
SUR LES

RELATIONS DE LA COULEUR DES CORPS

AVEC LEUR NATURE CHIMIQUE,

PAR M. PAUL SABATIER,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Toulouse.

L'étude des relations qui existent entre la constitution chimique des corps et leur coloration n'a donné lieu qu'à un assez petit nombre de travaux. En 1882, Bayley ⁽¹⁾ fit observer que la propriété de donner des composés colorés est, comme toutes les autres propriétés physiques, en relation périodique avec la grandeur des poids atomiques simples. En se reportant à la courbe de Lothar Meyer, qui exprime la variation des volumes atomiques, on remarque que les métaux à sels colorés sont tous situés au voisinage d'un minimum de la courbe ⁽²⁾. Mais l'auteur se borna à énoncer cette observation, sans chercher à la développer dans ses conséquences.

Antérieurement, en 1876, Otto Witt a publié un Mémoire important sur les rapports entre la couleur et la constitution des matières colorantes de la série aromatique ⁽³⁾.

Les hydrocarbures sont incolores; mais, par l'introduction de certains groupes que l'auteur a nommés *chromophores*, AzO^2 , $O-O$, $Az=Az$, ils deviennent des *chromogènes*, peu colorés et incapables de teindre, mais aptes à donner des couleurs intenses. Cette transformation des chromogènes en produits tinctoriaux résulte de l'introduction des groupes *auxochromes* ⁽⁴⁾, qui sont habituellement les groupes salifiables OH et AzH^2 . Leur présence procure non seulement l'accroissement de la couleur

⁽¹⁾ *Philosophical Magazine*, [5], XIII, 34; 1882.

⁽²⁾ Lothar Meyer, *Les théories modernes de la Chimie*, t. I, planche.

⁽³⁾ *Deutsche chem. Gesell.*, t. IX, p. 522; 1876.

⁽⁴⁾ Qui augmentent la couleur; $\alpha\zeta\omega$, j'accrois.

existant déjà dans le chromogène, mais encore l'aptitude à la fixation par les fibres des tissus.

Les conditions de constitution qui réalisent cette dernière propriété ont été précisées par divers auteurs, et particulièrement par M. de Kostanecki (1).

Les notions introduites par Otto Witt ont été développées récemment par M. Nœlting (2), dans un travail important qui embrasse toutes les matières colorées se rattachant à la série aromatique.

Nous nous proposons dans ce Mémoire d'aborder la question dans son ensemble, c'est-à-dire en nous adressant à l'universalité des combinaisons chimiques, mais sans nous préoccuper en aucune façon de la valeur tinctoriale des matières colorées.

DE LA COULEUR EN GÉNÉRAL.

La couleur d'un corps éclairé par la lumière blanche résulte de la qualité des rayons qu'il nous renvoie.

Les corps *blancs* sont ceux qui renvoient les diverses radiations en proportion élevée, la même pour toutes. Si la proportion est moindre, quoique demeurant encore uniforme, le corps est *gris*. Si elle devient nulle ou très faible, le corps est *noir*.

Mais il arrive fréquemment que les rayons simples ne sont pas tous renvoyés en proportion identique, les uns étant, par exemple, totalement absorbés, d'autres, au contraire, ne subissant qu'une perte minime. Ainsi le sulfate de cuivre ne nous renvoie guère que des rayons bleus et violets. L'iodure mercurique ne diffuse guère que les rayons rouges : il paraîtrait noir, si on l'éclairait avec une lumière bleue. Le sulfate de cuivre semblerait noir dans une lumière rouge.

La diffusion des rayons dont l'ensemble produit la couleur a lieu d'ailleurs selon un mécanisme assez variable.

Mode vitreux. — Le plus souvent la lumière renvoyée par le corps coloré provient bien en quelque partie des rayons diffusés sur sa surface;

(1) *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1888, 1889.

(2) *Théorie générale des matières colorantes (Revue générale des Sciences*, t. II, p. 245 et 299; 1891).

mais *elle vient principalement* de celle qui est renvoyée par diffusion intérieure après avoir pénétré dans la substance. Aussi, le plus souvent, la couleur vue par diffusion est la même que celle qui est transmise au travers de la matière translucide, ou dissoute dans un dissolvant incolore. Ainsi les sels cuivriques hydratés solides nous paraissent, par diffusion, *bleus*, exactement comme leurs cristaux ou leurs solutions, vus par transparence.

Cela a lieu d'ordinaire même pour les corps qui semblent opaques, cette opacité étant loin d'être absolue : mais dans ce cas, à la lumière colorée diffusée de l'intérieur, se joint une proportion très notable de lumière blanche diffusée sur la surface. C'est le cas des sels insolubles de cuivre, de nickel, de cobalt, de manganèse, qui possèdent une teinte identique à celle des solutions salines correspondantes, mais seulement lavée de beaucoup de blanc.

Mode métallique. — Il n'en est plus ainsi pour les substances qui possèdent sur leurs surfaces unies cet éclat spécial qu'on nomme *éclat métallique*, et qui est corrélatif d'une opacité assez énergique et de propriétés optiques fort remarquables. La lumière qui tombe sur ces surfaces s'y polarise elliptiquement, et comme d'ordinaire les éléments de cette polarisation n'y sont pas les mêmes pour les divers rayons qui constituent la lumière blanche, il en résulte une certaine couleur d'ensemble, habituellement peu intense. C'est le blanc jaunâtre pour l'argent, bleuâtre pour un grand nombre de métaux, rougeâtre pour le bismuth. Parmi les métaux, le cuivre et l'or seuls possèdent de ce fait une couleur bien nette. Mais ce ne sont point là des couleurs proprement dites, absolument inhérentes au corps qui les renvoie : car sous une incidence rasante, tous les métaux, même l'or et le cuivre, réfléchissent également tous les rayons et paraissent blancs. La teinte perçue provient exclusivement des modifications de la lumière renvoyée par la surface. La couleur transmise au travers de lames métalliques, assez minces pour être translucides, n'est plus la même : elle est généralement *complémentaire* de la couleur superficielle. L'or, rouge par réflexion, est vert par transparence; l'argent, jaunâtre par diffusion, est bleu pour la lumière transmise dans des feuilles extrêmement ténues.

Cette couleur par transmission des métaux solides est vraisemblablement identique avec celle de leurs vapeurs, dont malheureusement l'observation correcte est assez délicate. La vapeur du cadmium, métal bleuâtre, serait

jaune orangé ; celle du rubidium serait bleue, celle du potassium verte. L'arsenic fournit une vapeur jaune citron. Au contraire, le sodium et le mercure donnent des vapeurs incolores, et il serait intéressant de connaître leur couleur de transmission dans l'état métallique.

Mode mixte. — Il convient de rapprocher des métaux un certain nombre de substances, transparentes, quoique douées d'un pouvoir absorbant très actif, et possédant la propriété singulière de réfracter irrégulièrement la lumière blanche (1). Ces matières, dites à *dispersion anormale*, réfléchissent certaines couleurs, comme le verre, mais d'autres à la manière des métaux ; et il en résulte une sorte d'éclat métallique produit par une couleur superficielle complémentaire de la coloration transmise. La couleur d'ensemble qui provient de cette double origine est plus ou moins éloignée de la couleur transmise, et s'en rapproche beaucoup pour des solutions étendues.

La fuchsine (sels de rosaniline) et un assez grand nombre de substances analogues, violet de Paris, bleu de Lyon, etc., la cyanine ou bleu de quinoléine, la carthamine, l'indigotine, la murexide, belle matière colorante pourpre qui se rattache à l'urée, le permanganate de potassium, l'iode lui-même, appartiennent à ce groupe de corps.

Les cristaux verts dorés de chlorhydrate de rosaniline laissent passer une lumière rouge cramoisi comme leurs dissolutions. Le bleu de Lyon se présente en masses violacées à tons bronzés, la couleur transmise étant d'un bleu intense.

Le permanganate de potassium est en prismes d'un vert foncé à reflets mordorés, à peu près opaques, mais sa solution a une magnifique teinte pourpre. Les cristaux d'iode, qui semblent gris métallique, sont rouges bruns par transmission, exactement comme leurs solutions dans l'eau ou l'alcool.

C'est, au moins en partie, à des causes semblables qu'il convient d'attribuer le polychroïsme si remarquable des cristaux de certains platinocyanures. Ainsi le platinocyanure de magnésium est rouge par transmission, vert par réflexion superficielle.

(1) Cette dispersion anormale appartient, du reste, à la plupart des métaux peu colorés : platine, fer, nickel, bismuth (KUNDT, *Sitzungsber. der kön. Akad. der Wiss. zu Berlin*, VIII, 255 ; 1888).

Quel que soit le mécanisme, la couleur que nous percevons résulte toujours de l'absorption inégale des divers rayons visibles. Mais ceux-ci ne constituent qu'une faible portion de la radiation totale, qui comprend aussi des rayons plus réfringibles ultraviolets, et surtout des rayons chauds dits *infrarouges*. La notion de couleur gagnerait certainement beaucoup, au point de vue qui nous occupe, à être étendue à tous les rayons visibles et invisibles. Nous savons bien que le sel gemme, très diathermane, est incolore pour toute espèce de rayons; au contraire, l'alun, l'eau, incolores pour la lumière blanche, seraient noirs pour les rayons infrarouges, qu'ils arrêtent presque entièrement. Malheureusement, nous ne possédons à cet égard que des renseignements peu nombreux et trop incomplets pour servir de base à des considérations générales.

COLORATION DES CORPS SIMPLES.

Il convient tout d'abord de comparer les couleurs des divers éléments simples. Pour faire une telle comparaison, nous adopterons la classification basée sur la loi périodique de Mendeleeff (1). Le Tableau qui suit indiquera pour chaque famille quels éléments sont incolores, quels sont colorés, quels possèdent l'éclat métallique.

(1) L'ordre adopté ici pour les familles diffère peu de celui que nous avons indiqué antérieurement dans notre Mémoire *Sur la classification des corps simples par la loi périodique* (*Ann. de la Fac. des Sc. de Toulouse*, t. IV; B.12; 1891).

