

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 38 (1902)
Heft: 143

Artikel: Étude sur les spectres infra-rouges et la diathermansie des dissolutions d'iode
Autor: Dutoit, Constant
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-266758>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

ÉTUDE

SUR LES

SPECTRES INFRA-ROUGES ET LA DIATHERMANSIE

DES DISSOLUTIONS D'IODE

par **Constant DUTOIT**

(Pl. I-XXIII.)

INTRODUCTION

L'iode est soluble dans un très grand nombre de liquides et il donne avec les différents dissolvants des solutions diversement colorées généralement brunes ou violettes. Il serait intéressant de connaître la cause de cette différence de coloration; les recherches que j'ai entreprises, et qui sont exposées dans ce mémoire, pourront je l'espère contribuer à la solution de ce problème.

En général l'iode donne des dissolutions brunes dans les alcools, les acides, les éthers, les solutions aqueuses des sels métalliques, etc.; elles prennent une teinte rouge dans le benzène, le toluène, etc.; elles sont violettes dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et en général dans les chlorures, sulfures, etc., des métalloïdes. On peut à ce sujet faire une première observation, c'est que les dissolvants qui contiennent de l'hydroxyle (OH) ou de l'oxygène donnent toujours des dissolutions brunes.

M. Schulz Sellac¹ fait observer que les solutions brunes ont un spectre analogue à celui de l'iode solide, tandis que les spectres des dissolutions violettes se rapprochent de celui de l'iode en vapeur.

D'autre part Wiedemann², Steiger, Leibreich ont constaté que la couleur des dissolutions change avec la température: les solutions violettes deviennent brunes par un refroidissement, tandis que les solutions brunes deviennent violettes par une élévation de température.

L'étude des spectres lumineux de l'iode, solide, en vapeur ou en dissolution, a été faite par un très grand nombre d'auteurs et cette partie peut être considérée comme complète; il en est à peu près de même pour les spectres ultraviolets. Au contraire pour la région infra-rouge, les recherches sont encore peu nombreuses et peu étendues. C'est à Tyndall³ que l'on doit les travaux les plus complets sur ce sujet. Il s'est occupé spécialement de l'absorption totale produite par les dissolutions d'iode dans le sulfure de carbone, le chloroforme et l'iodure de méthyle, en faisant varier l'épaisseur de la couche absorbante ainsi que la nature des sources calorifiques. Il trouve ainsi que l'iode en dissolution n'exerce qu'une influence très faible ou même nulle sur l'absorption calorifique du dissolvant et que, s'il se produit une absorption, elle n'a lieu que dans le cas où l'on emploie des sources calorifiques lumineuses. Il en conclut que l'iode en dissolution brune (dans l'iodure de méthyle) ou violette (dans le chloroforme ou le sulfure de carbone), est à peu près complètement transparent pour toutes les radiations calorifiques et n'exerce aucune espèce d'absorption.

Les résultats obtenus par Tyndall prêtent un peu à la

¹ Schulz Sellac, « Archives Sc. phys. et nat. », XXXIX, p. 76.

² Wiedemann, « Wiedemann Annalen », XLI, p. 298.

³ Tyndall, *La chaleur, mode de mouvement*.

critique, non à cause de la méthode employée, mais par suite des défauts inhérents aux appareils qu'il utilisait.

M. Friedel¹ a aussi constaté de son côté que les dissolutions d'iode dans le tétrachlorure de carbone n'exercent presque aucune absorption sur l'ensemble des radiations émises par un bloc de fer chauffé vers 400 degrés, mais il n'employait que des épaisseurs très faibles de dissolutions.

M. Aymonnet² dans un travail sur les pouvoirs absorbants des corps pour la chaleur a aussi étudié les dissolutions d'iode dans le sulfure de carbone, et trouve pour l'iode un pouvoir absorbant assez faible, mais cependant bien plus considérable que celui qui avait été trouvé par Tyndall. D'autre part M. Aymonnet arrive dans ce même travail à cette conclusion intéressante, c'est qu'en étudiant les dissolutions de soufre et d'iode dans le sulfure de carbone, le pouvoir absorbant atomique semble être le même pour les corps simples dissous dans un même milieu.

MM. Abney et Festing³ sont les seuls qui se soient occupés des spectres infra-rouges proprement dits. Ils ont constaté que les spectres d'absorption des dissolutions d'iode dans le sulfure de carbone possèdent une bande non absorbée comprenant tout le spectre infra-rouge et le spectre lumineux jusque dans le voisinage de la raie D. En augmentant progressivement la concentration de la solution la bande non absorbée recule vers le rouge, mais l'infra-rouge n'est pas atteint par l'absorption.

Malheureusement les résultats obtenus par ces différents auteurs ne peuvent pas être comparables entre eux; en effet Tyndall plaçait les dissolutions dans une cuve limitée par des plaques de sel gemme. M. Aymonnet employait

¹ Friedel, *Thèse de doctorat*, Leipzig, 1895.

² Aymonnet, « Comptes rendus, » tome LXXXIII, p. 971.

³ Abney et Festing, « Chem. News., » tome XLVII, p. 63. « Journal de physique, » 2^e série, t. III, p. 145.

des lames de verre, Friedel des lames de fluorine. Ils n'employaient pas non plus des sources calorifiques identiques et il pouvait y avoir des différences dans les propriétés absorbantes de l'appareil thermométrique.

D'autres recherches se rapportant indirectement à cette même matière ont été faites par un assez grand nombre d'observateurs.

MM. Krüss et Thiele¹ trouvent comme M. Beckmann² d'après les températures de solidification des dissolutions d'iode, que dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'iode a une grandeur moléculaire égale à I^2 . MM. Gauthier et Charpy³ qui ont étudié un très grand nombre de solutions d'iode arrivent à la conclusion que la molécule d'iode qui correspond à I^4 dans les solutions brunes se dédouble graduellement en passant aux dissolutions violettes pour atteindre la valeur de I^2 qui correspond à l'iode en vapeur. Paterno et Nasini⁴ par les mêmes méthodes trouvent I^2 pour la molécule d'iode dans l'acide acétique, mais seulement pour les solutions diluées, en supposant une molécule plus complexe dans les solutions concentrées. Enfin ces résultats sont confirmés par les mesures de M. Loeb⁵ sur les tensions de vapeur des solutions d'iode qui le conduisent à admettre une molécule I^4 dans les solutions brunes et I^2 à I^3 dans les solutions violettes.

DIVISION DU SUJET

L'étude entreprise comprend deux parties bien distinctes. Dans la première, je me suis occupé exclusivement de l'étude de l'absorption des différentes dissolutions pour

¹ Krüss et Thiele, *Sur la cause probable de la différence de coloration de l'iode dans ses dissolvants*, « *Zeitschrift für anorg. chem.*, » VII, p. 52.

² Beckmann, « *Zeitschrift für physik. chem.*, » V. 76

³ Gauthier et Charpy, « *Comptes rendus*, » 1890, I, 189.

⁴ Paterno et Nasini, « *Berliner Berichte*, » 1888, vol. II, p. 2153.

⁵ Loeb, « *Zeitschrift für physik chem.*, » vol. II, p. 606.

la radiation totale produite par différentes sources calorifiques. La deuxième partie comprend l'étude des spectres d'absorption infra-rouges jusqu'à la longueur d'onde $2,51\mu$ pour les mêmes dissolutions. Enfin j'ai ajouté un appendice qui peut être considéré comme tout à fait accessoire et qui contient les résultats concernant les changements de couleur produits par les variations de température.

PREMIÈRE PARTIE

Absorption des dissolutions d'iode pour la radiation totale.

Les mesures ont été faites d'abord avec le bolomètre, puis contrôlées et vérifiées avec la pile thermoélectrique de Nichols.

Le bolomètre qui m'a donné les meilleurs résultats était construit de la façon suivante : Un tube de laiton de 5 centimètres de longueur et de 5 centimètres de diamètre portait à ses deux extrémités des anneaux de vulcanite a a' (Pl. I, fig. 1), sur chacun desquels était collée une mince feuille d'étain b découpée en forme de gril, comme l'indique la figure. Les extrémités des lames d'étain étaient en communication avec 4 fils qui sortaient en arrière de l'instrument. Enfin au milieu du tube on avait soudé transversalement deux lames épaisses de cuivre c placées à quelques millimètres l'une de l'autre, pour éviter que la chaleur reçue par l'une des lames d'étain puisse rayonner sur la seconde lame.

Pour que l'absorption des radiations calorifiques soit aussi complète et aussi rapide que possible, les lames d'étain étaient recouvertes de noir de platine, sur les faces extérieures. La résistance des branches du bolomètre était de 10,5 ohms pour l'une et de 10,6 ohms pour l'autre.

Au début de mes recherches j'avais aussi utilisé des bolomètres à fil d'acier de 0,17 mm. de largeur sur 0,01 d'épaisseur et présentant une résistance de 23 ohms environ. Ces instruments fonctionnent très bien, mais ils ont l'inconvénient de s'oxyder rapidement en présence des traces inévitables de vapeur d'iode ; leur résistance augmente peu à peu puis ils finissent par se briser.

La pile de Nichols employée pour vérifier les résultats obtenus est décrite dans *Wiedemann Ann.*, t. XVIII, p. 65.

Celle que j'ai employée a été construite par MM. Keiser et Schmidt, à Berlin.

La sensibilité des deux appareils était à peu près la même, dans les mêmes conditions, et pour les deux on pouvait faire varier cette sensibilité soit en astasiant plus ou moins l'équipage du galvanomètre, soit en éloignant la source calorifique.

Le galvanomètre employé pour toutes ces recherches était un galvanomètre de Thomson construit par la maison Carpentier à Paris. La résistance des bobines utilisées a varié avec les bolomètres employés de 10 à 200 ohms. L'échelle placée à trois mètres du miroir était du modèle Carpentier avec lampe et échelle translucide. Le miroir concave du galvanomètre projetait sur l'échelle l'image d'une petite fenêtre rectangulaire traversée par un fil vertical. Pour les mesures longues et nombreuses, ce procédé est préférable aux autres ; il est peut être un peu moins précis mais beaucoup moins fatigant.

La cuve *c* (Pl. I, fig. 2) destinée à contenir les dissolutions était formée par un morceau de marbre blanc *c* rectangulaire à faces parallèles de 6 mm d'épaisseur, et au milieu duquel se trouvait une ouverture carrée *o* de 22 mm. de côté. Sur les deux faces des lames de fluorine *l* bien transparentes fermaient les deux côtés de la cuve. Enfin un trou vertical *a* de 4 mm. de diamètre permettait de rem-

plir, vider et nettoyer la cuve au moyen d'une pipette à tube effilé.

On pourrait objecter que le marbre blanc pouvait être plus ou moins attaqué par les différents dissolvants, mais il n'en est rien et il permet à cause de sa couleur de reconnaître de suite son état de propreté. Chaque fois qu'il fallait changer de solution, la cuve était copieusement lavée avec du dissolvant pur puis desséchée au moyen d'un courant d'air.

J'ai aussi utilisé au début de mes recherches une cuve à lames de sel gemme, mais ce dernier corps présente des inconvénients graves; d'abord les faces se recouvrent très facilement d'humidité ce qui augmente considérablement l'absorption, puis le sel gemme n'est pas absolument insoluble dans les différents dissolvants employés, ce qui fait qu'au bout de très peu de temps la surface des lames en contact avec le liquide devient tout à fait mate, ce qui augmente rapidement l'absorption due à la cuve, ce dernier défaut devenant particulièrement sensible avec les sources calorifiques lumineuses.

Enfin, une dernière pièce extrêmement importante servait à maintenir à température constante le bolomètre ou la pile thermoélectrique ainsi que la cuve contenant les dissolutions à étudier. Elle était constituée (Pl. II) par un récipient rectangulaire en zinc *f*, traversé dans le sens de la longueur par un tube de 5 cm. de diamètre, dans l'intérieur duquel était placée la pile thermoélectrique ou le bolomètre B. Dans le milieu une cavité D ouverte en haut permettait d'introduire la cuve I sur le trajet des radiations calorifiques, dont le faisceau était bien limité par de nombreux écrans *e* placés à l'intérieur du tube. Enfin le récipient rempli d'eau était lui-même placé dans une caisse de bois M et l'intervalle libre rempli d'ouate.

L'orifice du tube contenant le bolomètre et la cuve pouvait être fermé par un écran Z formé par une cuve en

zinc remplie d'eau. Cet écran pouvait être manœuvré à distance au moyen d'un cordon passant sur des poulies. Au devant de l'écran mobile se trouvaient deux autres écrans LL' en fer-blanc percés d'orifices placés en regard du tube, et plus loin encore à une distance variable la source de chaleur S ou l'héliostat de Foucault. Les conducteurs du bolomètre sortent en arrière et communiquent avec le pont P et le galvanomètre G. Le courant est fourni par un accumulateur I; il passe dans un commutateur N, puis dans un ampèremètre A et de l'autre côté dans une boîte de résistance R, destinée à régler l'intensité du courant employé.

Les résistances supplémentaires R' R'' formant deux branches du pont étaient des résistances fixes égales.

Le miroir du galvanomètre était ramené au zéro en glissant les curseurs C du pont. Avec la pile thermoélectrique l'installation devenait beaucoup plus simple, les pôles de la pile étant directement reliés au galvanomètre. Avec le bolomètre comme avec la pile de Nichols, tous les contacts doivent être faits avec beaucoup de soin. L'interrupteur ainsi que les contacts glissants du pont, doivent être à mercure; et enfin le pont, les boîtes de résistances, les contacts, doivent être soigneusement enveloppés d'ouate. Les sources calorifiques utilisées ont été les suivantes :

1° Le soleil dont les rayons étaient renvoyés sur le bolomètre au moyen d'un héliostat de Foucault à miroir de verre argenté.

2° Un bec Auer sans verre placé toujours dans la même position et à la même hauteur.

3° Un bloc de fer chauffé au moyen d'un fort bec de Bunsen. La température était maintenue dans le voisinage de 420°. Le bloc cylindrique de 10 cm. de diamètre sur 25 de longueur avait une masse assez grande et le débit du gaz était assez régulier pour qu'il n'y ait pas de variation sensible de température pendant la durée des mesures.

4° Le cube de Leslie rempli d'eau bouillante, les faces du cube étant couvertes de noir de fumée.

Le gaz qui servait à alimenter le bec Auer et à chauffer le bloc de fer passait d'abord dans un compteur qui permettait de vérifier le débit dans chaque série de mesures et, dans les cas où il se produisait des variations, le débit était ramené à sa valeur normale au moyen d'une pince à vis placée sur le tube de caoutchouc conduisant le gaz. Ce procédé de réglage m'a donné de meilleurs résultats que les régulateurs automatiques que j'ai essayés.

Méthode de mesures.

Les mesures ont été faites de la manière suivante : la cuve vide était d'abord placée en D (Pl. II), à l'intérieur de la cuve de zinc, l'écran Z étant fermé, puis au bout de quelques minutes, lorsque la température de la cuve était la même que celle de l'enceinte, on ramenait au zéro le miroir du galvanomètre au moyen des curseurs du pont de Thomson, après quoi on retirait l'écran pour permettre le passage des radiations calorifiques et l'on notait la déviation correspondante ; ensuite la cuve était remplie du dissolvant, puis de la dissolution d'iode et l'on notait de nouveau les déviations, de telle sorte que l'on obtenait ainsi des nombres sensiblement proportionnels à la chaleur transmise à travers la cuve seule, puis à travers la cuve remplie de dissolvant et enfin de la dissolution. En faisant varier l'intensité de la source calorifique par une variation de distance il est facile de vérifier que les déviations du galvanomètre sont sensiblement proportionnelles aux intensités calorifiques, au moins pour les déviations de peu de valeur, ne dépassant pas celle que nous avons observées. On avait soin de vérifier avant chaque mesure la position du zéro. Il suffit après cela de calculer en pour cent quelle est la chaleur transmise par le dissolvant puis par la dissolution par rapport à la cuve vide. La différence donne l'absorption due à l'iode. Les résultats de ces mesures sont

consignées dans les tableaux suivants. La colonne A contient les quantités de chaleurs transmises par la dissolution d'iode, celle du dissolvant étant 100. La colonne B donne les différences soit l'absorption due à l'iode dont toutes les dissolutions contenaient 1 %.

