*, 35 (1930), 1524 et 36 (1930), 296.
 (3) BARNES (J.) et FULWEILER (W.-H.). *Phys. Rev.* (1928) 32, 618.
 (4) BHAGAVANTAM (S.). *Ind. J. Phys.* (1930), 5, 615.
 (5) BONINO (G.-B.). *R. Accademia Sc. Ist. Bologna* (1933), 40.
 (6) BOURGUEL (M.). *Bull. Soc. Ch.* (1933), 53, 502.
 (7) BRACKETT (F.-S.). *Proc. Nat. Ac. Sc. U. S. A.* (1928), 14, 857.
 (8) CABANNES (J.) et ROUSSET (A.). *Ann. Phys.* (1933), 19, 229.
 (9) DADIEU, PONGRATZ et KOHLRAUSCH. *Wiener Ber.* (1932), 44, 413.
 (10) DAUGHERTY (J.-F.). *Phys. Rev.* (1929), 34, 1549.
 (11) DENNISON (D.) et INGRAM (S.). *Phys. Rev.* (1930), 36, 1451.
 (12) DUBOIS (R.). *J. Phys.* (1928), 9, 310.
 (13) ELLIS (J.-W.). *Mol. spectr. a. mol. struct.* (1929), p. 888-898.
 (14) FREYMAN (R.). *C. R.* (1931), 193, 656 et 928; (1932), 194, 1471; (1932), 195, 39 *Ann. Phys.* (1933), 20, 243.
 (15) FREYMAN (R.) et NAHERNIAC (A.). *C. R.* (1933), 197, 829.
 (15 bis) GRASSMANN (P.) et WEILER (J.). *Z. Phys.* (1933), 86, 321.
 (16) KOHLRAUSCH (K.-W.). *Der Smekal-Raman Effekt*, J. Springer, Berlin (1931).
 (16 bis) LEBERNIGHT (C.-E.). *Phys. Rev.* (1932), 43, 967.
 (17) LECOMTE (J.). *C. R.* (1933), 196, 1011; *C. R.* (1933), 196, 1011.
 (18) LECOMTE (J.) et LAMBERT (P.), *Service Recherches Aéronautique* N° 34 (1933).
 (19) SILVERMAN (S.). *Phys. Rev.* (1932), 41, 486.