RANG de la famille.	V _{II} . (¹)	V _O . (²)	ÉLÉMENTS incolores.	ÉLÉMENTS COLORÉS sans éclat métallique.	ÉLÉMENTS ayant l'éclat métallique.
1	1	1	<i>H.</i>	»	»
2	1	1	»	»	Li, Na, Cu, Ag, Au.
3	2	2	»	»	Ga, Mg, Zn, Cd, Hg.
4	3	3	»	<i>B.</i>	Al, Ga, In, Tl.
5	4	4	<i>C.</i>	(<i>C</i>), <i>Si</i> .	(<i>Si</i>), Ge, Sn, Pb.
6	3	5	<i>Az, P.</i>	(<i>P</i>).	<i>As, Sb, Bi.</i>
7	2	6	<i>O.</i>	(<i>O</i>), <i>S, Se.</i>	(<i>Se</i>), <i>Te.</i>
8	1	7	»	<i>Fl, Cl, Br, I.</i>	(<i>I</i>).
9	1	1	»	»	K, Rb, Cœ.
10	»	2	»	»	Ca, St, Ba.
11	»	3	»	»	Sc, Yt, La(³).
12	»	4	»	»	Ti, Zr, Ce, Tho.
13	»	5	»	»	Va, Nb, Ta.
14	»	6	»	»	Cr, Mo, Tu, Ur.
15	»	7	»	»	Mn.
16	»	8	»	»	Fe, Ni, Co, (Cu).
17	»	Id.	»	»	Ru, Rh, Pd, (Ag).
18	»	Id.	»	»	Os, Ir, Pt, (Au).

(¹) V_{II} indique la valence maxima par rapport à l'hydrogène ou à un résidu forménique.
(²) V_O exprime la valence maxima par rapport à O ou à OH.
(³) On a laissé de côté, dans ce Tableau, plusieurs métaux de la cérie, didyme, erbium, holmium, samarium, qui constituent une sorte d'annexe au cérium.

La simple inspection de ce Tableau montre que le plus grand nombre des corps simples possède l'éclat métallique. Ainsi qu'on l'a vu plus haut, il n'en résulte pas une coloration proprement dite, puisque la teinte perçue, le plus souvent très faible, retourne au blanc pour les incidences rasantes. En réalité, il faudrait compléter la notion de l'éclat métallique par celle de la couleur aperçue par transmission au travers de feuilles très minces. Malheureusement, nous ne possédons sur ce point que des renseignements peu nombreux, et nous savons seulement que l'argent vu de la sorte est bleu, que l'or et le cuivre sont verts (¹). Certains, comme le mercure, seraient sans doute incolores dans ces conditions. La couleur des vapeurs métalliques ne peut nous fournir que des indications incertaines (*voir* ci-dessus, p. 3).

(¹) Il convient de remarquer que ces métaux colorés par transmission appartiennent tous trois à la classe 2.

Les éléments incolores, ou colorés sans éclat métallique, appartiennent tous au groupe des *métalloïdes*, c'est-à-dire des corps simples qui donnent certains composés gazeux à la température ordinaire, et qui sont tous contenus dans les familles 4, 5, 6, 7, 8, non compris l'hydrogène. (Les symboles des métalloïdes figurent dans le Tableau en lettres italiques).

Un certain nombre de métalloïdes, Te, As, Sb, possèdent l'éclat métallique bien caractérisé. Quelques autres, Se, Si, n'ont cet éclat que pour certaines de leurs formes. L'iode, enfin, offre seulement des couleurs superficielles, rappelant l'aspect des métaux.

Dans chacune des familles qu'on peut nommer *métalloïdiques*, la coloration, nulle ou faible dans le premier terme, croît régulièrement avec le poids atomique, et devient finalement l'opacité corrélative de l'éclat métallique.

La famille 8 est la plus régulière de toutes : les éléments y sont tous colorés. La couleur, jaune pâle pour le fluor, s'accroît pour le chlore, passe au rouge foncé pour le brome, et acquiert dans l'iode une intensité extrême brun rouge, confinant à l'éclat métallique, et donnant lieu à la dispersion anormale, visible dans les cristaux aussi bien que dans les vapeurs violettes ou dans les dissolutions.

Dans la famille 7, l'oxygène est incolore, même dans l'état liquide; mais l'ozone, qui n'est que de l'oxygène condensé avec emmagasinement d'énergie, possède une coloration bleue, soit à l'état gazeux, soit à l'état dissous (*).

Le soufre est jaune en cristaux ou en dissolutions; mais, quand on le chauffe, on voit la teinte se foncer de plus en plus : à 440°, température d'ébullition, il est rouge noir. La vapeur très colorée qui se produit alors est très dense et correspond au poids moléculaire S⁶, qui est aussi sans doute celui du soufre liquide rouge foncé. Ici, comme pour l'ozone, la condensation moléculaire est corrélative d'un accroissement du pouvoir absorbant.

Le sélénium se présente quelquefois sous la forme d'une poudre écarlate, fusible en une masse vitreuse noire, qui se transforme spontanément comme la poudre rouge, en cristaux gris d'aspect métallique.

L'accroissement du poids atomique aboutit, pour le tellure, à un éclat métallique bien établi.

(*) Dans l'acide carbonique liquide (Hautefeuille et Chappuis).

L'azote est incolore. Le phosphore ordinaire l'est aussi; mais, surtout à la température de 250°, il se transforme avec dégagement de chaleur en phosphore rouge plus dense, qui peut même, à température élevée, prendre une teinte violacée et presque métallique. L'introduction de la couleur coïncide vraisemblablement avec une condensation moléculaire.

Les éléments plus lourds, As, Sb, Bi, possèdent l'éclat métallique bien net.

Le carbone est incolore dans sa variété la plus pure, le diamant : il est grisâtre ou noir sous ses autres formes. Dans l'hypothèse ingénieuse qui a été proposée par M. Berthelot, tous les carbones connus ne seraient qu'une matière très condensée, le carbone vrai étant un gaz incolore comme l'oxygène.

Le silicium se présente soit sous l'aspect d'une poudre brune amorphe, soit en cristaux ayant un vif éclat métallique.

Quant au bore, seul terme non métallique de la famille 4, nous ne le connaissons guère que dans l'état d'une poussière amorphe brune ou verdâtre⁽¹⁾. Il y a peut-être lieu de formuler pour le bore une hypothèse semblable à celle qui a été faite pour le carbone par M. Berthelot. Le bore vrai, non condensé, serait un élément incolore volatil. J'ai donné récemment quelques raisons à l'appui [*Note sur les sulfures de bore* (*Bull. Soc. chim.*, (2), p. 218; 1891)].

COLORATION DANS LES COMBINAISONS.

Le nombre des combinaisons connues est énorme; il est nécessaire d'y établir tout d'abord de grandes divisions. Nous considérons successivement :

1° Les combinaisons provenant exclusivement d'éléments doués d'éclat métallique;

2° Les combinaisons des éléments n'ayant pas l'éclat métallique : les substances organiques font presque toutes partie de ce groupe et leur étude constituera un Chapitre spécial important;

3° Les combinaisons des éléments métalliques avec les éléments non métalliques.

⁽¹⁾ M. Moissan a tout récemment préparé pour la première fois du bore *pur*. C'est une poudre de couleur marron clair (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 617; 1892).

COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS A ÉCLAT MÉTALLIQUE.

Les métaux proprement dits s'unissent entre eux en donnant des composés qui ont l'aspect extérieur de véritables métaux : aussi les désigne-t-on sous la dénomination générale d'*alliages*. La teinte des alliages perçue sous de faibles incidences a quelque relation avec celle des constituants. Toutefois une faible quantité d'un métal blanc suffit d'ordinaire pour supprimer complètement la couleur propre d'un métal coloré, or ou cuivre.

Les bronzes d'aluminium sont blancs, s'ils contiennent 20 parties d'aluminium pour 80 parties de cuivre.

Les alliages de cuivre et d'argent possèdent la teinte de ce dernier métal, quand sa proportion atteint la moitié.

Le plus souvent la décoloration est progressive : l'alliage SnCu⁹⁶ est rose, SnCu²⁴ est jaune d'or, SnCu est blanc comme l'étain.

Ces résultats, cités à titre d'exemples, établissent dans certains métaux un pouvoir décolorant très accentué. Parfois, au contraire, l'action produite semble indiquer une modification réelle de la teinte plutôt qu'une simple décoloration. Ainsi 50 pour 100 de zinc donnent avec l'or un alliage blanc. Au contraire, en incorporant à l'or des doses croissantes de fer, la couleur varie peu à peu :

20 pour 100 de fer	donnent un or	<i>gris</i> .
25 pour 100	»	» <i>bleuâtre</i> .
75 pour 100	»	amènent le blanc jaunâtre.

On obtient des produits analogues en associant les métaux vrais aux métalloïdes d'éclat métallique, arsenic, tellure et même silicium : les composés fournis ont habituellement l'aspect de véritables alliages (¹), et tendent d'autant plus à s'écarter de cette apparence que la chaleur dégagée dans leur formation est plus élevée.

COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS NON MÉTALLIQUES.

I. Les éléments non métalliques *colorés*, Fl, Cl, Br, I, S, Se, ont peu d'affinités réciproques ; mais les quelques composés qu'ils fournissent, par

(¹) Même les tellurures alcalins anhydres, d'après M. Demarçay.

exemple, les chlorures de soufre, de sélénium, d'iode, ont une couleur rouge d'autant plus foncée que la coloration des constituants est plus intense.

II. Si l'on oppose à ces corps les éléments *incolores*, H, O, Az, Ph, C, et aussi B (d'après ce qui a été dit plus haut, p. 8), nous trouvons que le plus souvent les combinaisons formées sont incolores. Je me bornerai à citer, comme exemples :

Les hydracides HFl , HCl , HBr , HI , H^2S , H^2Se ;
 Les anhydrides acides SO^2 , SO^3 , I^2O^5 ;
 Les chlorures et bromures PhCl^3 , PhBr^3 , BCl^3 , BBr^3 ;
 Les fluorures PhFl^3 , PhFl^5 , BFl^3 , CFl^4 ;
 Les chlorures et bromures de carbone ;
 Les sulfures CS^2 , B^2S^3 ;
 Les acides SO^4H^2 , ClO^3H , ClO^4H , IO^3H ;
 Les composés PhCl^3O , PhCl^3S , COCl^2 , BI^3 ⁽¹⁾, SO^2Cl^2 , SOCl^2 , CAzCl .