Chaleur solaire.

Dissolvant	A	B
Alcool méthylique .	58,0	42,0
» éthylique . .	62,3	37,7
(Normal) propylique .	58,5	41,5
isopropylique	59,0	41,0
(Normal) butylique . .	58,5	41,5
isobutylique .	59,0	41,0
amylique . .	60,0	40,0
éther . . .	56,5	43,5
benzène . .	55	45,0
chloroforme n°5	50,3	49,7
Sulfure de carbone . .	53,5	46,5
Tetrachlorure de carbone	65,5	34,5

Bec Auer sans verre.

Dissolvant.	A	B
Alcool méthylique .	85,0	15,0
éthylique . .	85,5	14,5
(Normal) propylique .	84,5	15,5
isopropylique	85,5	14,5
(Normal) butylique . .	85,0	15,0
isobutylique .	84,0	16,0
amylique . .	86,0	14,0
Acétate d'éthyle . .	86,8	13,2
» d'amyle . .	88,5	11,5
éther . . .	90,1	9,9
benzène . .	89,4	10,6
chloroforme n°5	91,0	9,0
Sulfure de carbone . .	92,3	7,7
Tetrachlorure de carbone	94,3	5,7

Bloc de fer chauffé à 420°

Dissolvant.	A	B
Alcool méthylique . .	82,0	18,0
éthylque . .	81,0	19,0
(Normal) propylique . .	80,0	20,0
isopropylique . .	81,0	19,0
(Normal) butylique . .	81,5	18,5
isobutylique . .	80,0	20,0
amylique . .	81,0	19,0
benzène . .	82,0	18,0
chloroforme n° 5	87,0	13,0
Sulfure de barbone . .	86,0	14,0
Tetrachlorure de carbone	86,0	14,0

Cube de Leslie.

Benzène	90,0	10,0
Chloroforme n° 5	92,0	8,0
Sulfure de carbone	92,2	8,0
Tetrachlorure de carbone	92,5	7,5

Avec les radiations émises par le cube de Leslie, l'absorption par les alcools est telle qu'on peut les considérer comme presque absolument opaques pour ces radiations.

Il résulte de l'examen de ces tableaux que l'absorption due à l'iode varie avec la source de chaleur. Elle est beaucoup plus intense pour la chaleur solaire que pour les autres, ce qui s'explique facilement, puisque l'iode absorbe, dans les conditions où j'ai opéré, presque toute la partie visible du spectre. Il semble, d'autre part, qu'il devrait en être de même avec le bec Auer, celui-ci ayant aussi un spectre lumineux très intense, mais, comme j'avais pu l'observer et ensuite d'après les travaux de MM. Rubens et Nichols¹, le bec Auer donne, en comparaison de son rayonnement total, une quantité relativement considérable de radiations calorifiques obscures, pour lesquelles l'iode

¹ Rubens et Nichols, « Wied. Ann. », t. LXIX, p. 587.

n'exerce que peu d'absorption. Pour les radiations émises par le fer chauffé et par le cube de Leslie, l'absorption présente aussi des différences assez notables.

On peut observer encore que l'absorption calorifique due à l'iode est sensiblement la même pour toutes les dissolutions alcooliques, comme c'est le cas aussi pour les radiations lumineuses.

Les différentes espèces d'alcool n'ont cependant pas la même absorption, elle décroît un peu de l'alcool méthylique à l'alcool amylique. Avec les acétates d'éthyle et d'amyle, l'iode produit une absorption plus faible dans le second que dans le premier, et surtout moindre que dans les alcools. Enfin cette absorption diminue encore en passant par le benzène, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et surtout le tétrachlorure de carbone.

Si nous observons les corps isomères¹, comme l'éther éthylique et les alcools butyliques, nous voyons que l'absorption de l'iode dans l'éther est moindre que dans les alcools et cependant l'absorption de l'éther seul est très inférieure à celle des alcools,

Pour ce qui concerne le chloroforme, il y a lieu de faire ici une remarque importante. J'ai été amené à faire des mesures avec plusieurs espèces de chloroformes, dont je n'ai du reste pas vérifié le degré de pureté. Le n° 1 avait été exposé pendant environ un mois à la lumière diffuse, dans une bouteille en verre incolore; le n° 2, donné comme chloroforme très pur, était conservé dans un flacon recouvert de papier et par conséquent à l'abri de la lumière; le n° 3, chloroforme ordinaire conservé dans un flacon ordinaire dans un endroit peu éclairé; le n° 4, chloroforme pur, plus ancien que le n° 2, dans un flacon bleu; et enfin

¹ Ether éthylique (C₂H₅)₂O.

alcool butylique normal	CH ₃ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ OH
alcool isobutylique	(CH ₃) ₂ . CH CH ₂ OH

le chloroforme 5, acheté chez un autre fournisseur. Ces différentes variétés de chloroforme contenaient toutes de l'acide iodhydrique peu de temps après avoir dissout l'iode. Les n^{os} 2, 3 et 4 en contenaient seulement des traces, tandis qu'il y en avait une assez grande quantité dans le n^o 1. Le tableau suivant indique, pour les radiations du bec Auer, la chaleur transmise par le chloroforme et l'absorption correspondante de l'iode.

BEC AUER		
	Chaleur transmise par le chloroforme.	Absorption de l'iode.
Chloroforme 1	14 %	15 %
» 2	75	5,5
» 3	72	6,0
» 4	73	6,0
» 5	61	9,0

On voit ainsi que la chaleur transmise varie dans de très grandes limites entre les différentes espèces de chloroforme, et que l'absorption de l'iode en dissolution croît avec l'absorption du dissolvant. Le chloroforme n^o 1 a donné des dissolutions presque brunes, tandis que les autres sont d'un violet plus ou moins intense.

On peut faire maintenant pour toutes ces dissolutions la remarque suivante : C'est que l'absorption calorifique décroît lorsque les dissolutions passent du brun au violet et que les dissolvants qui possèdent une forte absorption donnent des dissolutions brunes, tandis que ceux qui absorbent peu donnent des dissolutions violettes; le fait est particulièrement net avec le bec Auer et les sources calorifiques obscures.

Dans une autre série de mesures j'ai cherché quelle peut être l'influence de la concentration de la solution. Le problème avait été résolu pour les diverses radiations et pour un grand nombre de corps et il était possible de prévoir les résultats. Les mesures ont été effectuées sur des

dissolutions dans l'alcool éthylique et les résultats obtenus indiqués dans le tableau ci-dessous sont venus confirmer les prévisions, et cela d'une manière extrêmement précise, comme on peut le voir dans les planches III et IV.

Chaleur transmise par les dissolutions d'iode dans l'alcool éthylique en faisant varier la concentration.

Iode en %	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0	10	20
Soleil	100	77.5	72.0	68	66	65	62.3	60.5	—	57	54	42.5
Bec Auer	100	94.0	92.5	—	—	88.5	85.5	82.5	79.7	76.4	73	67.3

Ces résultats sont représentés graphiquement dans les planches III et IV par des courbes pour lesquelles les chaleurs transmises sont portées comme ordonnées et les quantités d'iode en dissolution comme abscisses.

La planche IV donne les mêmes résultats que la planche III, mais à une échelle plus grande pour faire mieux voir le commencement de la courbe. La régularité étonnante de la courbe obtenue est une garantie de l'exactitude de la méthode employée et des mesures effectuées; je dois ajouter que chacun des nombres donnés est une moyenne de plus d'une centaine d'observations.

On peut voir ainsi, comme on pouvait s'y attendre, que l'absorption due à l'iode croît d'abord très rapidement, puis diminue pour devenir à peu près proportionnelle à la concentration, pour tendre ensuite vers une limite. Cette variation est de même nature en employant comme source de chaleur le soleil ou les becs Auer; mais elle n'a pas dans les deux cas la même valeur, l'absorption étant plus rapide avec la radiation solaire et la limite située plus loin.

En voyant l'allure si régulière de la courbe, on peut se demander s'il n'est pas possible de la représenter par une expression algébrique simple, car, en effet, l'absorption

dépend en particulier de la longueur d'onde de la radiation transmise, de l'épaisseur de la couche absorbante, ou de la concentration de la dissolution. Si, par exemple, nous représentons par q_0 l'intensité initiale de la radiation, q_1 l'intensité du faisceau transmis après avoir traversé une épaisseur d de dissolution absorbante de concentration c , nous aurons

$$q_1 = \frac{q_0}{l^{kdc}}$$

expression dans laquelle $l = 2.1828...$ base des logarithmes népériens et k un coefficient qui dépend de la nature du corps traversé et de la longueur d'onde employée. Comme le corps traversé est toujours le même dans le cas qui nous occupe, le coefficient k ne subit de ce fait aucune variation; mais comme, d'autre part, il varie avec la longueur d'onde et que nous avons employé la totalité de la radiation, il en résulte que la courbe que nous avons obtenue doit être intermédiaire entre celles que l'on trouverait pour les différentes valeurs de k correspondant à chacune des longueurs d'ondes utilisées. On peut vérifier que l'allure de la courbe obtenue est la même que celle qui est fournie par l'expression donnée plus haut.

II^e PARTIE

Spectres infra-rouges des dissolutions d'iode.

Les observations ont été effectuées avec un grand spectromètre à prisme et lentilles de quartz dont le cercle divisé donnait 10 secondes. Le prisme était monté sur une plateforme centrale graduée pouvant donner 5 minutes.

Le collimateur recevait la lumière du soleil réfléchi par le miroir argenté d'un héliostat de Foucault; une boîte de bois placée devant la fente du collimateur permettait d'introduire sur le trajet des radiations calorifiques la cuve

contenant les dissolutions. Cette cuve était construite de la même façon que celle dont je m'étais servi pour la mesure de la radiation totale; elle consistait en un morceau de marbre blanc de 10 millimètres d'épaisseur portant à son centre une ouverture rectangulaire de 10 millimètres de largeur sur 27 de hauteur et dont les faces étaient fermées par des lames de fluorine de 1 millimètre d'épaisseur fixées avec de la gélatine.

Le réticule de la lunette était remplacé par une pile thermo-électrique de Nichols fixée dans une monture spéciale. Cette partie de la lunette était soigneusement enveloppée d'ouate pour éviter les variations de température. Dans une pièce voisine se trouvait le galvanomètre de Thomson relié à la pile de Nichols au moyen de fils de cuivre, les vis et les soudures étant aussi enveloppés d'ouate.

Le prisme était tout d'abord placé au minimum de déviation pour la raie D et l'on notait la déviation correspondante du galvanomètre, puis on déplaçait la lunette de façon à diminuer ou augmenter les déviations de 10 en 10 minutes environ. Pour maintenir le prisme au minimum de déviation pour toutes les radiations il était nécessaire de le faire tourner chaque fois de 5 minutes; mais à cause de la disposition du spectromètre le prisme n'était déplacé que de 10 en 10 minutes, chaque fois que l'on avait fait deux déplacements de la lunette. Pour chacune des positions de la lunette je notais la déviation du galvanomètre.

La source de chaleur utilisée était malheureusement le plus souvent très peu régulière même par un très beau temps. Cependant il est arrivé quelquefois que la chaleur fournie par le soleil était assez constante pour permettre de comparer les opérations de la fin et du commencement d'une série. Enfin pour chaque dissolution il a été fait un assez grand nombre d'observations et pour différentes hauteurs du soleil. Ces mesures sont bien concordantes

pour les journées où la radiation solaire a peu varié et pour les mêmes hauteurs de soleil.

La détermination des longueurs d'ondes a été faite en établissant la courbe du prisme d'après les données de Rubens pour le spectre infra-rouge du quartz¹.

Les résultats de ces mesures sont indiqués dans les tableaux suivants, lesquels donnent pour des régions bien déterminées du spectre la déviation produite par la radiation solaire seule puis tamisée par le dissolvant et par la dissolution correspondante d'iode. Toutes les dissolutions étaient au titre de 1 % sauf pour l'alcool éthylique et le sulfure de carbone ; j'ai ajouté pour l'alcool la dissolution à 2 % et la solution saturée d'iode (environ 20 %), pour le sulfure de carbone la dissolution à 20 % d'iode.

Ces résultats sont en outre représentés par les courbes des planches VI à XXIII qui donnent les spectres calorifiques des dissolvants et des dissolutions d'iode ; les déviations sont portées en ordonnées et les longueurs d'ondes en abscisses. Dans chacune de ces planches, la première courbe donne le spectre du dissolvant, la suivante celui de la dissolution d'iode. Une troisième courbe donne la différence des ordonnées des deux précédentes et indique par conséquent l'absorption due à l'iode seul. Enfin tous ces spectres sont encore représentés par trois autres courbes analogues donnant comme les précédentes le spectre du dissolvant, celui de la dissolution et l'absorption de l'iode ; mais dans ces trois courbes toutes les valeurs ont été calculées en admettant une radiation solaire uniforme d'une intensité égale à 100 pour toute l'étendue du spectre. La légende qui se trouve sur chaque planche permet de reconnaître chacune des courbes, et pour se rendre compte de l'absorption totale, la planche V donne le spectre de la

¹ H. Dufet. *Recueil de données numériques. Optique.*

Longueurs d'ondes en millièmes de millimètres.															
0,452	0,508	0,576	0,683	0,754	0,854	0,958	1,094	1,230	1,376	1,513	1,656	1,902	2,124	2,331	2,510
Déviations correspondantes du galvanomètre.															
109,5	148,8	215,2	319,0	385,0	428,5	438,0	429,5	386	327,0	277,0	228,0	142,5	114,0	103,0	77,7
62	83	138	210	250	290	245	232	192	140	60	49	32	30	29	29
40	38	58	126	203	255	245	232	191	139	58	49	32	30	29	28
22	45	80	86	47	35	0	0	1	1	2	0	0	0	0	1
72	94	151	220	264	291	265	242	190	145	102	75	50	49	48	50
55	54	55	86	136	196	211	208	180	144	102	74	50	49	48	--
53	51	47	61	96	153	179	176	156	128	100	74	50	49	48	49
50	47	41	48	60	80	100	112	111	96	77	61	49	49	48	49
17	40	96	134	128	99	55	34	10	1	0	1	0	0	0	0
19	43	104	159	168	138	87	66	34	17	2	1	0	0	0	1
22	47	110	172	204	211	165	130	79	49	25	14	1	0	0	1
65	85	127	192	228	267	276	241	174	131	75	59	43	39	38	40
60	65	65	130	192	241	243	234	173	130	75	59	43	38	38	40
5	20	62	62	36	26	33	7	1	1	0	0	0	1	0	0
54	79	137	215	260	286	269	257	179	147	77	60	42	39	37	38
35	39	77	171	240	264	258	252	178	147	76	60	42	39	36	37
19	40	60	44	20	22	11	7	1	0	1	0	0	0	1	1
68	97	148	217	265	281	260	243	162	124	67	50	49	48	47	47
47	47	58	156	222	261	258	243	160	122	65	50	49	47	47	47
21	50	90	61	43	20	2	0	2	2	2	0	0	1	0	0
66	89	128	196	235	276	260	246	192	143	85	69	57	47	47	46
54	50	55	135	206	260	258	246	191	140	84	67	57	47	47	46
12	39	73	61	29	16	2	0	1	3	1	2	0	0	0	0
61	86	138	211	244	276	274	264	186	147	83	60	43	37	38	38
52	52	67	150	208	248	251	240	186	146	83	59	41	37	38	37
9	34	71	61	36	28	23	24	0	1	0	1	2	0	0	1
72	107	165	242	285	320	320	302	255	200	145	118	60	48	46	46
56	51	59	131	210	281	296	286	237	194	135	110	60	47	46	46
16	56	106	111	75	39	24	16	18	6	10	8	0	1	0	0