Toutefois la coloration de l'un des constituants survit dans un assez grand nombre de cas, et cela arrive surtout pour les plus colorés d'entre eux, Se, et surtout I. Nous citerons les principales de ces combinaisons :

Issues de Cl (jaune).....	{	Cl^2O ClO^2 AzOCl AzOCl^2 AzO^2Cl^2 AzCl^3 PhCl^5	} rouges, vapeur jaune. } rouges. } jaune pâle. } jaune pâle.
Issues de Br (rouge).....	{	AzBr^3 PhBr^5	} brun. } jaune.
Issues de I (rouge foncé).....	{	I^2O^3 AzI^3 PhI^3 Ph^2I^4 Cl^4	} jaune. } noir. } rouges. }
Issues de S (jaune).....	{	AzS $\text{Ph}^n\text{S}^{n'}$ PhBr^3S H^2S^2 CS	} jaunes. } brun.

(¹) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 717; 1890.

Issues de Se (écarlate)	}	AzSe	orangé.
		PhSe ⁿ	rouges.
		B ² Se ³	jaune (1).
		SeO ²	incolore, vapeur jaune.

Si nous comparons ces résultats à ceux qui précèdent, nous arrivons à deux conclusions importantes :

- 1° Certains éléments ont une influence décolorante très marquée;
- 2° Les composés produits avec beaucoup de chaleur sont incolores ou peu colorés.

Le pouvoir décolorant appartient surtout à l'hydrogène, au bore, au carbone : il n'existe guère dans l'azote et le phosphore; l'oxygène a un rôle intermédiaire.

Nous trouvons, en effet, que, parmi les composés mentionnés ci-dessus, *tous* ceux qui renferment de l'hydrogène (hydracides, oxacides) sont incolores : l'acide sélénhydrique lui-même, H²Se, est incolore, quoique formé avec absorption de chaleur à partir des éléments. Il n'y a d'exception que le persulfure H²S², jaune; mais c'est un corps fort instable où le soufre est très faiblement combiné à l'hydrogène sulfuré, ce qui est une circonstance éminemment favorable au maintien de la coloration.

Pour le bore, l'iodure et le sulfure B²S³ sont incolores comme le fluorure ou le chlorure; mais la couleur reparait pour le séléniure.

Le carbone étend son influence décolorante jusqu'au bromure et au sulfure, mais non jusqu'à l'iodure CI⁴ qui est rouge (2).

L'oxygène nous apparaît comme décolorant dans toutes les combinaisons dues à des affinités énergiques. Les anhydrides SO², SO³ sont incolores; l'anhydride iodeux I²O³ est ramené au jaune, l'anhydride iodique I²O⁵, plus oxygéné, est incolore. Les oxychlorures SO²Cl² et même SOCl² ne sont plus colorés.

Au contraire, dans les combinaisons endothermiques, l'oxygène se manifeste comme plutôt favorable à la coloration : les composés Cl²O, ClO² sont rouges, plus colorés que le chlore qui y figure. De même l'oxychlorure

(1) P. SABATIER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e s., VI, 218; 1891.

(2) Le sous-sulfure CS est dans un état physique comparable à celui du carbone amorphe et correspond, sans doute comme celui-ci, à une condensation moléculaire assez avancée. Il en est de même du sous-sulfure de bore, que j'ai signalé l'année dernière.

rure AzOCl est rouge, tandis que le chlorure AzCl^3 est seulement jaune pâle.

Plusieurs des exemples qui viennent d'être rappelés montrent que les combinaisons dues à des affinités énergiques sont le plus souvent incolores. Le trichlorure de phosphore PhCl^3 , corps très stable formé avec beaucoup de chaleur, est absolument incolore.

Au contraire, le chlorure d'azote, corps endothermique et explosif, est jaune. Le perchlorure de phosphore PhCl^5 n'est produit à partir du trichlorure que par une affinité médiocre, qui ne résiste guère à la vaporisation du composé : aussi retrouvons-nous dans ce corps la teinte jaune corrélative des 2 atomes de chlore ainsi fixés.

III. Ces résultats nous permettent de prévoir en quelque mesure ceux que fourniront les métalloïdes incolores H, B, C, O, Az, Ph, combinés entre eux. Les corps obtenus sont le plus souvent incolores. Nous citerons comme tels, parmi les composés binaires :

Les hydrures H^2O , H^2O^2 , BH^3 , AzH^3 , Az^2H^4 ⁽¹⁾, Az^3H ⁽²⁾, PhH^3 , Ph^2H^4 , et la nombreuse série des carbures d'hydrogène CH^4 , C^2H^4 , C^3H^2 , C^6H^6 , C^{10}H^8 , $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$, $\text{C}^{19}\text{H}^{16}$, $\text{C}^{18}\text{H}^{32}$, etc.

Les oxydes anhydres B^2O^3 , CO , CO^2 , Az^2O , AzO , Az^2O^5 , Ph^4O^6 ⁽³⁾, Ph^2O^5 .

Les composés BAz , CAz .

Parmi les composés ternaires incolores, nous indiquerons seulement :

Les acides CAzH , $\text{B}(\text{OH})^3$, $\text{PhH}(\text{OH})^2$, $\text{Ph}(\text{OH})^3$, $\text{PhO}(\text{OH})^3$, $\text{PhO}^2(\text{OH})$, AzO^2H , AzO^3H ,

à côté desquels il faudrait inscrire un nombre immense de matières organiques incolores formées de carbone, hydrogène et oxygène.

Nous trouvons toutefois un assez grand nombre d'exceptions, qui, si l'on se borne aux composés binaires, dérivent toutes des éléments incolores qui se sont antérieurement révélés comme les plus favorables à la coloration, l'azote, le phosphore.

⁽¹⁾ T. CURTIUS, *Deutsche chem. Gesell.*, XX, 1632.

⁽²⁾ T. CURTIUS et RADENHAUSEN, *Journ. für prakt. Chem.*, XLIII, 207.

⁽³⁾ THORPE et TUTTON, *Bull. Soc. Chim.*, [3], IV, 659.

Ce sont :

(Ph ² H) ⁿ	Solide jaune.
(Ph ⁴ O) ⁿ	Solide orangé.
PhB.....	Solide brun (1).
Az ² O ³	Liquide bleu.
AzO ²	} Liquide (ou vapeur) orangé [aux basses températures, la molécule est Az ² O ⁴ incolore (2)].

Les trois phosphures qui précèdent doivent sans doute correspondre à un état de condensation moléculaire assez avancée.

Les conditions de la coloration sont moins aisées à imaginer pour les deux oxydes d'azote. Le caractère endothermique de ces composés ne suffit pas à l'expliquer : car l'oxyde AzO n'est pas coloré, quoique bien plus endothermique que le peroxyde AzO². On pourrait s'en rendre compte comme il suit.

La molécule d'oxygène O² est incolore, mais l'ozone O-O² est coloré (en bleu). De même l'oxyde chlorique ClO² a une teinte plus foncée que le chlore Cl². Nous pouvons donc penser que le groupe O², associé par des affinités médiocres avec un atome (ou un groupe d'atomes) peu ou point décolorant, introduit une coloration.

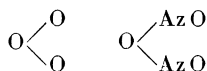
AzO est incolore, AzO² sera coloré : nous verrons plus loin ce groupe O² intervenir fréquemment dans certaines combinaisons organiques pour les colorer (3).

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 727; 1891.

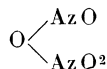
(2) SALET, *Comptes rendus*, t. LX, 488. — NAUMANN, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, 2045; 1878. — RAMSAY, *Chem. News*, LIII, 611.

(3) Il est plus difficile de comprendre comment la juxtaposition de 2 molécules orangées AzO² peut, à basse température, donner 1 molécule Az²O⁴ incolore comme l'anhydride azotique Az²O⁵, alors que l'anhydride azoteux Az²O³ est bleu.

Cette couleur bleue de l'anhydride azoteux fait songer à celle de l'ozone, composé également fort instable. Leurs constitutions moléculaires



sont quelque peu comparables. Le remplacement d'un groupe AzO par AzO² devrait introduire une teinte jaune orangé, et l'on peut admettre, dans quelque mesure, que la couleur bleue primitive est ainsi annulée : on serait ainsi conduit à l'anhydride incolore



qui n'est autre que le peroxyde d'azote aux basses températures.

COLORATION DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES.

L'immense majorité des matières organiques est incolore comme ses principaux constituants, carbone, hydrogène, oxygène, et assez fréquemment azote. Toutefois on y rencontre un certain nombre de produits colorés, dont quelques-uns, doués d'une teinte très intense, ont reçu d'importantes applications dans l'industrie tinctoriale.

En général, la complication moléculaire se montre favorable à la coloration; celle-ci résulte fréquemment de l'introduction dans la molécule organique de certains éléments ou groupes colorés, tels que le brome, l'iode, le soufre, la vapeur nitreuse AzO^2 , qui tendent à donner une teinte jaune plus ou moins mélangée de rouge.

Le pouvoir décolorant de l'hydrogène, que nous avons déjà signalé précédemment, s'opposera au contraire à l'apparition de la couleur: aussi tous les carbures d'hydrogène sont-ils à peu près incolores. Tout au plus constate-t-on une teinte jaunâtre pour des carbures compliqués et pauvres en hydrogène, par exemple dans l'anthracène $C^{14}H^{10}$ (1).

Série grasse. — On conçoit que cette action de l'hydrogène s'exercera plus complètement dans les composés de la série grasse, où la complication moléculaire est généralement peu marquée.

Aussi la coloration ne s'y trouve guère que comme conséquence de la présence dans la molécule d'un nombre suffisant d'atomes ou de groupes colorés, soufre, iode, vapeur nitreuse AzO^2 (2).

Le chlore et le brome ne suffisent pas d'ordinaire à déterminer la coloration. Ainsi :

Les dérivés du méthane, $CHCl^3$, CCl^4 , CBr^4 .

Ceux de l'éthane, C^2Cl^6 , $C^2H^2Br^4$, C^2HBr^5 , $C^2Cl^2Br^4$.

Les acides trichloracétique, tribromacétique, tétrabromobutyrique, l'anhydride trichloracétique $C^4Cl^6O^3$, etc.

sont tous incolores (3).

(1) Le carotène serait, d'après M. Arnaud, un carbure $C^{26}H^{38}$ bleu par réflexion, orangé par transparence (*Comptes rendus*, t. CII, p. 1119).

(2) Il ne s'agit évidemment que des dérivés nitrés proprement dits, dus à la substitution de $-AzO^2$, et non pas des dérivés étherés contenant le résidu AzO^2- , qui sont toujours incolores.

(3) Toutefois la dichloro-éthylamine est colorée en jaune, ainsi que la dichlorométhylamine.

De même une seule substitution d'iode ou de vapeur nitreuse n'est pas généralement suffisante pour amener la couleur. Par exemple, l'acide iodacétique $C^2H^3IO^2$ est incolore, tandis que l'acide diiodacétique est teinté en jaune.

Tous les dérivés mononitrés des carbures forméniques sont incolores, ainsi que leurs dérivés chlorés ou bromés :

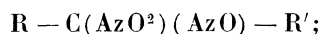
Ex.	Chloropicrine.....	$CCl^3(AzO^2)$
	Bromopicrine.....	$CBr^3(AzO^2)$

L'introduction du groupe nitrosyle AzO à côté du groupe AzO^2 introduit la coloration dans des conditions particulièrement intéressantes. Si le dérivé nitré est primaire, le dérivé nitrosé qui en provient a comme symbole général



c'est un acide nitrolique, jaune orangé.

Si le dérivé mononitré est secondaire, le composé nitrosé sera



on l'appelle un *nitrol* : ses solutions sont nettement colorées en bleu.

Le nombre d'éléments colorants nécessaires pour obtenir la couleur est, comme on peut s'y attendre, d'autant plus grand que la chaîne carbonée, toujours ouverte, est plus longue. Ainsi, pour le méthane, il suffit de 2 atomes d'iode :

CH^2I^2	Huile jaune
CHI^3	Cristaux jaunes
CI^4	Cristaux rouges

Pour l'éthane, 2 atomes d'iode ne suffisent plus : les deux éthanes biiodés sont incolores. Mais, comme on l'a vu plus haut, ils sont suffisants dans l'acide diiodoacétique, moins riche en hydrogène.

De même nous trouvons que le propylène triiodé $C^3H^3I^3$ est encore incolore ; il en est de même du tétraiodure de diallyle $C^6H^{10}I^4$.

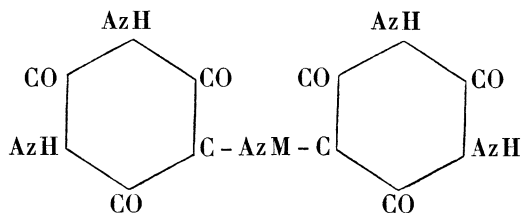
Un seul atome de soufre ne colore que rarement la molécule : le sulfure de méthyle, le sulfure d'éthyle, la thialdéhyde C^2H^4S sont incolores. Au contraire, le bisulfure de méthyle $(CH^3)^2S^2$ est coloré en jaune.

Le brome n'apporte la couleur que dans les combinaisons où 1 molécule

de brome est fixée par des affinités médiocres sur 1 molécule déjà faite. Ainsi le sulfure de méthyle incolore, donne le bromure jaune $(\text{CH}^3)^2\text{S}.\text{Br}^2$. Le sulfocarbonate d'éthyle $\text{CS}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2$ qui est une huile jaune fournit par addition le composé $\text{CS}(\text{SC}^2\text{H}^5)^2.\text{Br}^2$, en cristaux rouges fort instables.

Ces produits d'addition moléculaire ne sont pourtant pas toujours colorés : la sulfo-urée $\text{CS}(\text{AzH}^2)^2$ donne avec le brome le corps incolore comme elle $\text{CS}(\text{AzH}^2)^2.\text{Br}^2$.

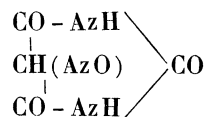
Les corps de la série grasse, tous engendrés à partir du méthane primordial par des substitutions forméniques, ont par conséquent une structure moléculaire simple. Une certaine complication apparaît toutefois dans quelques-uns d'entre eux, et spécialement dans les dérivés de l'urée; néanmoins la plupart de ceux-ci sont incolores, et il faut arriver à une complication extrême pour voir la couleur se manifester. Les purpurates, qui possèdent une magnifique teinte pourprée (1), ont une constitution encore peu connue; la plus probable paraît



Certaines molécules moins complexes se colorent par l'introduction d'un seul groupe nitré ou nitrosé.

Ainsi l'acide barbiturique $\text{C}^4\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$, incolore, fournit un dérivé bibromé également incolore; mais son dérivé mononitré (acide diliturique) fournit des solutions d'un jaune intense.

Bien plus, le dérivé nitrosé (acide violurique)



donne des sels fortement colorés en violet ou en rouge. Le nitrosyle s'est montré ici plus colorant que le groupe AzO^2 .

(1) La murexide est le purpurate d'ammonium.

L'influence de la complication moléculaire est ici bien manifeste, et cela nous permet de prévoir que la coloration sera plus fréquente dans la série aromatique.

Série aromatique. — La série aromatique et celles qui s'y rattachent comprennent un assez grand nombre de matières colorées, dont quelques-unes constituent des produits tinctoriaux très employés (1).

Les noyaux cycliques à liaisons multiples semblent, d'une manière générale, favorables à la couleur, et cela d'autant mieux qu'ils sont, dans la molécule, plus nombreux et associés d'une manière plus compliquée. Toutefois cette complexité ne suffit pas à déterminer la coloration, puisque tous les carbures, même les moins simples, sont incolores ou à peu près. Nous allons examiner successivement les diverses causes capables de développer ou de modifier la couleur.

I. Comme précédemment, l'introduction dans la molécule d'atomes ou de groupes colorés, brome, iode, vapeur nitreuse AzO^2 (auxquels il convient de joindre le nitrosyle AzO , d'après ce que nous avons vu des dérivés nitrosés dans la série grasse), pourra amener la coloration. Celle-ci sera d'autant plus intense, que le nombre des substitutions colorantes est plus grand, et aussi que la complication initiale de la molécule est plus forte.

Le chlore est généralement sans effet : les divers benzènes chlorés (de C^6H^5Cl à C^6Cl^6), les naphthalènes chlorés (de $C^{10}H^7Cl$ à $C^{10}Cl^8$), le phénanthrène hexachloré $C^{14}H^2Cl^8$, le chrysène dichloré $C^{18}H^{10}Cl^2$, etc., sont tous incolores. Toutefois la couleur se manifeste avec l'anthracène, qui se trouve à la limite de la coloration et l'acquiert sous les influences les plus légères : tous les anthracènes chlorés sont jaunes.

Le brome et surtout l'iode sont un peu plus actifs que le chlore, mais la complication moléculaire favorise beaucoup cet effet. Les benzènes tribromés sont incolores (comme tous les benzènes bromés), tandis que les sels de diazobenzène tribromé sont jaunes. La fluorescéine, matière colorante peu intense, devient une superbe teinture orangée, si l'on y substitue 4 atomes de brome ou d'iode (2).

(1) On trouvera des détails sur la constitution des diverses matières colorantes de la série aromatique dans le Mémoire très intéressant de Nœlting (cité p. 1).

(2) La fluorescéine tétrabromée est l'*éosine*. La tétraiodée a été nommée *érythrosine* : elle est plus violacée.

II. L'action colorante de la vapeur nitreuse est beaucoup plus générale, et conduit habituellement à une teinte jaune plus ou moins rougeâtre. Cependant nous trouvons que les dérivés mono-, bi-, trinitrés du benzène et des carbures homologues, toluène, xylène, mésitylène, cumène, etc. sont incolores (1).

Mais les phénols mononitrés, les nitranilines, les nitrorésorcines, le nitro-campbre, la nitronaphtaline, sont franchement colorés en jaune; le nitronaphtol- α est une couleur très puissante, que l'industrie a utilisée sous le nom de *jaune de Martius*. Leurs produits polynitrés sont encore plus colorés : l'un des trinitrophénols, l'acide picrique, possède un pouvoir tinctorial très énergique.

III. Les substitutions nitrosées (c'est-à-dire de AzO) pratiquées dans des molécules incolores, y apportent aussi habituellement une coloration jaune ou verdâtre. Le nitrosophénol $C^6H^4(AzO)(OH)$ se présente en cristaux verdâtres; la méthylaniline, la diphénylamine, le naphtalène, l'oxindol C^8H^7AzO , qui sont incolores, donnent des dérivés nitrosés d'une couleur jaune.

IV. Le groupe sulfoné SO^3H , qui se substitue si fréquemment dans les corps aromatiques, se montre assez indifférent vis-à-vis de la couleur. Souvent il la rend plus utilisable dans la pratique, en apportant la solubilité au corps déjà coloré où on l'introduit. Ainsi le bleu de Lyon devient soluble sans perdre sa teinte, quand on y réalise une ou plusieurs substitutions sulfonées.

On a vu plus haut que l'anthracène, quoique incolore, possède une tendance très marquée à la couleur; nous en retrouvons ici une nouvelle preuve : les anthracènes sulfonés sont tous jaunes.

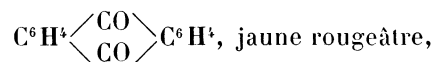
V. L'oxygène, élément incolore, ne s'est montré colorant qu'exceptionnellement dans les combinaisons métalloïdiques. Au contraire, il joue un rôle très important dans la coloration des produits aromatiques. Ce rôle est, d'ailleurs, assez complexe et demande à être étudié avec quelque détail.

Les monophénols, diphénols, triphénols, les naphtols sont encore incolores comme les carbures dont ils dérivent. Comme on peut le prévoir, les anthrols sont jaunes. Le tétraoxybenzène $C^6H^2(OH)^4$ est jaune et l'hexaphénol $C^6(OH)^6$ est constitué par des aiguilles grises (2).

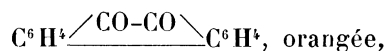
(1) Le nitrobenzène parfaitement pur et récemment préparé est incolore, mais il se colore spontanément à la lumière, s'il s'y trouve des produits thiophéniques (BIDET, *Bull. Soc. chim.*, 1889, [4], t. I, p. 3.

(2) NIETZKI et BENCKISER, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 499.

L'effet se trouve bien plus marqué dans les *quinones*, où le groupe O² remplace H², en apportant une coloration jaune très intense (1). Citons seulement la quinone ordinaire C⁶H⁴O², la toluquinone, les naphtoquinones C¹⁰H⁶O². Nous y joindrons l'anthraquinone,



et la phénanthrène-quinone,



bien que ces deux corps aient une constitution distincte de celle des vraies quinones.