Acétate d'amyle .	71	98	156	240	291	330	321	306	246	194	146	113	66	49	47	47
avec 1 % d'iode .	59	57	55	109	184	253	287	282	245	192	144	113	63	46	47	47
Différences	12	41	100	131	107	77	31	24	1	2	2	0	3	3	0	0
Ether éthylique .	58	75	108	185	220	252	243	233	190	165	124	108	69	50	44	43
avec 1 % d'iode .	45	46	58	126	177	228	228	220	188	163	123	108	65	47	44	43
Différences	12	29	50	59	43	24	15	13	2	2	1	0	4	3	0	0
Benzène.	50	75	125	210	255	304	307	278	245	186	143	101	48	30	22	22
avec 1 % d'iode .	20	19	18	76	130	219	246	249	235	186	143	100	47	30	20	20
Différences	30	56	107	134	125	85	61	29	10	0	0	1	1	0	2	2
Chloroforme I.	58	68	78	111	131	183	230	234	218	167	133	80	48	43	42	41
avec 1 % d'iode .	44	44	43	63	98	152	214	225	217	165	133	79	45	42	42	40
Différences	14	24	35	48	33	31	16	9	1	2	0	1	3	1	0	1
Chloroforme II.	57	70	124	214	251	298	313	283	273	209	179	141	87	67	48	30
avec 1 % d'iode .	20	20	20	61	104	215	270	266	264	208	178	140	87	65	45	30
Différences	37	50	104	153	147	83	43	17	9	1	1	1	0	2	3	0
Chloroforme III.	54	78	123	208	250	304	316	293	270	216	186	148	96	74	53	38
avec 1 % d'iode .	36	37	45	80	120	215	263	259	252	215	185	148	94	72	50	37
Différences	18	41	78	128	130	89	50	34	18	1	1	0	2	2	3	1
Chloroforme IV.	56	74	126	206	246	292	297	276	255	204	173	133	92	67	47	36
avec 1 % d'iode .	37	37	38	79	122	205	245	238	223	203	172	130	90	67	45	35
Différences	19	37	88	127	124	87	52	38	32	1	1	3	2	0	2	1
Chloroforme V.	54	73	125	206	237	280	280	252	225	183	138	111	54	36	25	18
avec 1 % d'iode .	24	30	40	72	122	208	246	245	225	180	135	110	53	32	23	18
Différences	20	43	85	134	115	72	34	7	0	3	3	1	1	4	2	0
Sulfure de carbone	68	79	120	223	287	343	350	361	301	288	180	151	115	88	81	50
avec 1 % d'iode .	52	52	51	56	96	159	228	306	288	282	180	151	114	87	80	50
Différences	16	27	69	67	191	184	122	55	13	6	0	0	1	1	1	0
CS ² et 20 % d'iode	48	47	46	44	72	125	183	300	284	278	180	151	115	87	80	50
Différences	20	32	74	179	215	218	167	61	17	10	0	0	0	1	1	0
Tétrachlor. de carbone	59	79	134	206	236	282	283	263	239	206	175	159	138	101	91	77
avec 1 % d'iode .	38	37	33	74	117	207	258	259	239	205	174	159	135	101	90	77
Différences	21	42	101	132	119	75	25	4	0	1	1	0	3	0	1	0

radiation solaire tamisée par les deux lames de fluorine de la cuve vide.

On peut observer par l'inspection des planches et des tableaux qui précèdent que l'absorption due à l'iode dans les spectres infra-rouges est maximum pour les longueurs d'ondes comprises entre 0,6 et 0,7 μ ; qu'elle varie peu avec la nature du dissolvant et la couleur de la dissolution. Dans le voisinage du spectre lumineux l'absorption est très sensiblement la même pour toutes les dissolutions, ou du moins les courbes qui représentent cette absorption ont toutes la même allure.

Avec l'alcool éthylique et le sulfure de carbone pour lesquels j'ai fait varier la concentration de la solution, on peut voir que le maximum d'absorption se déplace vers l'infra-rouge avec la concentration; de plus la bande d'absorption s'étend de part et d'autre, mais surtout vers l'infra-rouge.

Pour la plupart des dissolutions employées on peut aussi remarquer un deuxième maximum plus ou moins accentué situé dans l'infra-rouge entre 0,9 et 1,0 μ . Enfin à partir de 1,3 à 1,5 μ la bande d'absorption disparaît entièrement pour toutes les solutions à l'exception des acétates d'éthyle et d'amyle dont les bandes d'absorption s'étendent jusque vers 1,5 et 1,8 μ . D'autre part on peut encore observer que les spectres des dissolvants, à l'exception du sulfure et du tétrachlorure de carbone présentent de grandes analogies, il n'est donc pas étonnant qu'il en soit de même pour les dissolutions d'iode.

Le sulfure de carbone est particulièrement transparent vers 1,1 μ , tandis que le tétrachlorure ne présente presque plus d'absorption vers 2,5 μ . Il semble donc que la nature du dissolvant n'a presque aucune action sur la partie infra-rouge du spectre allant jusqu'à 2,5 μ et que son influence ne s'exerce que sur la partie visible du spectre.

Cependant on peut remarquer, contrairement à ce que

L'on pouvait attendre en comparant les spectres obtenus avec l'absorption de la radiation totale, que l'absorption due à l'iode est moins grande dans les dissolutions alcooliques brunes que dans les dissolutions violettes de sulfure et de tétrachlorure de carbone. Cela vient probablement de ce que dans l'infra-rouge au delà de $2,5 \mu$, encore inexploré pour ces dissolutions, il y a au contraire une absorption beaucoup plus grande pour les dissolutions brunes. Il pourrait arriver cependant que le fait soit dû uniquement à une différence d'absorption des dissolvants ou bien encore, ce qui paraît le plus probable, à une dispersion anormale de l'iode dans les dissolutions violettes.

On ne peut ainsi pas faire de comparaisons ou de rapprochements entre les résultats obtenus pour la radiation totale et ceux qui ont été recueillis pour la région du spectre comprise entre $0,450$ et $2,5 \mu$, car nous ne savons rien de ce qui se passe au delà.

Enfin j'ai établi les spectres des différentes espèces de chloroformes que j'avais déjà utilisés dans mes mesures précédentes. Ils ont donné des résultats très curieux qui montrent combien ces liquides sont facilement modifiés par des traces d'impuretés.

Tous ces chloroformes ont des spectres analogues, les nos 2 et 4 sont sensiblement les mêmes et leurs spectres se superposent presque exactement; celui du n° 3 indique une transmission un peu plus grande, le n° 5 transmet beaucoup moins et le n° 1, qui diffère passablement des précédents, présente une absorption extraordinaire.

L'absorption de l'iode en dissolution dans ces différentes variétés de chloroforme est pour tous la même, sauf dans le n° 1 où elle paraît plus grande.

Ici nous remarquons la même anomalie que pour les autres dissolutions, c'est-à-dire que les résultats sont inverses de ceux qui ont été trouvés pour la radiation totale.

Les résultats obtenus sont conformes à ceux qui ont été publiés par M. H. Rigollot¹ sur l'absorption de la partie lumineuse du spectre. Il trouve en effet que pour les différentes dissolutions les spectres nettement distincts dans la partie la plus réfrangible se confondent peu à peu dans la partie la moins réfrangible; mais d'autre part nous ne trouvons pas comme MM. Abney et Festing que la présence de l'iode en dissolution plus ou moins concentrée soit sans action absorbante sur la partie infra-rouge du spectre. Il est vrai que cette absorption est relativement faible mais elle est cependant très loin d'être négligeable.

Enfin on peut remarquer, d'après les résultats obtenus, que les spectres des dissolutions d'iode qui diffèrent tellement entre eux dans la partie lumineuse, sont au contraire presque semblables dans la région infra-rouge, au moins dans la partie étudiée jusqu'à $2,51 \mu$ de longueur d'onde et qu'il y a lieu de prévoir des différences notables pour les solutions brunes et violettes dans les régions de plus grande longueur d'onde.

APPENDICE

Influence de la température sur la couleur des dissolutions d'iode.

Par mon travail j'ai été amené à répéter les expériences de Steiger sur l'influence d'un abaissement de température sur la couleur des dissolutions d'iode, puis celle de Liebreich et Wiedemann sur l'influence d'une élévation de température.

Abaissement de température. Les dissolutions, contenant 1 % d'iode étaient placées dans une large éprouvette plongée elle-même dans l'acide carbonique solide.

¹ H. Rigollot. *Comptes rendus* 1891, I, p. 38 : *Sur les spectres d'absorption des dissolutions d'iode.*

J'ai obtenu avec les différentes dissolutions les résultats suivants :

Alcool méthylique et 1 % d'iode. La solution d'abord brune devient jaune clair à -50° et se maintient ainsi jusqu'à -88° . Elle reprend à la température ordinaire sa teinte brune.

Avec l'alcool éthylique et 1 % d'iode on obtient les mêmes variations de couleurs. Avec la solution à 20 % on ne remarque aucun changement de couleur.

L'alcool amylique avec 1 % d'iode donne par le refroidissement une solution visqueuse formée de cristaux jaunes nageant dans un liquide brun clair beaucoup plus pâle que la dissolution à la température ordinaire.

Par l'échauffement la masse reprend peu à peu ses propriétés primitives.

La dissolution dans l'éther donne, par le refroidissement, un précipité jaunâtre, tandis que la dissolution reste limpide et devient moins foncée. En élevant la température le précipité disparaît et la solution reprend sa couleur primitive.

Le sulfure de carbone avec l'iode devient violet-rouge et légèrement trouble à -88° . Il se dépose en même temps de nombreux cristaux noirs d'iode à reflets violets et le liquide toujours violet, agité, laisse des taches jaunes sur les parois ; il est donc fortement dichroïque. La dissolution dans le tétrachlorure de carbone se solidifie entièrement en donnant une masse gris clair. En s'échauffant la matière fond en donnant un liquide violet dans lequel flottent des paillettes brillantes d'iode.

Les chloroformes 1 et 5 changent complètement de couleur aux basses températures et deviennent bruns-rouges, à peu près comme la dissolution d'iode dans l'alcool éthylique à la température ordinaire ; par une élévation de température ils reprennent les couleurs primitives. Mais si l'on a soin, pendant que la dissolution est bien re-

froidie et que les cristaux d'iode se sont bien déposés, de décanter le liquide qui surnage, alors celui-ci conserve sa couleur brun-rouge à la température ordinaire. Pour les autres espèces de chloroforme les résultats sont moins nets, et l'on n'observe des changements de couleur que dans les solutions très diluées.

D'une façon générale, un fort abaissement de température ne produit qu'une faible modification de la couleur des dissolutions. Les dissolutions concentrées restent violettes, en couche épaisse, et ne paraissent brunes qu'en couches très minces; les solutions diluées violettes subissent une décoloration partielle, mais ne deviennent pas franchement brunes dans des dissolvants purs. Les dissolutions brunes s'éclaircissent et deviennent jaunes; il semble donc que sous l'influence d'un abaissement de température l'iode en dissolution perd sa coloration.

Élévation de température. J'ai soumis toutes mes dissolutions à des températures plus ou moins élevées pour voir si, comme l'indiquent Liebreich puis Wiedemann, elles changent de teinte comme les dissolutions sur lesquelles ils ont opéré. Les dissolutions plus ou moins concentrées ont été chauffées en tubes scellés un peu au-dessus de leur température critique et comparés avec un tube témoin.

La dissolution brune d'alcool méthylique prend une teinte rouge à température élevée, puis se décolore entièrement à la température critique et donne enfin par le refroidissement un liquide entièrement incolore. L'alcool éthylique avec 0,5 % d'iode ne subit d'abord presque pas de changement dans la coloration, puis il se décolore entièrement à la température critique et reste tel quel après refroidissement.

Avec 20 % d'iode la dissolution est d'abord tout à fait opaque; en chauffant il se produit des vapeurs violettes au-dessus du liquide qui devient légèrement transparent et conserve cet état après refroidissement.

La solution d'iode dans l'alcool propylique passe peu à peu au rouge avec la température puis se décolore comme les précédents, mais avant d'atteindre la température critique. L'alcool isopropylique suit les mêmes variations de teinte.

Il en est de même pour les alcools isobutyliques et amyliques qui deviennent tout à fait incolores bien avant d'atteindre la température critique.

Avec les acétates d'éthyle et d'amyle la solution devient plus claire et passe au rouge; en même temps l'espace au-dessus du liquide se remplit de vapeurs violettes.

Les tubes d'acétate d'amyle n'ont jamais pu être portés à la température critique; ils font toujours explosion à ce moment.

L'éther donne une solution brun-rouge, qui passe peu à peu au brun-violet et reprend à peu près la couleur primitive après refroidissement.

La solution rouge-violet dans le benzène devient un peu plus violette et plus transparente à chaud.

Les solutions dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone ne subissent presque pas de modifications.

Le chloroforme n° 1 devient rose à la température critique et donne un liquide jaune-brun après refroidissement.

Le n° 2 ne subit presque pas de changements.

Le n° 3 devient plus violet et plus transparent à chaud.

Le n° 4 devient d'abord plus clair, puis ensuite tout à fait noir et opaque un peu avant la température critique et passe par les mêmes phases en se refroidissant.

Le n° 5 devient un peu plus transparent à chaud, mais ne subit pas d'autres modifications.

Il résulte de ces observations que les dissolutions brunes d'iode ne changent que très peu de couleur sous l'influence d'une élévation de température et deviennent seu-

lement rougeâtres; mais, d'autre part, l'iode exerce une action chimique intense sur le dissolvant.

Pour les dissolutions violettes, il ne semble pas qu'il y ait de modifications avec un accroissement de la température. Si la dissolution s'éclaircit, cela vient probablement du fait qu'une partie de l'iode se vaporise et diminue ainsi la concentration du liquide.

En outre, l'action chimique de l'iode sur le dissolvant paraît nulle, au moins pour les dissolvants purs.

On peut rapprocher ces faits de ceux qui ont été observés par MM. Gauthier et Charpy¹, sur les affinités de l'iode à l'état dissous. Ils trouvent que l'action chimique varie avec le dissolvant et proportionnellement à la gamme des couleurs. Il en est à peu près de même ici; mais cependant l'analogie n'est pas complète, puisque l'action chimique dépend ici surtout du dissolvant.

Pour ce qui concerne les variations de couleur avec la température, elles sont peu accentuées et même presque nulles dans certains cas. Elles ne deviennent un peu nettes que pour les solutions très diluées.

CONCLUSIONS

On peut conclure de tout ce qui précède que les plus petites traces d'impuretés ont une influence très notable sur l'absorption calorifique des dissolvants, et que cette influence se manifeste aussi sur les dissolutions.

L'eau est l'impureté la plus importante qui se trouve dans la plupart des dissolvants utilisés. On sait qu'il est extrêmement difficile d'obtenir de l'alcool ordinaire absolument anhydre, et qu'il est encore plus difficile à conserver dans cet état; aussi il n'y a pas lieu de s'étonner de trouver des résultats quelquefois contradictoires pour la

¹ Comptes rendus 111, p. 645.

radiation totale et des spectres d'absorption infra-rouges parfois assez différents. Dans les chloroformes, j'ai toujours trouvé de l'acide iodhydrique dans la dissolution d'iode même fraîche, mais en quantités très variables d'une espèce à l'autre; on sait, en outre, que le chloroforme contient toujours de l'alcool. Les résultats donnés jusqu'à maintenant devraient par conséquent être vérifiés avec des produits absolument purs.

Cependant on peut conclure, malgré ces causes d'erreurs, que l'absorption des dissolutions d'iode varie insensiblement d'une dissolution à l'autre, et que, par conséquent, la complexité de la molécule d'iode varie dans les mêmes limites, ce qui confirme les résultats obtenus par MM. Beckmann, Paterno et Nasini, Gauthier et Charpy, Lœb, etc.