Les dérivés issus de ces quinones par substitutions variées, chlorées, nitrées, et aussi amidées ou *oxhydrilées* (2), possèdent une coloration encore plus marquée (3). Ainsi à la quinone ordinaire se rattache l'acide chloranilique C⁶Cl²(OH)²O² rouge, et aussi la tétraoxyquinone C⁶(OH)⁴O², dont les cristaux sont jaunes par transparence, bleu foncé par réflexion (4). L'acide rhodizonique, rouge pourpre, dont les sels fournissent des cristaux rouges à reflets verts, n'est qu'une dioxydiquinone C⁶(OH)².O².O² (4).

De même, de la naphtoquinone- α dérive une fort belle matière colorante, la dioxynaphtoquinone- α ou *naphthazarine*, C¹⁰H⁴(OH)²O², rouge, dont les solutions alcalines possèdent une teinte pourpre.

L'anthraquinone, soumise à des substitutions oxhydrilées, fournit une série nombreuse de dérivés fortement colorés, dont la teinte varie du jaune au rouge très foncé. Quelques-unes de ces oxyanthraquinones ont une grande importance pratique : citons seulement la purpurine et surtout l'alizarine, principe actif de la garance, magnifique substance rouge, dont les solutions possèdent un pouvoir colorant très intense, rouge en général, bleu pourpre en présence des alcalis.

Les quinones peuvent se combiner avec les phénols, en donnant des

(1) Voir ci-dessus, page 13, la propriété colorante de ce groupe O², déjà signalé comme chromophore par Otto Witt.

(2) Ce sont, en réalité, des additions d'oxygène à la molécule.

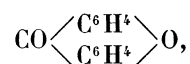
(3) C'est ce que Otto Witt exprime en disant que OH et AzH³ sont des groupes auxochromes qui accroissent la couleur déjà acquise.

(4) NIETZKI et BENCKISER, *loc. cit.*

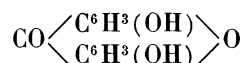
combinaisons où la complication moléculaire favorise le développement de la couleur. Ainsi la quinhydrone, formée par l'union de la quinone avec l'hydroquinone incolore, cristallise en superbes lames vertes (vraisemblablement rouges par transmission). La pyrogalloquinone, la purpurogalline, issues de mécanismes semblables, sont fortement colorées en rouge.

L'action colorante de l'oxygène en relation avec les noyaux aromatiques apparaît aussi nettement dans les dérivés du diphenylméthane et surtout du triphenylméthane.

Le diphenylméthane $\text{CH}_2(\text{C}^6\text{H}_5)_2$ et la plupart des corps qui s'y rattachent ne sont pas colorés. La benzophénone $\text{CO}(\text{C}^6\text{H}_5)_2$, et même l'oxyde de diphenylècétone ou *xanthone* de Græbe,



fournissent des cristaux incolores. Mais l'introduction de 2 atomes d'oxygène suffit pour faire naître la teinte; la dioxyxanthone ou *euxanthone*



a une belle couleur jaune : c'est un des principaux constituants du *jaune indien*.

Le triphenylméthane $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}_5)_3$ est absolument incolore, ainsi qu'un grand nombre de ses dérivés, comme

Le dioxytriphenylméthane $\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ [\text{C}^6\text{H}_4(\text{OH})]_2 \end{array} \right\rangle$;

La leucaurine $\text{CH}[\text{C}^6\text{H}_4(\text{OH})]_3$;

La phtaline du phénol $\text{CH} \left\langle \begin{array}{c} [\text{C}^6\text{H}_4(\text{OH})]_2 \\ \text{C}^6\text{H}_4-\text{CO}^2\text{H} \end{array} \right\rangle$;

La paraleucaniline $\text{CH}[\text{C}^6\text{H}_4(\text{AzH}_2)]_3$, etc.

Mais, pour colorer ces composés, il suffit de fixer sur eux 1 atome d'oxygène, qui fournit les dérivés du triphenylcarbinol $\text{COH}(\text{C}^6\text{H}_5)_3$: ceux-ci seront colorés, si deux au moins des groupes phényliques ont subi des substitutions amidées ou oxhydrilées. Nous aurons de la sorte, au lieu des corps inscrits plus haut,

La benzaurine $\text{COH} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ [\text{C}^6\text{H}_4(\text{OH})]_2 \end{array} \right\rangle$, rouge brique soluble en jaune;

L'aurine $\text{COH}[\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})]^3$, en aiguilles rouges à reflets verts, soluble en rouge orangé;

La phtaléine du phénol $\text{CO} \begin{array}{l} \swarrow [\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})]^2 \\ \searrow \text{C}^6\text{H}^4-\text{CO} \\ \text{O} \end{array}$, incolore, mais soluble en rouge

pourpre dans les alcalis;

La pararosaniline $\text{COH}[\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2)]^3$, dont les sels verts à reflets dorés fournissent des solutions rouges d'une intensité extraordinaire.

La liste des corps ainsi obtenus est extrêmement nombreuse et beaucoup d'entre eux sont des produits tinctoriaux très importants. Je me bornerai à nommer, dans le groupe des dérivés oxhydrilés,

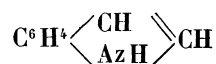
La fluorescéine et ses substitués haloïdes plus puissamment colorés, éosine, auréosine, érythrosine,

La galléine;

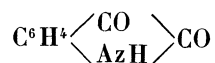
dans le groupe des dérivés amidés :

Le vert malachite,
La rosaniline,
Le violet de Paris,
Le bleu de Lyon, etc.

Nous trouvons dans la série de l'indigo un autre exemple bien net du rôle colorant de l'oxygène dans les composés à chaîne complexe. L'indol



est incolore, ainsi que ses dérivés oxhydrilés; mais l'isatine



est d'un beau rouge.

Il est probable que le rôle principal de l'oxygène dans ces introductions de la couleur consiste à neutraliser l'action décolorante de l'hydrogène, la cause primordiale de la coloration étant principalement la complexité moléculaire. Ces diverses substances soumises à une influence hydrogénante convenablement choisie (1) subiront une réaction inverse de celle qui les avait colorées; soit que les atomes d'oxygène y soient remplacés par des

(1) Zinc en poudre, en liqueur acide ou alcaline, acide hydrosulfureux, acide sulfureux, etc.

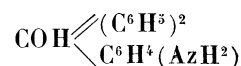
oxydriles, ou les oxydriles par des atomes d'hydrogène, soit que des atomes d'hydrogène soient simplement fixés. Il en résultera toujours une décoloration. L'indigo nous offre un bel exemple du dernier mode; l'indigo bleu $C^{16}H^{10}Az^2O^2$, traité par les réducteurs, fixe 2 atomes d'hydrogène et se décolore. D'ailleurs l'indigo blanc ainsi produit régénère par oxydation l'indigo primitif.

VI. L'azote nous apparaît aussi comme un facteur important dans la coloration des corps aromatiques. Si nous laissons de côté les substitutions nitrées et nitrosées, dont le rôle chromogène a été signalé précédemment, nous trouvons que l'azote s'introduit dans les composés aromatiques par deux modes principaux : substitutions amidées et mécanisme azoïque.

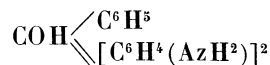
Le groupe AzH^2 considéré seul est certainement incolore, comme le vérifie l'hydrazine de Curtius $(AzH^2)^2$. Toutefois, dans les combinaisons complexes, il tend à développer la couleur ou à la modifier. Ainsi le phénol dinitré jaune, soumis à une substitution amidée, devient l'acide picramique rouge grenat.

De même l'antraquinone jaune rougeâtre donne des amidoantraquinones rouge foncé.

Le dérivé monoamidé du triphénylcarbinol



est incolore, mais ses dérivés diamidé et triamidé sont, ainsi qu'il a déjà été dit, de belles matières colorantes. Le diamidotriphénylcarbinol



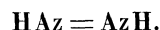
est jaune et fournit des sels bleus à reflets bronzés dont la solution est pourpre.

Le triamidotriphénylcarbinol n'est autre que la pararosaniline. La rosaniline, dont les sels constituent les fuchsines, en dérive par une substitution méthylée.

Les atomes d'hydrogène des groupes amidés peuvent être remplacés par des résidus variés, méthyles, éthyles, phényles : la coloration persiste, mais avec une modification progressive de la teinte, où le bleu s'introduit de plus en plus, en raison de la complication moléculaire. La rosaniline donne du

rouge franc : la pentaméthylrosaniline constitue le violet de Paris; la tri-phénylrosaniline, plus complexe, est bleue, c'est le bleu de Lyon.

Les *composés azoïques* peuvent être regardés comme les dérivés, par substitution, du diimide encore inconnu



Leur formule générale sera donc $\text{RR}'\text{Az}^2$. Ces corps sont incolores ou peu colorés, si un seul des résidus R, R' est aromatique : c'est le cas des dérivés nommés *diazoïques*.

Ainsi les sels de diazobenzène, par exemple, le sulfate $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2.\text{SO}^4\text{H}$ sont incolores. Il en est de même du nitrate de diazonaphtalène



Au contraire, la coloration apparaît nettement lorsque R et R' sont tous deux aromatiques, et elle se montre particulièrement intense quand l'un de ces résidus a subi une substitution oxhydrilée ou amidée.

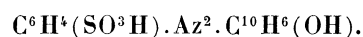
L'azobenzène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2.\text{C}^6\text{H}^5$ est rouge; tous ses dérivés chlorés, bromés, sulfonés, sont jaunes ou rouges.

L'orangé III ou méthylorange, si usité comme réactif des acides forts, a comme formule $\text{C}^6\text{H}^3(\text{SO}^3\text{H}).\text{Az}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2$.

L'amidoazobenzène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2.\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2)$.

La chrysoïdine $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2)^2$ sont des matières colorantes jaunes, qui ont reçu des applications importantes.

Les naphthols α et β fournissent de même les orangés I et II :



Nous citerons parmi les couleurs plus foncées ou plus puissantes les composés suivants, dont la molécule est plus compliquée :

A partir du naphthol- β :

Le rouge ponceau $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2.\text{Az}^2.\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{OH})(\text{SO}^3\text{H})$;

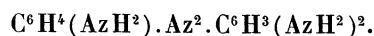
Le rouge de Bordeaux $\text{C}^{10}\text{H}^7.\text{Az}^2.\text{C}^{10}\text{H}^4(\text{OH})(\text{SO}^3\text{H})$.

A partir de la naphtylamine- α :

Le rouge de Magdala $\text{C}^{10}\text{H}^7.\text{Az}^2.\text{C}^{10}\text{H}^6[\text{AzH}(\text{C}^{10}\text{H}^7)]$.

Le brun de phénylène ou *vésumine* est constitué par les sels du triamido-

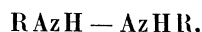
azobenzène,



Le bleu d'azophénylène dérive de l'amidoazobenzène jaune par une simple substitution phénylique. C'est



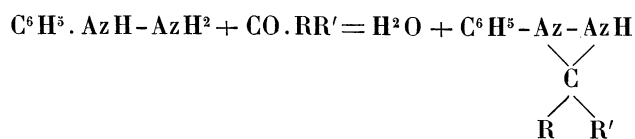
L'influence décolorante de l'hydrogène apparaît nettement pour les couleurs azoïques. L'introduction de 2 atomes d'hydrogène suffit pour faire disparaître ou atténuer beaucoup la coloration du composé : il se produit des corps incolores ou peu colorés du type hydrazinique



L'hydrazobenzène $(\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{AzH})^2$ est incolore. Pourtant le diamidohydrazobenzène $[\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^2)\text{AzH}]^2$ est jaune et fournit des sels rouges.

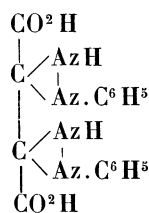
Au contraire, l'introduction de 1 atome d'oxygène au lieu de H^2 ne supprime plus la teinte : l'azo-oxybenzène $(\text{C}^6\text{H}^5)^2 \text{Az}^2 \text{O}$ est jaune.

Comme on vient de le voir, le groupe Az^2 *divalent* des composés azoïques entraîne avec lui l'aptitude à la coloration. Au contraire, le groupe tétravalent Az^2 des hydrazines ne semble pas, en général, doué de propriétés analogues; mais il peut toutefois se comporter de la même manière s'il entre dans la constitution de cycles fermés. C'est ce qui a lieu, par exemple, dans les combinaisons des hydrazines aromatiques avec les aldéhydes ou acétones. On a la réaction



On obtient ainsi des *hydrazones* ordinairement colorées en jaune.

La teinte devient beaucoup plus forte, si deux groupes semblables se trouvent associés : c'est ce qui arrive dans les *osazones* de Fischer. La tartrazine, belle matière colorante jaune, est le dérivé disulfoné de l'osazone

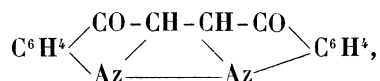


De même, dans l'azophénylène ou *phénazine*, le groupe tétravalent Az^2 est le centre d'un double noyau cyclique



Nous trouvons que c'est un corps coloré en jaune. L'introduction de groupes amidés y accroît beaucoup la teinte : une seule substitution fournit encore une couleur peu intense; deux AzH^2 procurent une matière colorante violette, nommée *violet de phénylène*.

Les 2 atomes d'azote paraissent exister en situation analogue dans la molécule d'indigo bleu. Si nous adoptons la constitution (1)



nous voyons que le groupe Az^2 tétravalent est en relation cyclique avec deux groupes phénylènes. On ne peut donc s'étonner de voir la couleur s'y manifester. Ici, comme dans le cas des azoïques, la fixation de deux atomes d'hydrogène suffit pour amener la décoloration complète.

COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS MÉTALLOÏDIQUES AVEC LES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES.

Les corps dits métalliques ont pu être caractérisés par leur mode commun d'action sur la lumière qui tombe à leur surface (2). On a vu précédemment que cette identité optique apparente subsiste encore en quelque mesure dans les combinaisons qu'ils forment entre eux. Il n'en est plus de même pour les composés qui résultent de leur union avec les métalloïdes : on y voit se manifester des divergences extrêmes.

Chlorures et oxydes. — Ces grandes différences apparaissent tout de suite si nous comparons les divers chlorures. Quelques-uns possèdent des colorations très marquées; beaucoup, au contraire, sont incolores.

On arrive d'ailleurs à des résultats absolument identiques, si, au lieu des chlorures, on examine les combinaisons des métaux avec le brome ou

(1) WILLM et HANRIOT, *Traité de Chimie*, t. IV, p. 549.

(2) Voir p. 3 et 6.

avec des résidus électronégatifs issus d'oxacides incolores par soustraction d'hydrogène, tels que

OH, AzO², AzO³, IO³, ClO³, ClO⁴, C²H³O², C⁶H⁵CO, monovalents

ou

SO³, SO⁴, CO³, C²O⁴, C⁴H⁴O⁶, bivalents

ou

PhO⁴, AsO⁴, C⁶H⁵O⁷, trivalents.

Les colorations des sels obtenus sont, en général, semblables à celles des chlorures correspondants, et elles varient de la même manière quand on fait varier l'hydratation du composé. Quand le chlorure est incolore, les sels considérés le sont aussi.

Nous sommes ainsi amené à séparer les éléments d'éclat métallique en deux groupes distincts :

Éléments métalliques à sels colorés,
Éléments métalliques à sels incolores.

Pour se rendre compte de la composition de ces deux groupes, il convient de considérer le Tableau d'ensemble de la page 6, où les corps simples sont classés à partir de la loi périodique. Les classes s'y trouvent rangées par ordre de grandeur croissante du poids atomique de leur premier terme.

Cette liste comprend tous les éléments, sauf toutefois quelques métaux rares de la cécrite et de la gadolinite, de poids atomiques supérieurs à celui du cérium : ces métaux, didyme, samarium, holmium, terbium, erbium, décipium, ytterbium, constituent une série singulière assez mal étudiée, qui ne peut jusqu'à présent rentrer dans la classification naturelle, et qui forme une sorte de prolongement au groupe des deux métaux voisins, lanthane, cérium.

Le cuivre, l'argent et l'or figurent deux fois dans le Tableau. Pour leurs combinaisons dues à la monovalence, de beaucoup les plus importantes pour l'argent, ils doivent figurer à côté du lithium et du sodium. Pour les composés issus de valences multiples, les seules dignes d'intérêt pour l'or, ils ont leur place marquée dans chacune des classes supplémentaires 16, 17, 18.

Or nous trouvons que les éléments métalliques à *sels incolores* com-

prennent tous ceux contenus dans les classes consécutives :

2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11 (1).

Au contraire, les classes qui occupent la partie inférieure du Tableau ne renferment que des métaux à sels colorés. Ce sont les classes

14, 15, 16, 17, 18.

Les classes intermédiaires 12 et 13 servent, pour ainsi dire, de transition d'un groupe à l'autre. La classe 12 contient les corps

Ti, Zr, Ce, Tho,

auxquels il convient de joindre comme annexe, ainsi qu'il a été dit plus haut, les métaux de la gadolinite

Di, Sa, Ho, Tb, Erb, Déc, Ytb,

dont les poids atomiques sont compris entre Ce et Tho.

Voici les colorations que présentent leurs composés :

	CHLORURES, OXYDES HYDRATÉS, OU SELS D'OXACIDES	
	du type MR ³ .	du type MR ⁴ .
Titane.....	Violet.	Incolores.
Zirconium.....	»	Incolores.
Cérium.....	Incolores.	Orangés.
Thorium.....	»	Incolores.
Didyme.....	Rouges violacés(1).	»
Samarium.....	Jaunes.	»
Holmium.....	Orangés.	»
Terbium.....	Jaunes ou incolores?	»
Erbium.....	Roses.	»
Décipium.....	Incolores?	»
Ytterbium.....	Incolores.	»

(1) Le chlorure anhydre est rouge; le chlorure hydraté est violet.

D'après ces indications, la coloration n'apparaît encore dans la classe 12

(1) La classe 8 ne contient pas d'éléments à éclat métallique vrai.

que d'une façon irrégulière (1). Elle présente encore des divergences assez marquées dans la classe 13, où nous trouvons les résultats qui suivent :

	CHLORURES, OU SELS D'OXACIDES,			
	type MR ² .	type MR ³ .	type MR ⁴ .	type MR ⁵ .
Vanadium.	(anhydre) vert ...	(Anhydre) violet.	(Anhydre) rouge.	Rouges (1). Incolores (2). Incolores, ou jaune pâle.
Niobium.	(hydraté) violet..	(Hydraté) vert.	(Hydraté) bleu.	
Tantale.	»	Noir métallique.	»	
	»	»	»	

(1) Les vanadates alcalins sont incolores (neutres), ou rouges, plus ou moins foncés.
(2) Le bromure est pourpre.

La coloration s'affirme au contraire très constante dans les classes suivantes et indique, pour les métaux qui y figurent, un pouvoir colorant très prononcé. C'est ce qui résulte bien nettement des résultats groupés dans le Tableau ci-après, pages 30 et 31.

Couleurs des sels hydratés. — En comparant, dans le Tableau de la page 30, les sels hydratés aux sels anhydres, nous trouvons qu'ils possèdent quelquefois une couleur identique, par exemple pour les composés manganoux (teinte rosée); mais, le plus souvent, la teinte est différente. L'effet ordinaire de l'hydratation est de pousser la teinte du rouge vers le violet. En s'hydratant, les sels ferriques passent du rouge au jaune, les sels de nickel du jaune au vert, les sels cuivriques du rouge au vert, puis au bleu pour un degré d'hydratation plus avancé. Certains sels, qui paraissent blancs dans l'état anhydre, prennent par fixation d'eau une teinte bien accentuée, verte pour les sels ferreux, bleue pour les sels chromeux (2).

Les sels de cobalt semblent faire exception à cette règle : la plupart sont bleus ou verts dans l'état anhydre, roses plus ou moins violacés dans l'état

(1) Il convient d'ajouter que les métaux de la cériite possèdent la propriété singulière de présenter, dans leurs sels solides ou dissous, des bandes d'absorption très nettes. Ces bandes se distribuent dans le spectre visible pour Di, Sa, Ho, Erb; elles existent seulement dans l'ultraviolet pour Ce, Tb, Déc, Ytb, Tho, comme du reste dans Yt et La de la classe 11.

(2) Le sulfate de cuivre paraît incolore quand il est anhydre : il devient bleu en s'hydratant.

hydraté (1); mais ce sont là des teintes complexes, qui résultent d'un mode assez compliqué d'absorption de la lumière blanche.

Sels doubles. — Les sels doubles, formés le plus souvent par de faibles affinités à partir des sels générateurs, présentent habituellement une teinte analogue à celui d'entre eux qui est coloré.