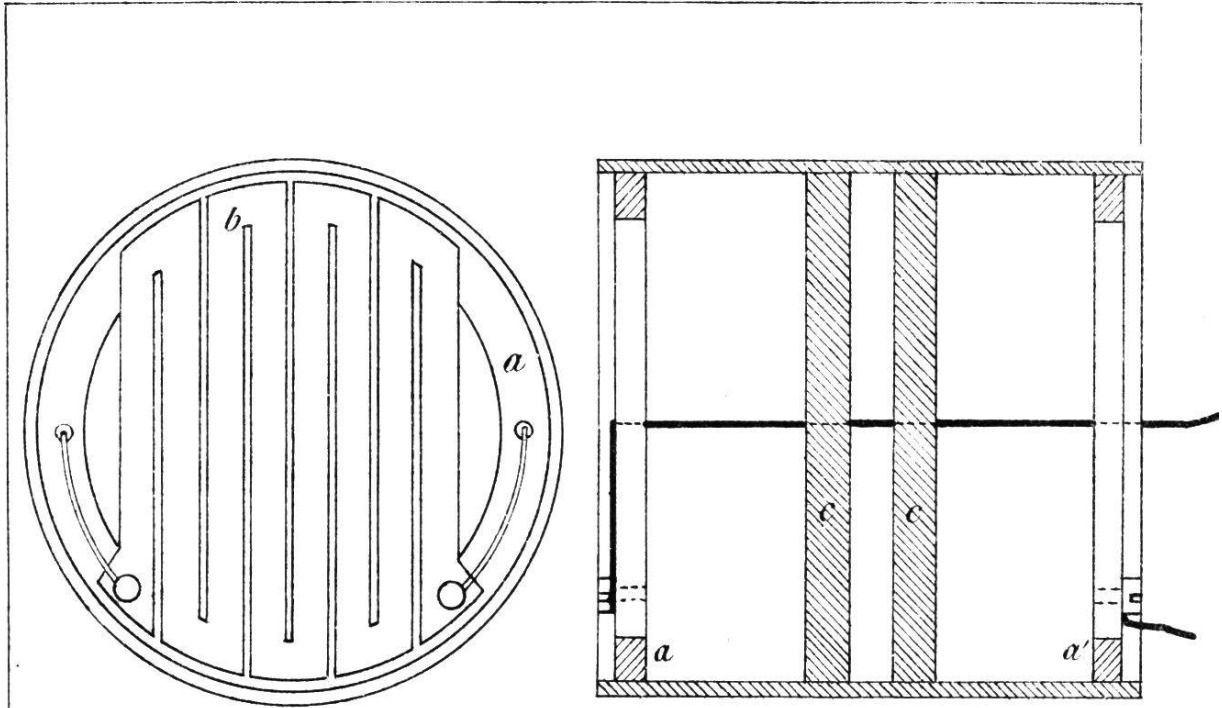


Fig. 1.

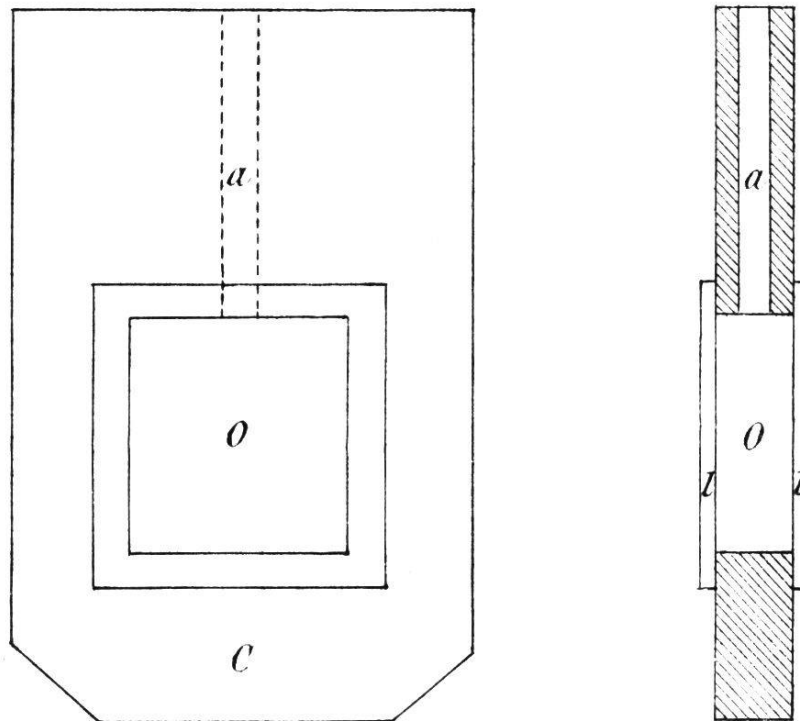
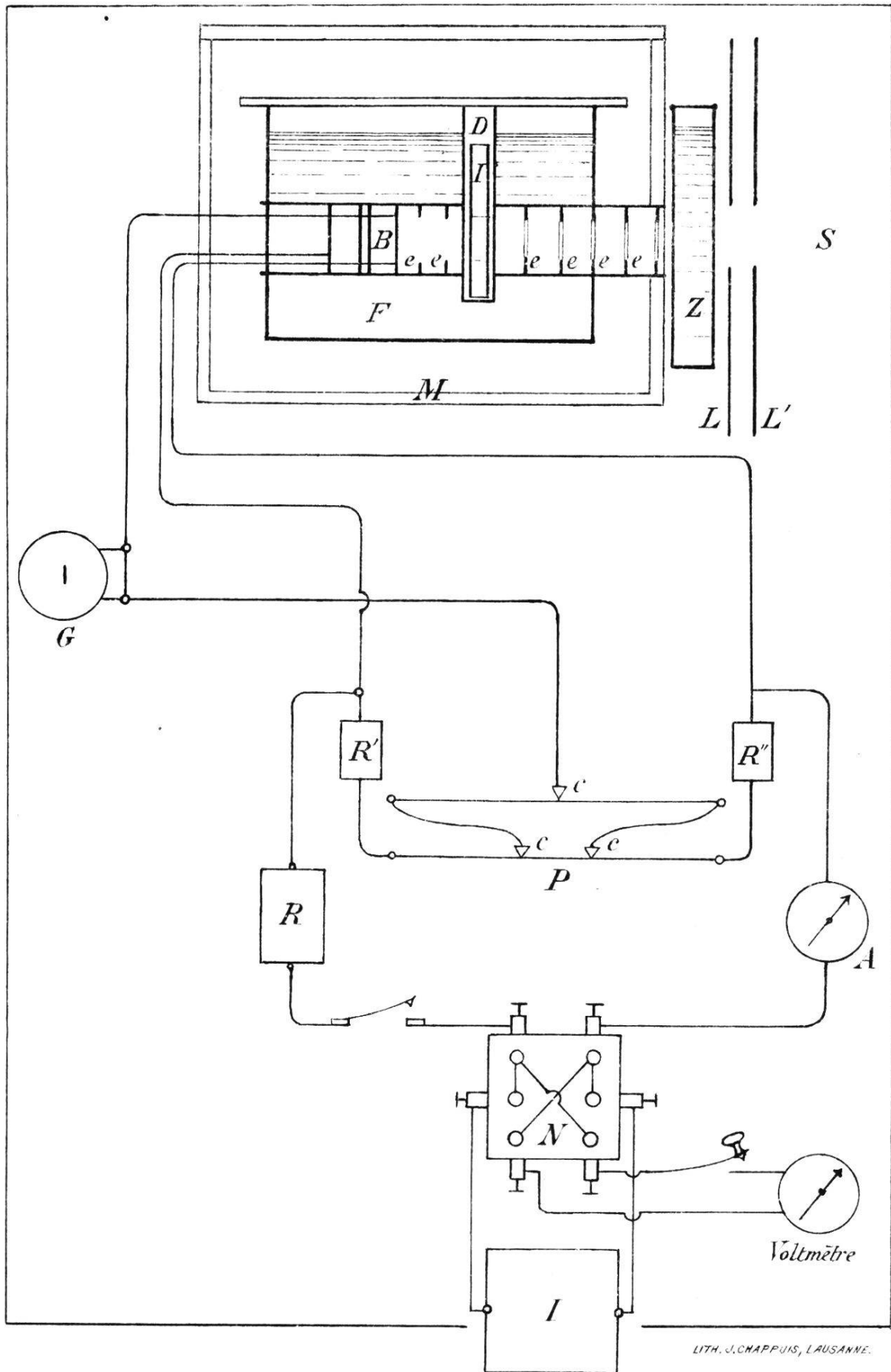
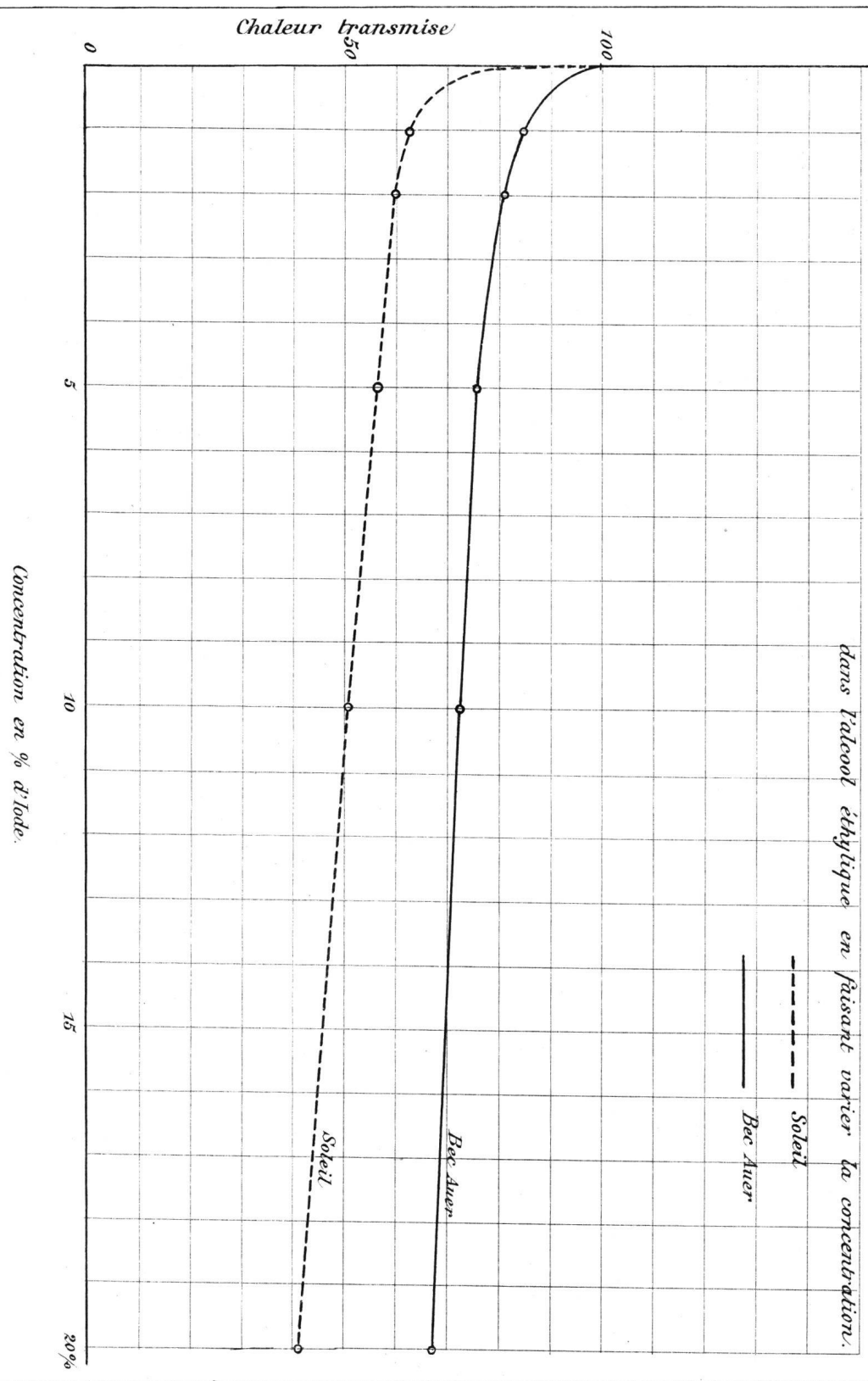


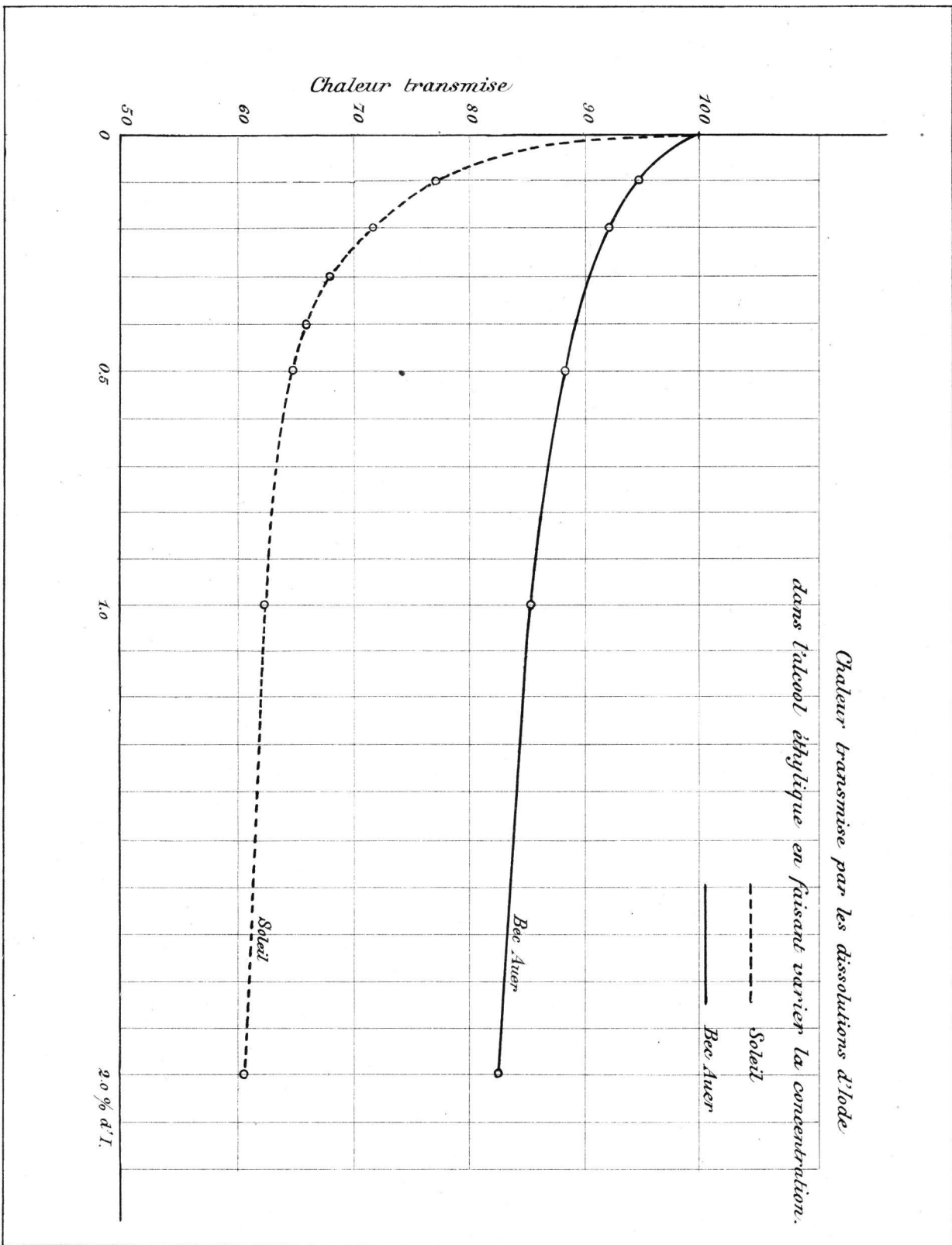
Fig. 2.