Les sels doubles étant ordinairement hydratés, leur couleur est normalement celle de l'hydrate du sel simple. Quelquefois pourtant, elle est celle du sel anhydre : ainsi le chlorure double hydraté de cuivre et de lithium est rouge comme le chlorure cuivrique anhydre (2). Le nitrite double hydraté de cobalt et potassium est vert au lieu d'être rose. Il est vrai que le nitrite double de nickel et potassium est rouge brun, coloration que ne possèdent les sels de nickel, ni anhydres, ni hydratés. Ce changement indique une combinaison d'ordre plus avancé que dans la plupart des sels doubles, et comparable à celui qui caractérise les chloroplatinates, les platinocyanures, les ferrocyanures et congénères.

La modification de teinte est peu marquée dans les chloroplatinates jaunes, issus du chlorure platinique rouge.

Elle l'est beaucoup plus dans la série des cyanures mixtes.

Le cyanure ferreux FeCy^2 , à peine entrevu, est blanc, mais les ferrocyanures alcalins qui en dérivent sont colorés en jaune : le ferrocyanure ferrique est d'un bleu intense (bleu de Prusse).

Le cyanure manganoux MnCy^2 est couleur chair, le manganicyanure de potassium est violet foncé, celui de baryum est bleu.

Le cyanure cobalteux CoCy^2 rose donne un cobaltocyanure de potassium rouge; le cobaltocyanure de plomb est jaune.

Le cyanure chromique CrCy^3 , bleu verdâtre, conduit au chromicyanure de potassium jaune.

Le cyanure d'osmium OsCy^2 , violet, donne de même des osmocyanures diversement colorés; celui de potassium est jaune, celui de fer est bleu.

Les platinocyanures M^2PtCy^4 possèdent des colorations très remarquables dont il a été question plus haut (*voir* p. 4).

Au contraire, tandis que les sels simples d'iridium et de ruthénium sont colorés, les iridicyanures et les ruthéniocyanures alcalins sont incolores. La variation de couleur est, dans tous ces exemples, la preuve d'une combinaison énergétique entre les deux sels juxtaposés dans la molécule.

(1) Le sulfate anhydre est rose pâle.

(2) CHASSEVENT, *Bull. Soc. chim.*, [3], t. VI, p. 3; 1891.

	ÉTAT des composés.	TYPE MR.	TYPE MR. ¹ .	TYPE MR. ² .	TYPE MR. ³ .	TYPE MR. ⁴ .	TYPE MR. ⁵ .	TYPE MR. ⁶ .	TYPE MR. ⁷ .	TYPE MR. ⁸ .
Chromé.....	{ Anhydr..	Blanc. Bleu.	Violet clair. Vert ou violet.	» »	» »	» »	» »	Rouge ou jaune (1).	» »	» »
	{ Hydr....									
Molybdène.....	{ Anhydr..	Jaune.	Rouge foncé (2)	Jaune (3), noir.	Noir (4).	»	»	Rouge (5), Jaune. Incolores.	» »	» »
	{ Hydr....									
Tungstène.....	{ Anhydr..	Gris.	»	Gris.	Noir (6).	»	»	Noir (7), Rouge. Incolore.	» »	» »
	{ Hydr....									
Uranium.....	{ Anhydr..	»	Brun.	Gris ou brun (8)	Vert foncé.	»	»	Jaunes (9). Id.	» »	» »
	{ Hydr....									
Manganèse.....	{ Anhydr..	Chair. Id.	Brun (10). Brun rouge.	Brun (11).	»	»	»	Vert (12). »	Pourpre (13).	» »
	{ Hydr....									
Fer (14).....	{ Anhydr..	Blanc. Vert clair.	Rouge. Rouge ou jaune	»	»	»	»	Rouge violacé (15)	» »	» »
	{ Hydr....									
Nickel.....	{ Anhydr..	Jaune clair. Vert.	»	»	»	»	»	»	»	Incolore (16).
	{ Hydr....									
Cobalt.....	{ Anhydr..	Bleu. Rose violacé.	»	»	»	»	»	»	»	»
	{ Hydr....									
Cuivre.....	{ Anhydr..	Rouge (19) ou bleu clair.	»	»	»	»	»	»	»	»
	{ Hydr....									
Ruthénium.....	{ Anhydr..	Noir. Bleu.	Orangé. Id.	Rouge brun. Id.	»	»	»	Rouges (20). Id.	» »	Noirs (21). Rouge orangé.
	{ Hydr....									
Rhodium.....	{ Anhydr..	»	Rouge. Id.	»	»	»	»	»	»	» »
	{ Hydr....									

Palladium	{ Anhydr. Hydr.	Rouge brun. Id.	» »	» »	» »	» »
Argent.	{ Anhydr. Hydr.	Incolore. Id.	» »	» »	» »	» »
Osmium	{ Anhydr. Hydr.	Violet. Id.	» »	Rouge. Jaune.	Rose (22). »	» »
Iridium	{ Anhydr. Hydr.	» »	» Vert olive.	Rouge brun. Id.	» »	» »
Platine	{ Anhydr. Hydr.	Brun. »	» »	Rouge (24). Id.	» »	» »
Or	{ Anhydr. Hydr.	Jaune (25). »	Rouge. Rouge orangé.	» »	» »	» »

sont colorés en jaune. L'un d'eux, $\text{Fe}^{\text{e}}(\text{CO})_7$, en cristaux jaune d'or, se rapporterait à l'heptavalence du fer. L'autre, liquide, aurait comme formule $\text{Fe}(\text{CO})_5$, ce qui indiquerait la décavalence du fer ou une constitution cyclique (*Soc. chim. de Londres*, nov. 1897).

(15) Dans les ferrates alcalins.
 (16) Dans le carboxyde de nickel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ découvert par Mond, Langer et Quincke (*Chem. Soc.*, t. LVII, p. 749).
 (17) Dans les sels cobaltiques [MARSHALL, *Bull. Soc. chim.*, t. VII, p. 53; 1892 (3)].
 (18) Dans le chlorure cuivreux.
 (19) Le chlorure cuivrique anhydre est rouge, ainsi que le chlorhydrate cuivrique (quoique hydraté) (SABATIER, *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 86).
 (20) Dans les ruthénates alcalins, dont les cristaux, rouges par transparence, ont une couleur superficielle noire à reflets verts.
 (21) Dans les hyperruthénates alcalins, les solutions d'anhydride hyperruthéniques sont jaunes d'or.
 (22) Dans les osmies alcalins.
 (23) Dans les osmates alcalins.
 (24) Dans le chlorure platinique et les platinates alcalins.
 (25) Dans les chlorure, bromure, iodure, fluorure aureux.

(1) Dans l'oxychlorure, l'acide chromique dissous, les chromates.
 (2) Le bromure est vert très foncé.
 (3) Le chlorure est jaune; le bromure et les sels anhydres paraissent noirs.
 (4) Sa vapeur est rouge.
 (5) L'oxychlorure et l'oxybromure sont rouges; l'hydrate molybdique est jaune; les molybdates alcalins sont incolores.
 (6) Le chlorure TuCl_3 est noir, soluble en bleu dans le sulfure de carbone.
 (7) Les hydrates tungstiques sont jaunes ou incolores. Le chlorure TuCl_3 est noir, à vapeur rouge. Les tungstates alcalins sont incolores.
 (8) L'hydrate uraneux est brun rouge; le chlorure est gris.
 (9) Dans l'hydrate uranique, l'oxychlorure, les sels et les uranates.
 (10) Dans l'hydrate manganique.
 (11) Dans l'hydrate de peroxyde.
 (12) Dans les manganates alcalins.
 (13) Dans l'acide permanganique et ses sels alcalins; l'anhydride permanganique donne des vapeurs violettes et se dissout en vert dans l'acide sulfurique.
 (14) Les ferrocabonyles, récemment découverts par L. Mond et Langer,

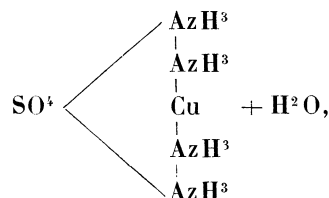
Sels acides. — On rencontre pour les sels acides des particularités analogues à celles que nous ont offertes les sels doubles. Les chlorhydrates cuivrique et cobalteux ⁽¹⁾ ont, quoique hydratés, la teinte des chlorures anhydres, rouge pour le cuivre, bleu pour le cobalt. Mais la coloration jaune verdâtre du chlorhydrate ferrique ⁽²⁾ est fort différente de la couleur rouge du chlorure ferrique anhydre, ou de la couleur jaune du chlorure hydraté.

L'acide platinocyanhydrique possède le dichroïsme caractéristique de ses sels. Au contraire, les acides ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique, cobalticyanhydrique, etc., dont les sels alcalins sont colorés, sont eux-mêmes incolores. C'est une conséquence du pouvoir décolorant de l'hydrogène, si souvent constaté dans les composés organiques.

Sels de métaux ammoniés. — Les sels ammoniacaux isomorphes des sels de potasse sont incolores comme eux, toutes les fois qu'ils proviennent d'un liquide non coloré. Les sels doubles, qui en résultent avec les divers sels métalliques, se présentent aussi avec des caractères extérieurs très semblables aux sels doubles potassiques.

Il n'en est plus de même des corps qui résultent de la fixation de une ou plusieurs molécules de gaz ammoniac sur les sels métalliques déjà colorés, et qui sont en réalité les sels de véritables *ammonium* complexes, où certains atomes métalliques se trouvent substitués à des atomes d'hydrogène. La coloration se trouve alors fortement modifiée et le plus souvent est remplacée par une teinte plus foncée.

Les sels cuivriques hydratés sont verts ou bleus. Mais les sels cuprico-ammoniques possèdent pour la plupart une couleur bleue foncée ou violette. Le sulfate de cuivre ammoniacal ordinaire,



crystallise en magnifiques aiguilles bleu indigo.

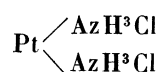
⁽¹⁾ P. SABATIER, *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 86. — *Comptes rendus*, t. CVII, p. 42.

⁽²⁾ P. SABATIER, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVI, p. 197; 1881.

Les sels de nickelamines n'ont plus, comme les sels nickeliques ordinaires, la teinte verte dans l'état hydraté, jaune dans l'état anhydre : ils sont bleus (chlorure, iodure, nitrate), violets (sulfate, sulfite), ou rouge cerise (nitrite).

Les sels de cobaltamines forment plusieurs séries très importantes, dont les couleurs sont assez variées : pourpres (purpuréocobaltiques), rouges groseille (roséocobaltiques), jaunes plus ou moins foncés (xantho- et lutéocobaltiques), bruns (fuscocobaltiques), verts olive (oxycobaltiques).

Le chlorure platineux, qui forme, avec les chlorures alcalins, ainsi qu'avec le chlorhydrate d'ammoniaque, des sels doubles rouge pourpre, fournit au contraire avec l'ammoniaque le composé



qui se présente soit en aiguilles *vertes* (sel de Magnus), soit en lamelles jaunes (sel de Reiset).

Iodures. — L'aptitude colorante de l'iode étant supérieure à celle du chlore, il en résulte que la coloration appartient, non seulement aux iodures de *tous* les métaux à chlorures colorés, mais encore à quelques autres dont les chlorures sont incolores, et qui ont pour la plupart des poids atomiques élevés.

En voici la liste, avec les colorations présentées par les iodures :

CLASSE.	MÉTAL.	COULEUR DE L'IODURE, DE FORMULE			
		MI.	MI ² .	MI ³ .	MI ⁴ .
2	Argent.....	Jaune.	»	»	»
3	Mercure.....	Jaune, rouge.	Jaune, rouge.	»	»
4	Gallium.....	»	»	Jaune.	»
4	Indium.....	»	»	Jaune.	»
4	Thallium.....	Vert, jaune ou rouge.	»	Brun.	»
5	Silicium.....	»	»	»	Rouge.
5	Germanium....	»	»	»	Jaune.
5	Étain.....	»	Rouge.	»	Orangé.
5	Plomb.....	»	Jaune.	»	»
6	Arsenic.....	»	»	Rouge.	»
6	Antimoine.....	»	»	Rouge ou jaune.	»
6	Bismuth.....	»	»	Gris noir.	»

Nous laissons de côté dans cette liste le tellure, qui donne des composés haloïdiques colorés, semblables à ceux du soufre et du sélénium ; ces corps, formés avec peu de chaleur, possèdent presque entièrement le pouvoir absorbant des atomes colorés qui y figurent.

Oxydes. — Les combinaisons des métaux avec l'oxygène, élément incolore, nous renseignent mieux sur l'aptitude chromogène des éléments métalliques. La coloration se manifeste pour *tous les oxydes* des métaux à chlorures colorés, et aussi pour ceux d'un certain nombre d'autres qui appartiennent aux classes 2, 3, 4, 5, 6, et se trouvent indiqués dans le Tableau suivant :

CLASSE.	MÉTAL.	COULEUR DES OXYDES, DE FORMULE				
		M ² O.	MO.	M ² O ³ .	MO ² .	M ² O ⁵ .
2	Cuivre.....	Rouge.	Noir.	»	»	»
2	Argent.....	Brun.	»	Noir.	»	»
3	Zinc.....	»	Jaune (¹).	»	»	»
3	Cadmium.....	»	Brun.	»	»	»
3	Mercure.....	Noir.	Rouge.	»	»	»
4	Indium.....	»	»	Jaune.	»	»
4	Thallium.....	Noir(jaune).	»	Noir.	»	»
5	Germanium.....	»	Brun.	»	Blanc.	»
5	Étain.....	»	Noir, vert ou rouge.	»	Jaune, noir.	»
5	Plomb.....	»	Rougeâtre.	»	Marron.	»
6	Antimoine.....	»	»	Incolore.	»	Jaune.
6	Bismuth.....	»	Noir.	Jaune.	»	Brun.

(¹) A chaud seulement (comme l'oxyde de niobium). A froid, l'oxyde est blanc.

Ces résultats confirment l'aptitude, déjà reconnue dans l'oxygène, à la production de corps colorés. La complication moléculaire fonce généralement la teinte. La litharge PbO est peu colorée en jaune rougeâtre; le minium Pb³O⁴ possède une fort belle teinte rouge.

L'acide chromique CrO³ est rouge; l'oxyde chromique Cr²O³ est vert foncé.

Cette règle présente pourtant beaucoup d'exceptions : le mercure donne un protoxyde HgO rouge, tandis que le sous-oxyde de Hg²O est noir. L'oxyde bismutheux est noir, tandis que l'oxyde Bi²O³ est jaune, et l'oxyde Bi²O⁵ est brun. Il est probable que les sous-oxydes à coloration sombre correspondent à une complication moléculaire assez grande.

La coloration des oxydes, comparée à celle des sels et des chlorures, établit, dans le groupe des éléments métalliques, une nouvelle subdivision. Le Tableau qui suit comprend toute la série des éléments simples, et montre bien avec quelle régularité la coloration se distribue dans les classes successives.

RANG de la famille.	COMPOSITION de la famille par ordre croissant de poids atomiques.	ÉLÉMENTS SANS ÉCLAT MÉTALLIQUE		ÉLÉMENTS A ÉCLAT MÉTALLIQUE		
		incolores.	colorés.	à sels incolores.		à sels colorés.
				Oxydes incolores.	Oxydes colorés.	
1	H.....	H.	»	»	»	»
2	Li, Na, Cu, Ag, ..., Au...	»	»	Li, Na.	Cu', Ag.	»
3	Gf, Mg, Zn, Cd, ..., Hg..	»	»	Gf, Mg.	Zn, Cd, Hg.	»
4	B, Al, Ga, In, ..., Tl....	»	B.	Al, Ga	In, Tl.	»
5	C, Si, Ge, Sn, ..., Pb...	C.	(C), Si.	(Si), Ge.	Sn, Pb.	»
6	Az, Ph, As, Sb, ..., Bi...	Az, Ph.	(Ph).	As.	Sb, Bi.	»
7	O, S, Se, Te.....	O.	(O), S, Se.	(Se), Te.	»	»
8	Fl, Cl, Br, I.....	»	Fl, Cl, Br, I.	»	»	»
9	K, Rb, Cœ.....	»	»	K, Rb, Cœ.	»	»
10	Ca, St, Ba.....	»	»	Ca, St, Ba.	»	»
11	Sc, Yt, La, Di.....	»	»	Sc, Yt, La,	»	»
12	Ti, Zr, Ce, ..., Tho.....	»	»	Zr, Tho.	»	Ti, Ce.
13	Va, Nb, ..., Ta.....	»	»	»	»	Va, (Nb), (Ta).
14	Cr, Mo, ..., Tu, Ur.....	»	»	»	»	Cr, Mo, Tu, Ur.
15	Mn.....	»	»	»	»	Mn.
16	Fe, Ni, Co, (Cu).....	»	»	»	»	Fe, Ni, Co, (Cu ^u).
17	Ru, Rh, Pd, (Ag).....	»	»	»	»	Ru, Rh, Pd, (Ag ^m).
18	Os, Ir, Pt, (Au).....	»	»	»	»	Os, Ir, Pt, (Au ⁿ).

Sulfures métalliques. — La coloration des sulfures métalliques concorde fort bien avec celle des oxydes; mais elle correspond généralement à une absorption lumineuse plus intense : un grand nombre d'entre eux sont noirs. C'est le cas de tous les sulfures des classes 14, 15, 16, 17, 18, où les sels sont, au contraire, brillamment colorés. Le sulfure manganoux est une exception à cette règle : il est blanc rosé comme les autres sels (1).

Les sulfures normaux, issus des métaux alcalins et alcalino-terreux, sont incolores comme les oxydes et les sels. Mais les polysulfures sont colorés en jaune ou rouge d'autant plus intense que la quantité de soufre ajouté est plus grande. Le soufre n'est introduit dans ces composés que par des affinités peu énergiques : aussi ses atomes successifs s'y superposent en additionnant leur teinte propre.

(1) Le sulfure manganique MnS^2 est noir.

CONCLUSIONS.

Quelques règles générales se dégagent de l'ensemble des faits.

1° Parmi les éléments chimiques, un certain nombre sont colorés ou aptes à donner des produits colorés par leur union avec le chlore ou les résidus d'oxacides incolores. Cette distinction coïncide avec la classification des corps simples par la loi périodique, les corps à sels colorés se trouvant tous groupés dans plusieurs classes voisines.

2° Quelques éléments sont non seulement incolores, mais *décolorants*, leur juxtaposition à certains groupes colorés tendant à affaiblir ou même à supprimer la teinte : ce sont surtout l'hydrogène, le carbone, le silicium, le bore, ainsi que les métaux à oxydes incolores.

Au contraire, certains éléments incolores, oxygène, azote, contribuent d'ordinaire à développer la couleur par leur substitution ou leur addition dans des molécules déjà colorées, et peuvent même la développer dans des atomes non chromogènes de poids atomiques élevés.

3° La complication moléculaire est favorable à la coloration. Ainsi que Græbe et Liebermann l'avaient observé dès 1868 (1), les liaisons multiples entraînent fréquemment l'aptitude à la couleur. C'est pour cette raison que les groupes O-O, Az=Az, sont des *chromophores* bien nets. La rupture des liaisons tend toujours à diminuer ou à supprimer la teinte.

Pour les corps à valences multiples, tels que les métaux des classes 14 à 18, les valences élevées fournissent habituellement une absorption plus énergique de la lumière blanche.

4° Dans les composés dus à de faibles affinités, la coloration des constituants se conserve très bien, plus ou moins modifiée. On en a cité plusieurs exemples, notamment les polysulfures, et divers produits organiques d'addition bromée ou sulfurée. Nous pouvons y joindre le bromure de diazobenzène, sel incolore, qui, par fixation de 1 molécule de brome, devient un composé instable jaune. Par addition de 1 molécule d'iode, le sulfate neutre de quinine, incolore, fournit l'hérapathite en lames jaunes verdâtres.

Au contraire, les grandes affinités chimiques, manifestées d'ordinaire

(1) *Deutsche chem. Gesell.*, t. I, p. 106.

par un grand dégagement de chaleur, diminuent ou suppriment la coloration primitive.

Ces diverses relations nous montrent quels liens étroits existent entre la constitution moléculaire des corps et l'absorption qu'ils exercent sur les diverses radiations. La connaissance exacte de cette dépendance est un problème très complexe, dont la solution paraît encore bien lointaine. Dans ce premier travail, que je me propose de poursuivre, j'ai cherché surtout à établir certaines conclusions générales, autour desquelles devront se grouper des études plus détaillées.