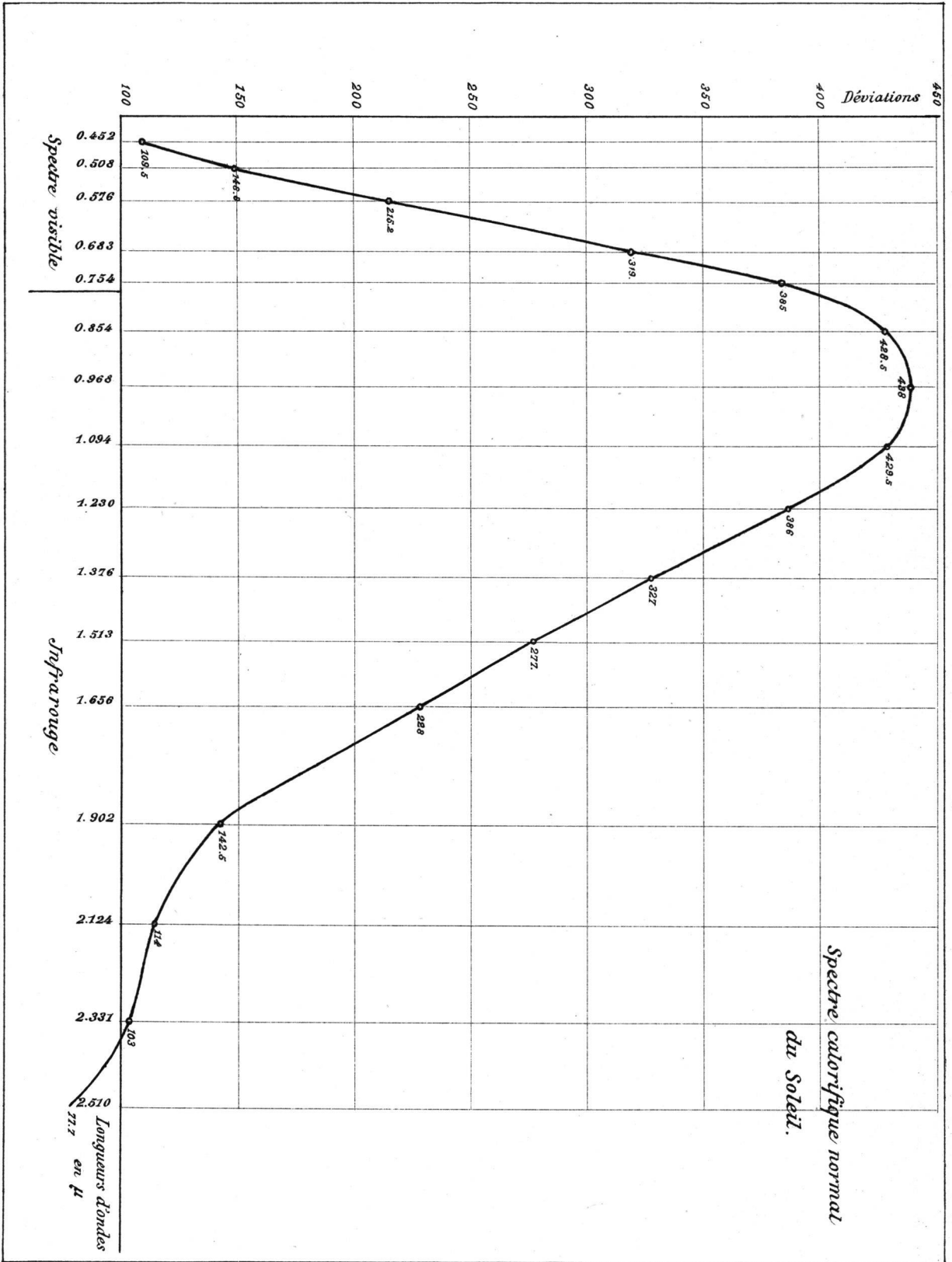


Chaleur transmise par les dissolutions d'Iode

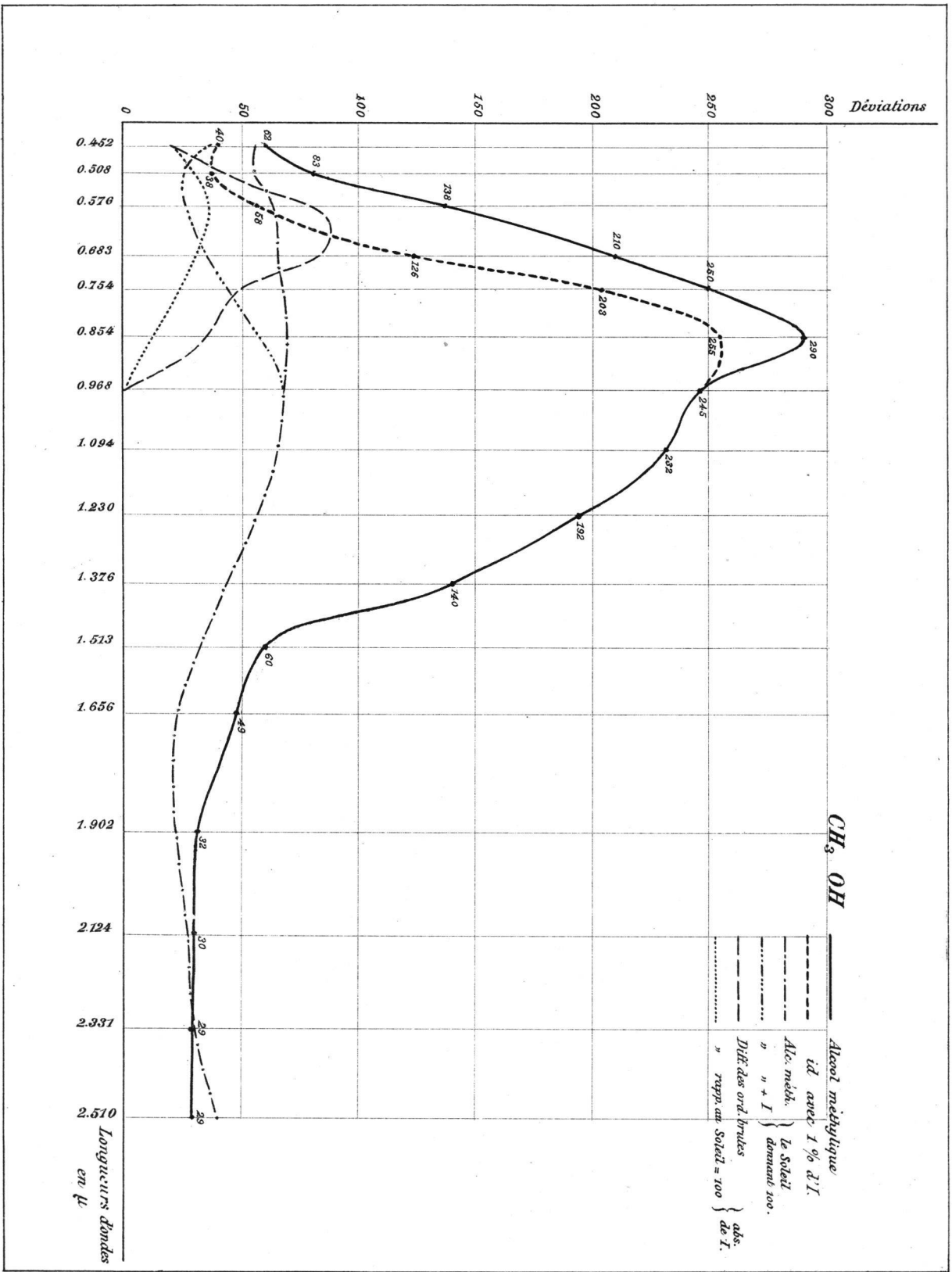
dans l'alcool éthylique en faisant varier la concentration.

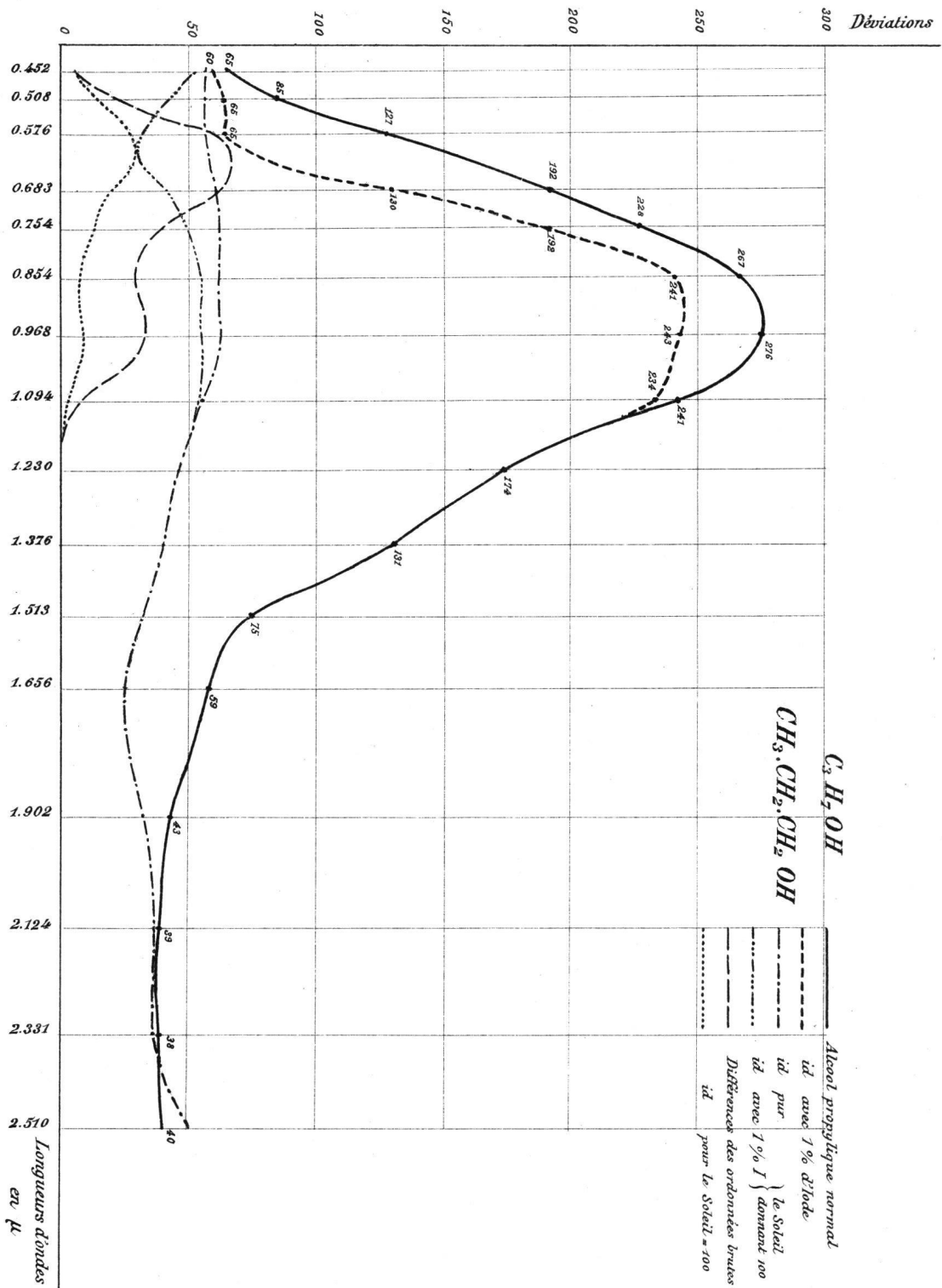




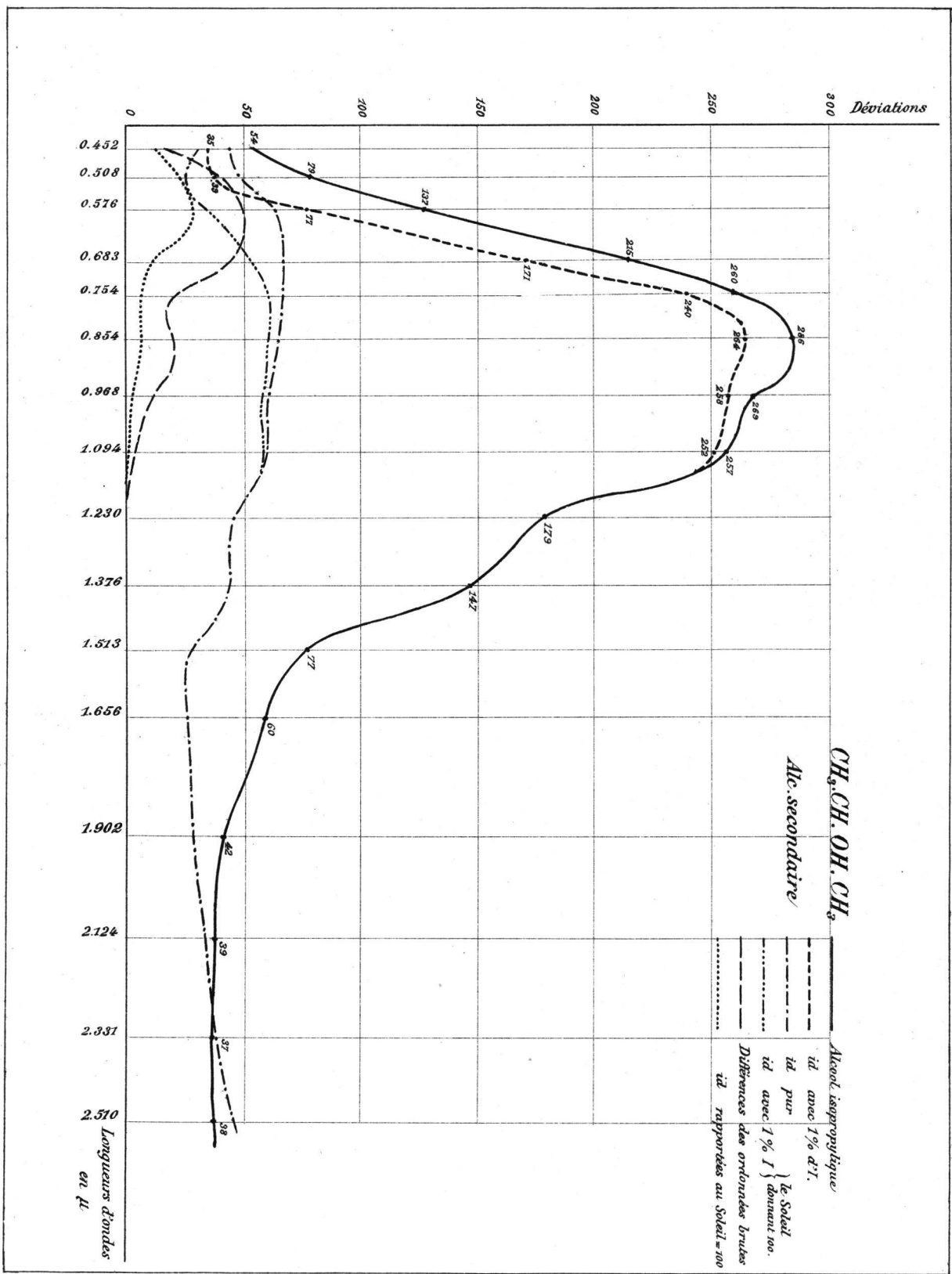


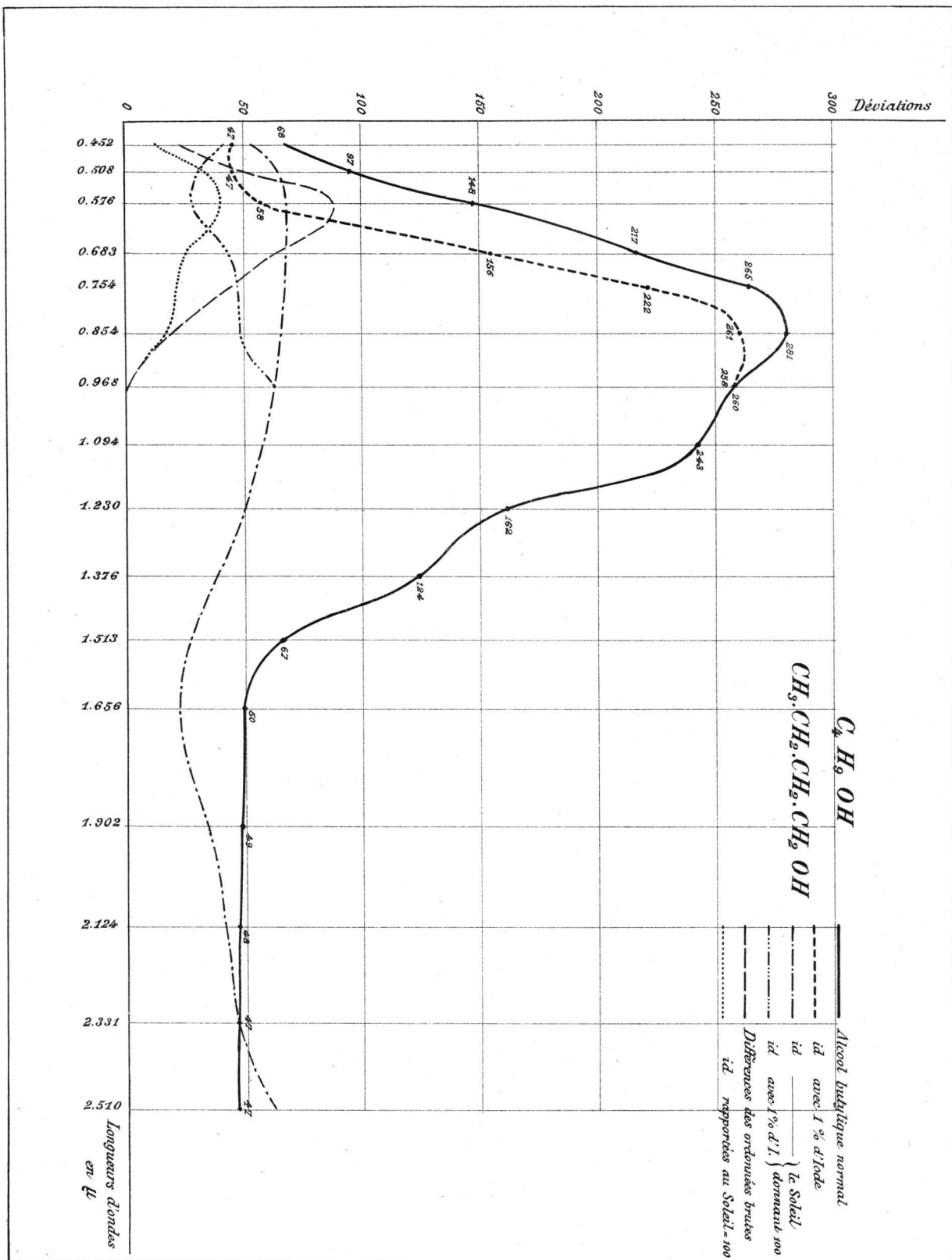
DR. A. COMPTON, LAUSANNE.



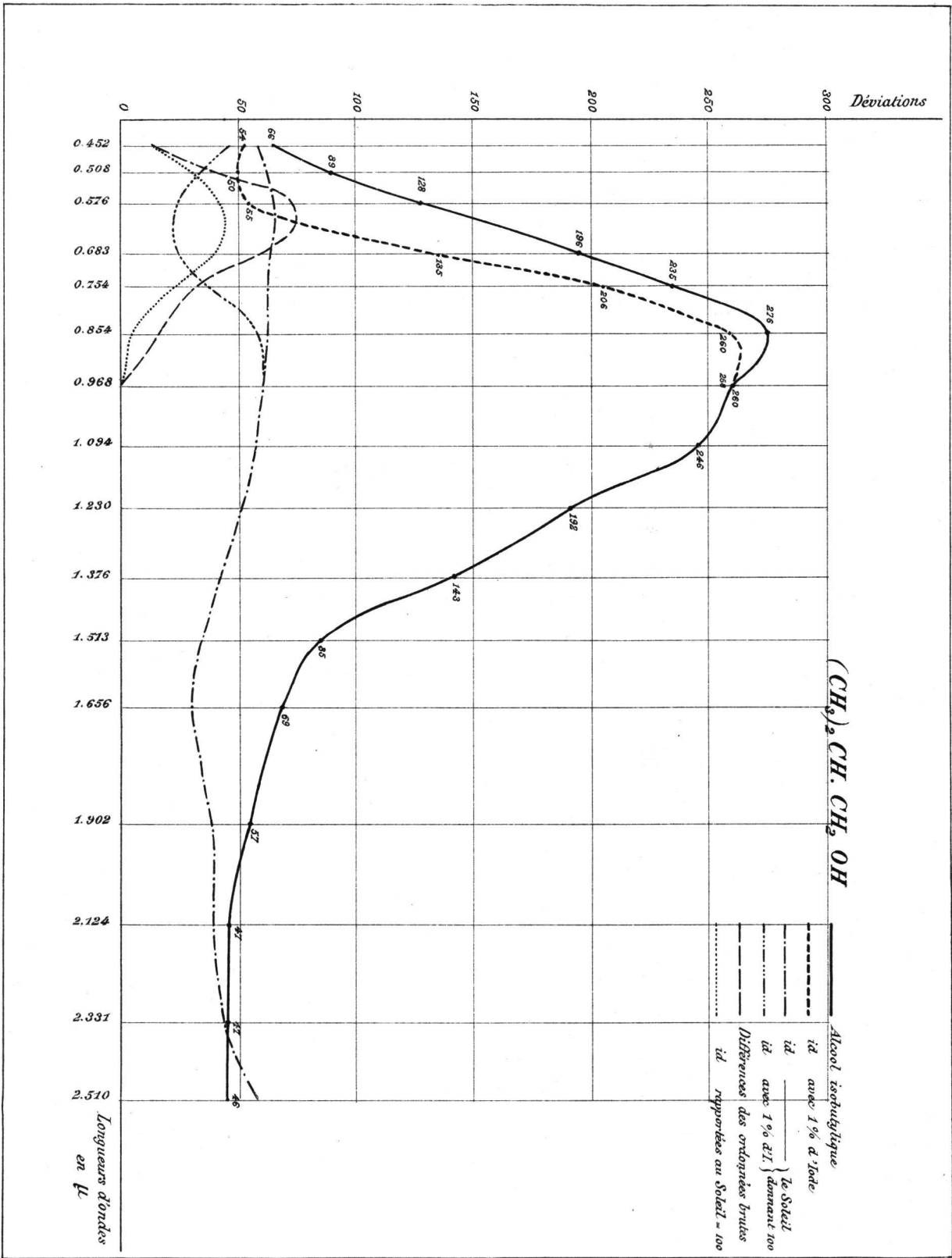


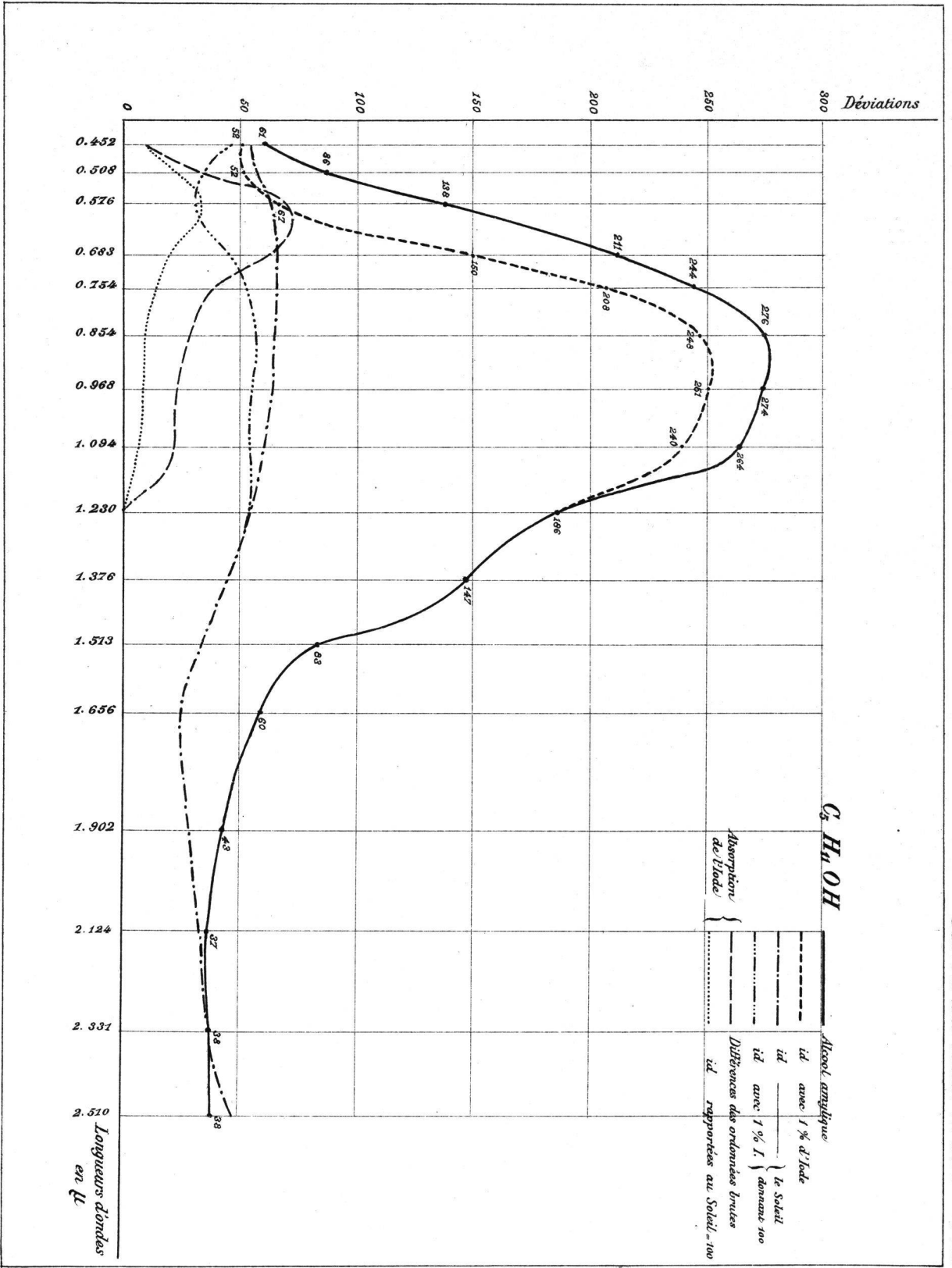
LITH. U. SCHNEIDER, LANGENHE.



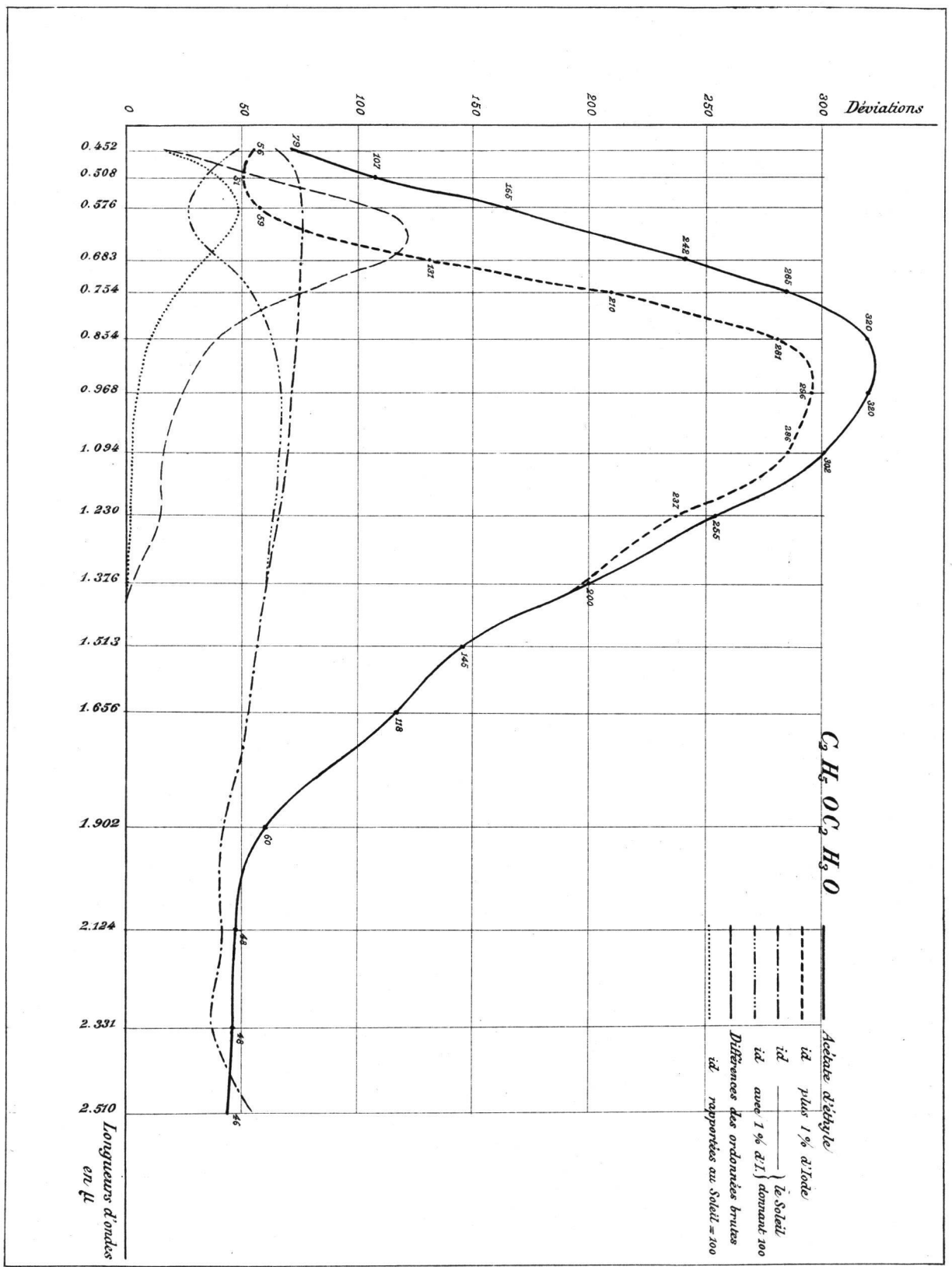


UTH. A. CHAMPON, LANGSME.

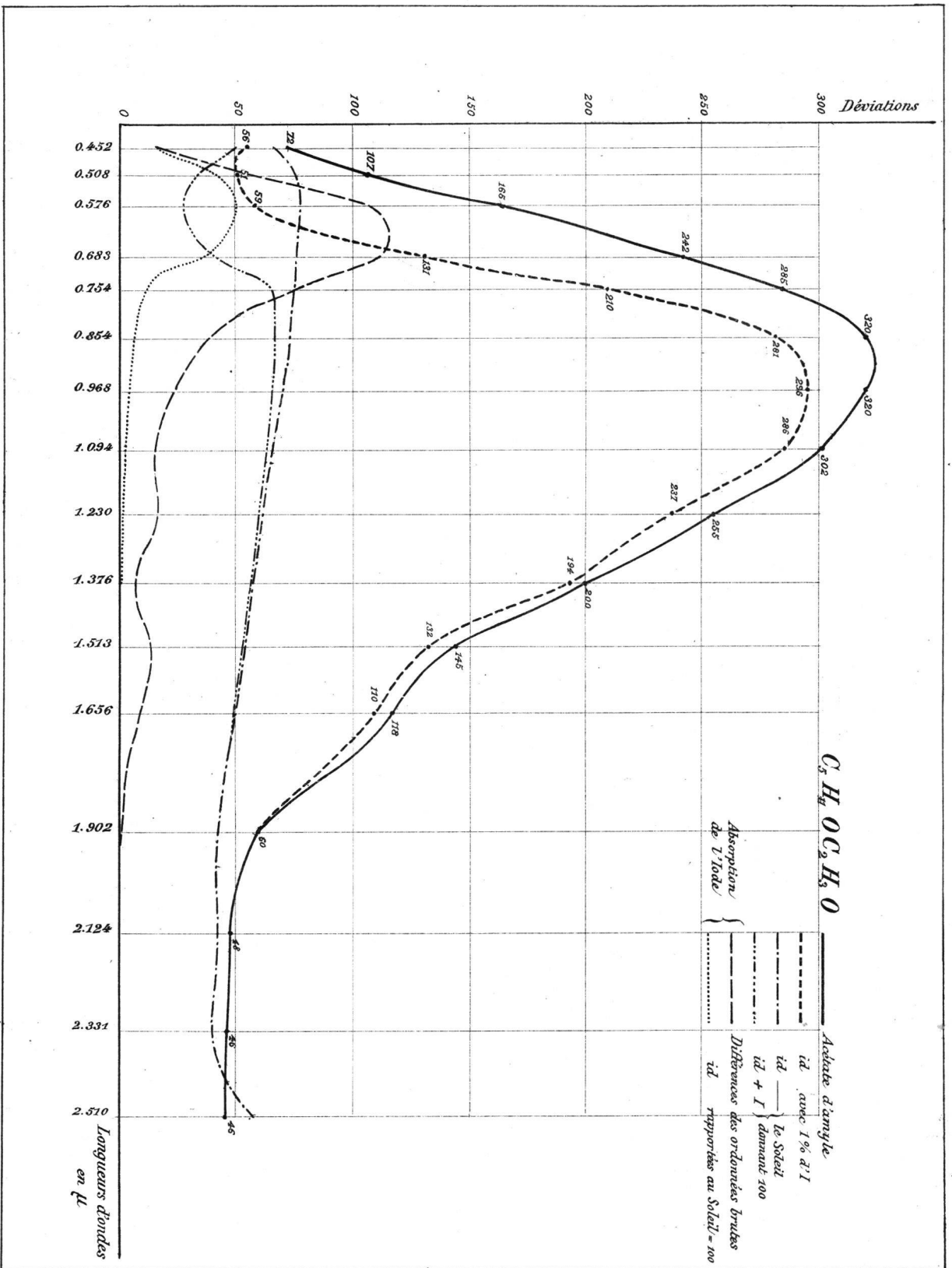


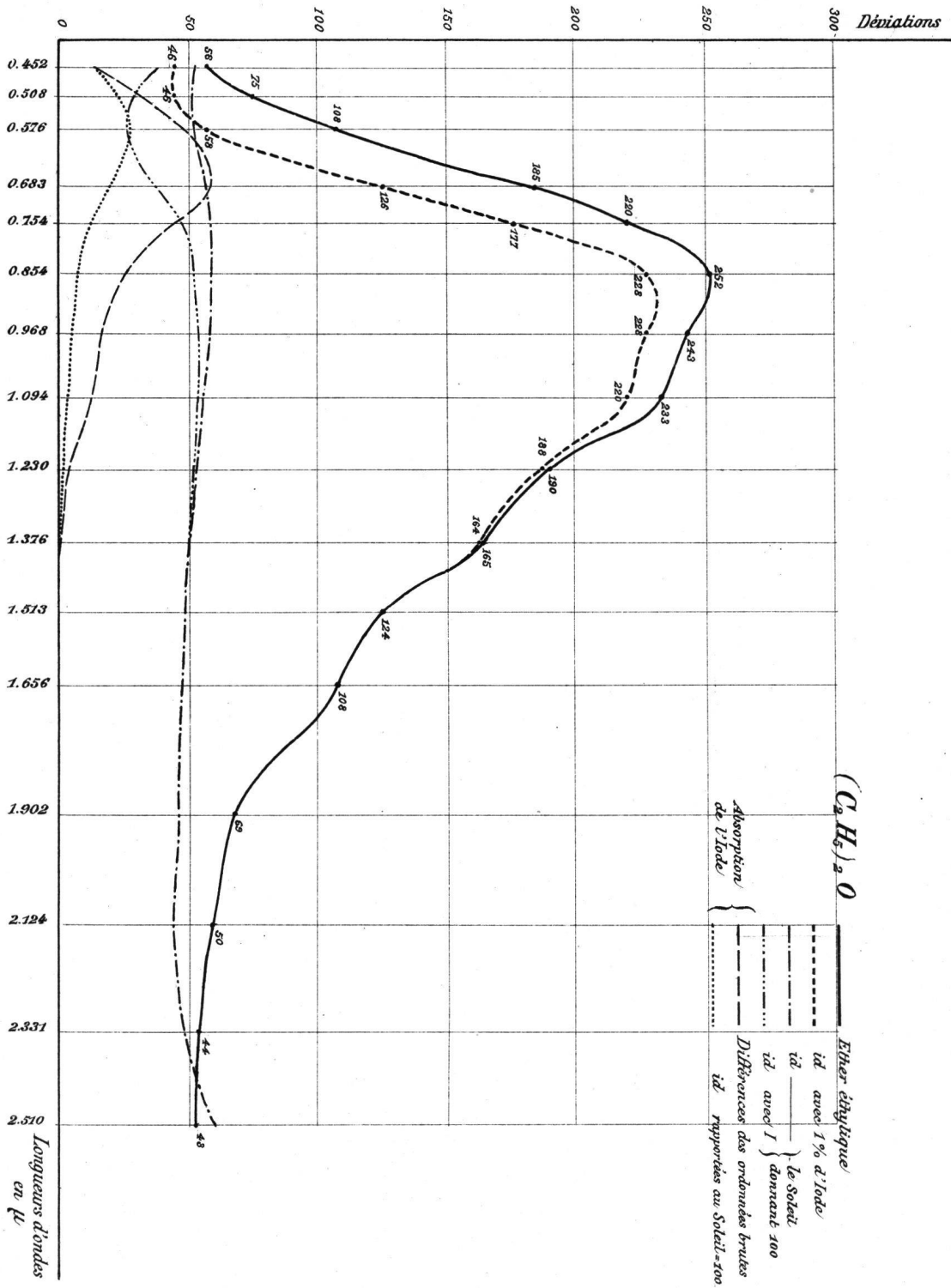


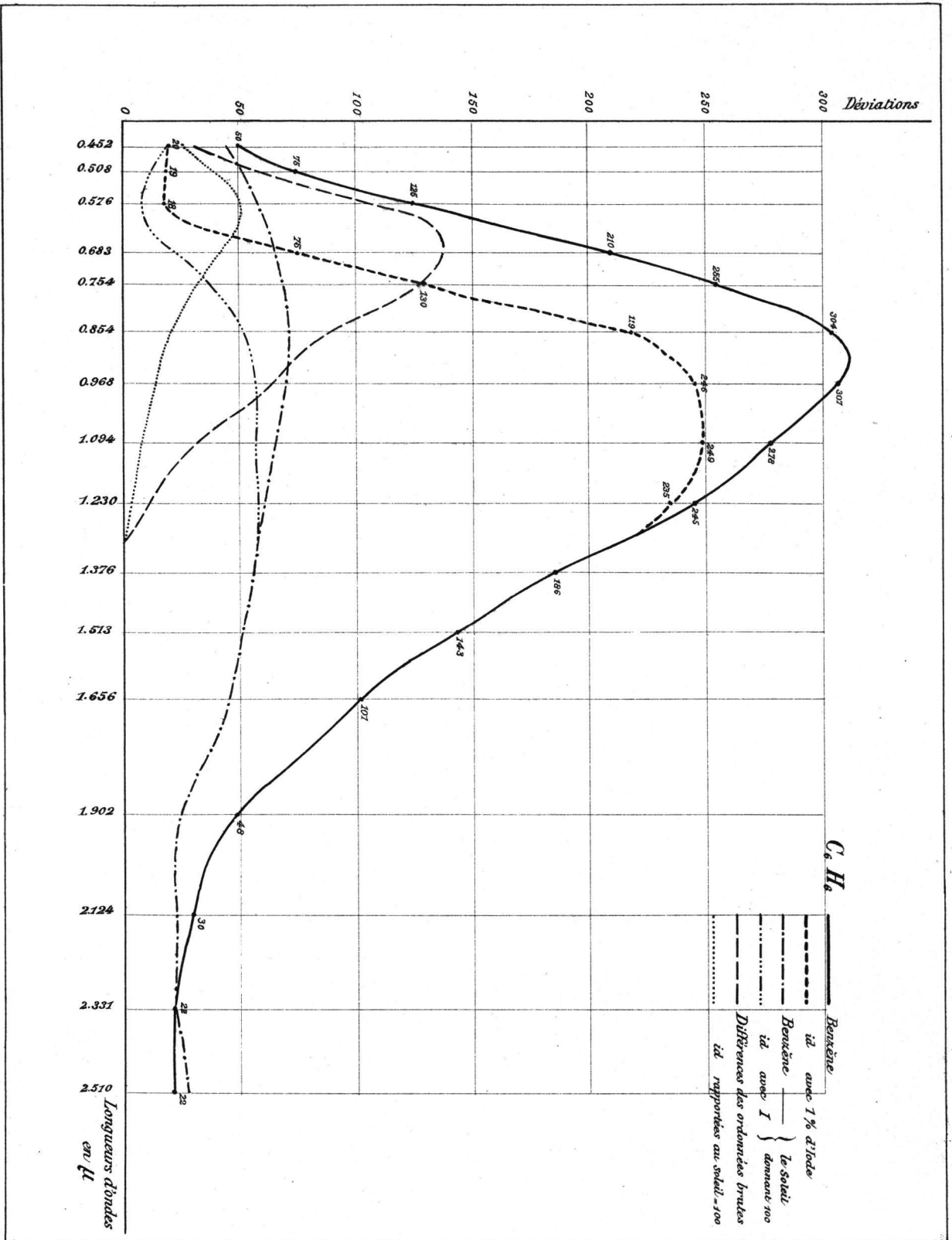
DM. J. CHAPUIS, LAUSANNE.



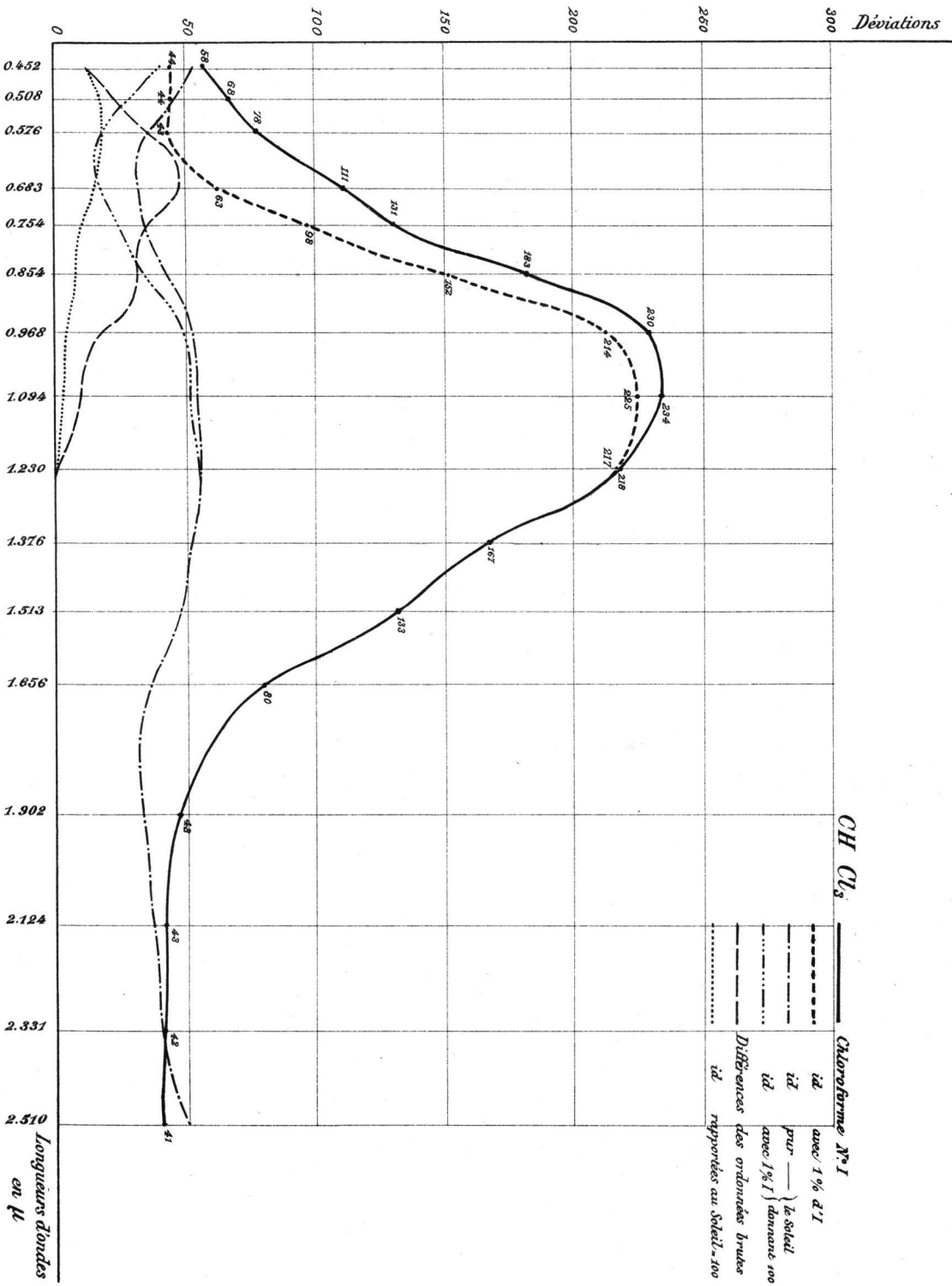
U. N. CHAPPUIS, LAUSANNE

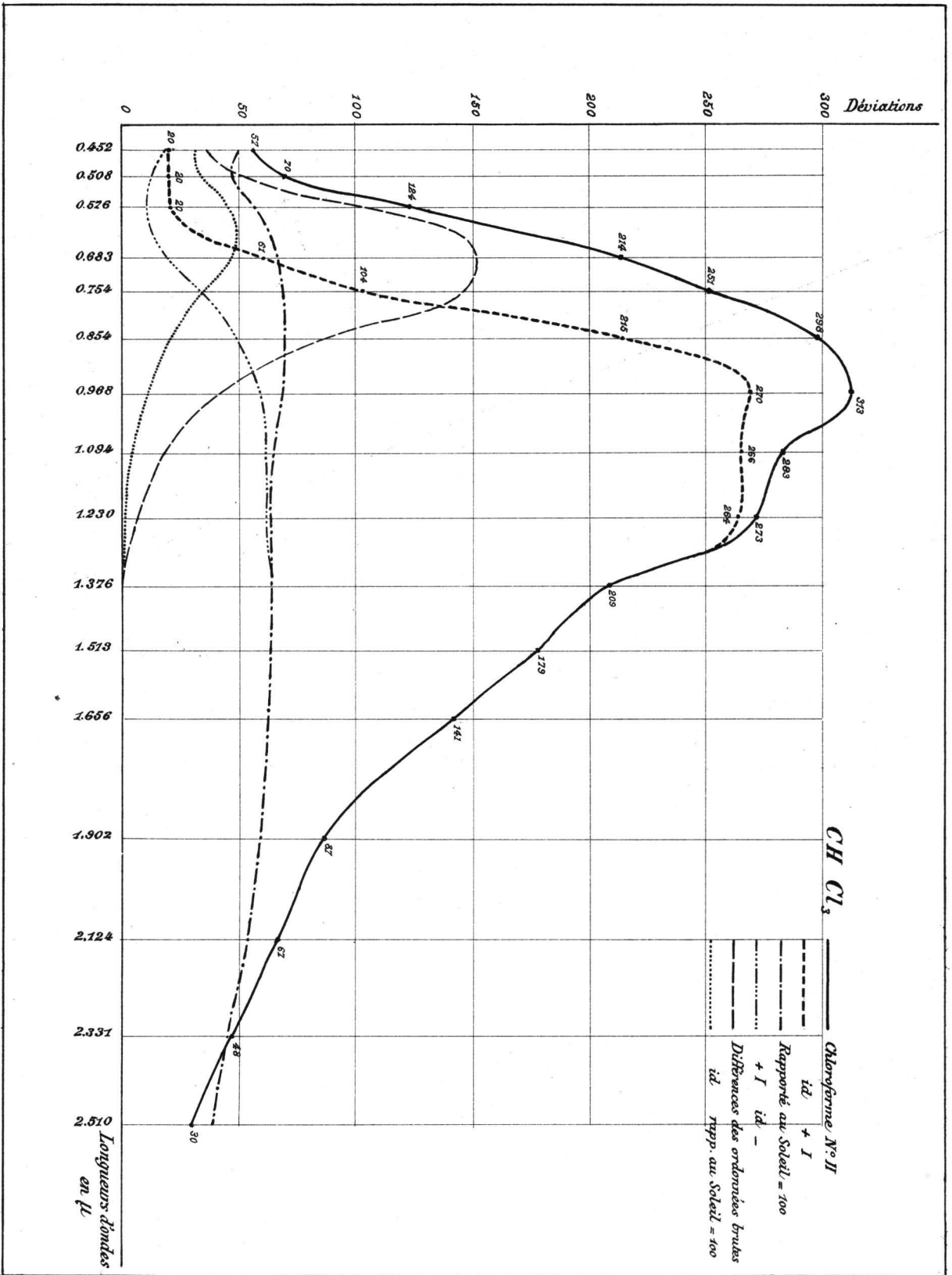




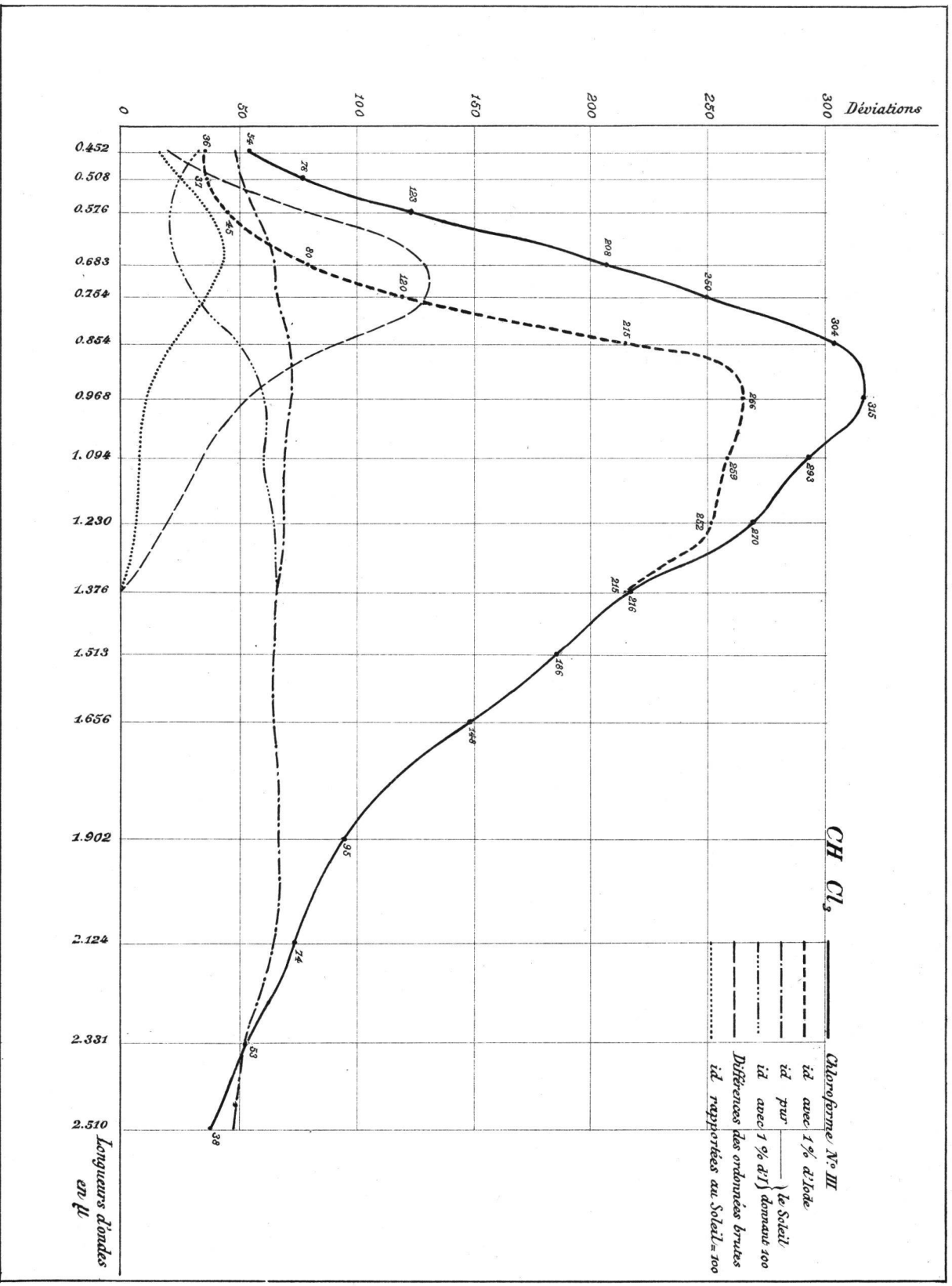


UNIVERSITÄT ZÜRICH

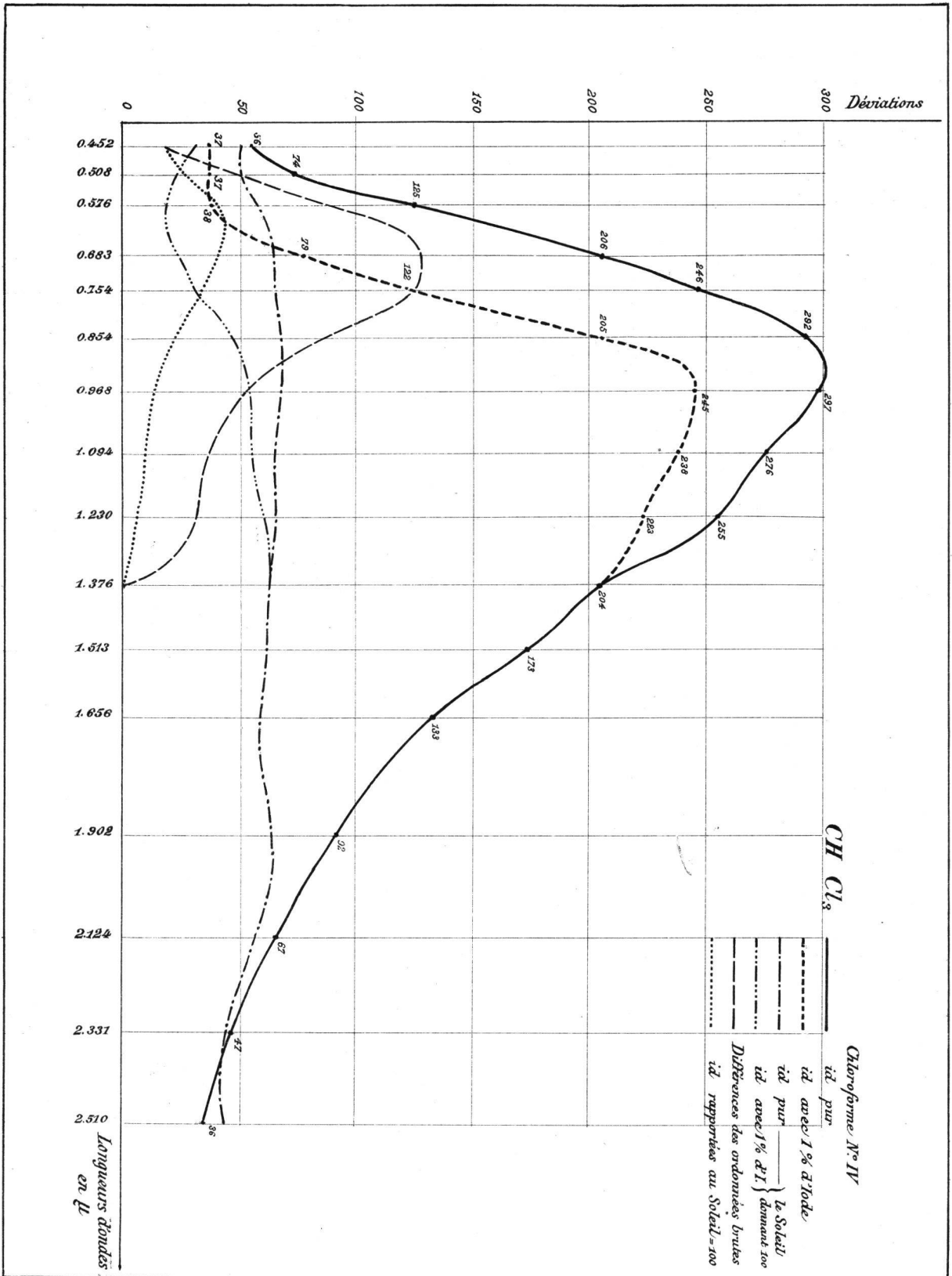




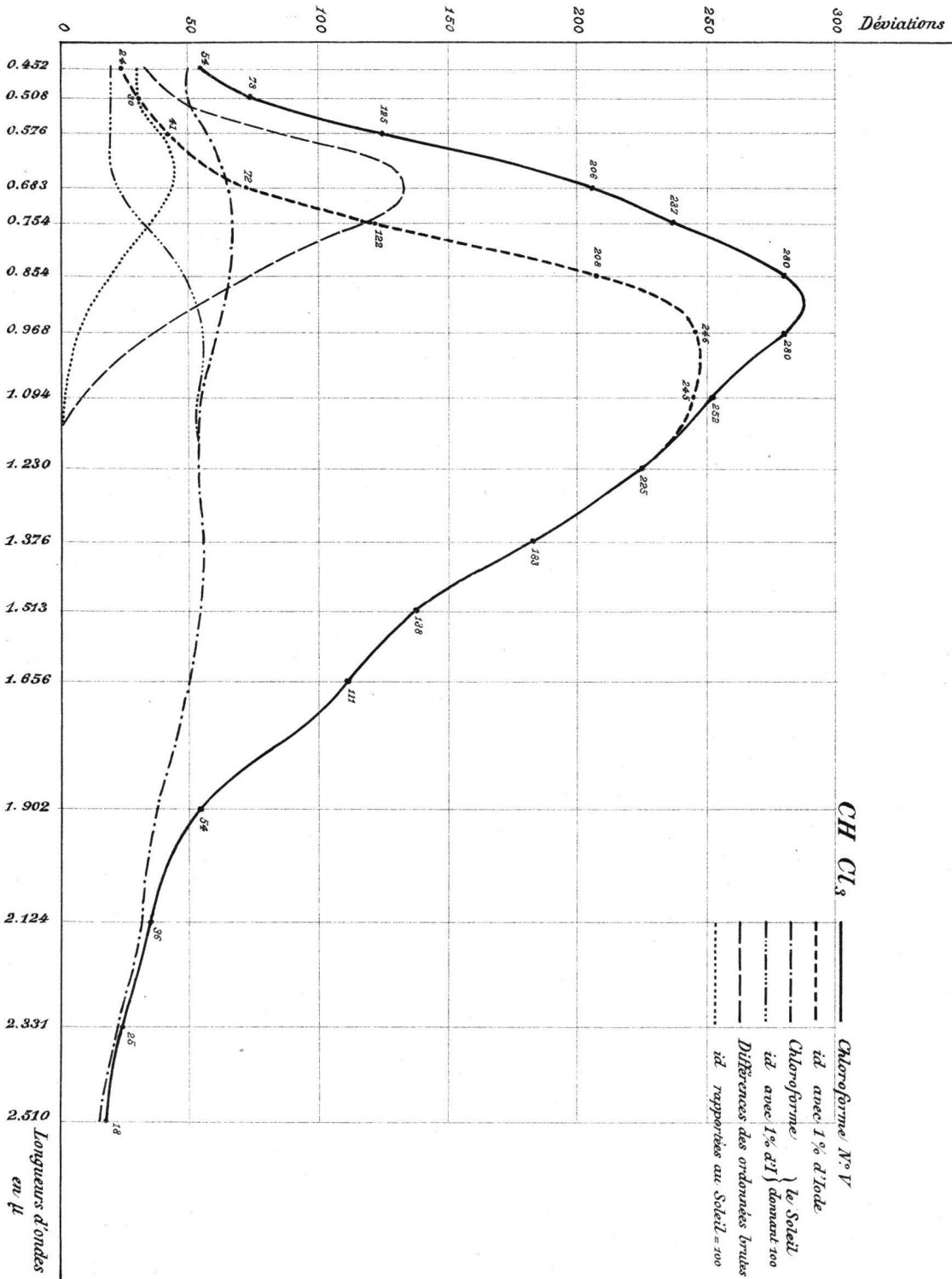
DTM. 1.01 - IMPRIMERIE LAROCHE.

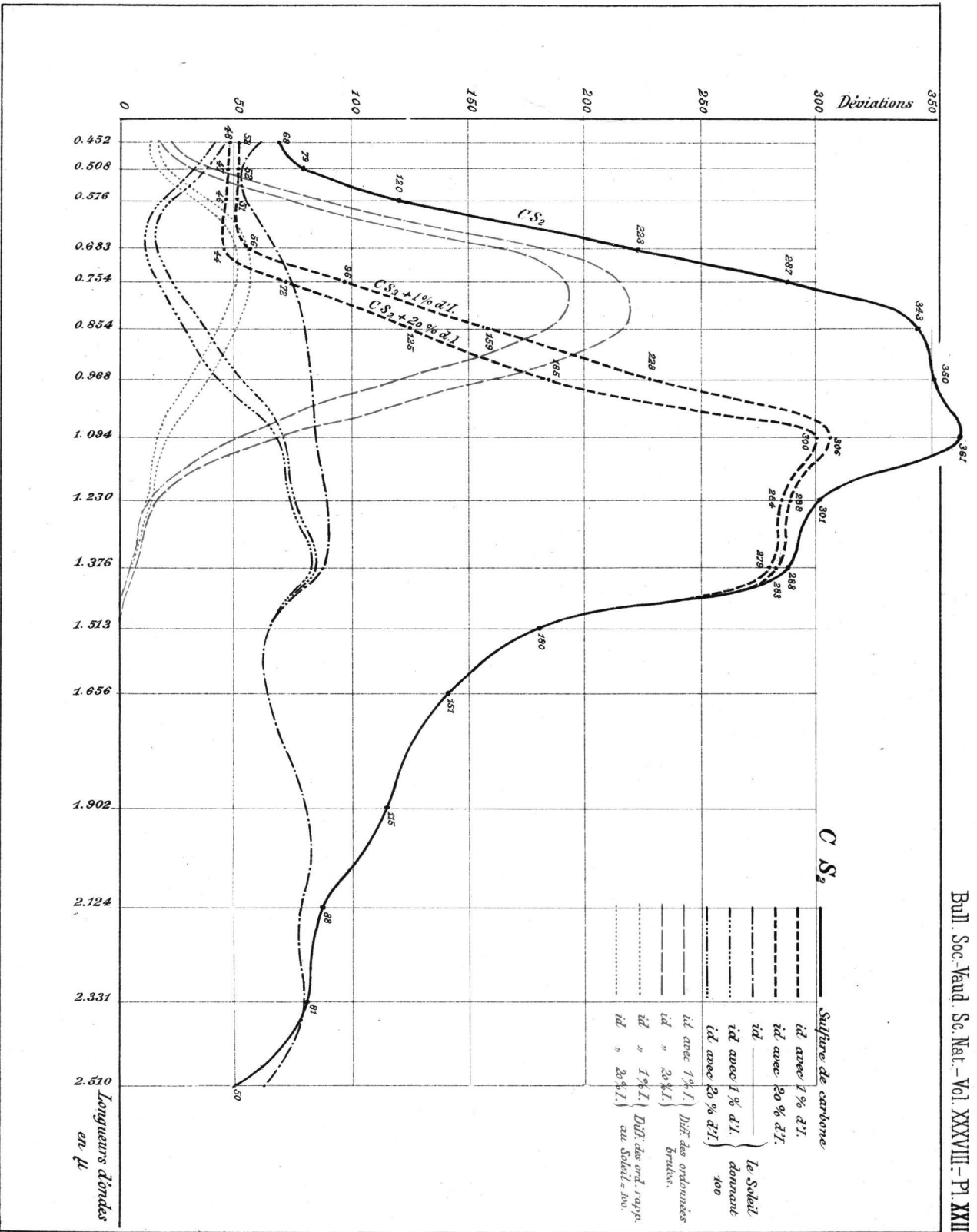


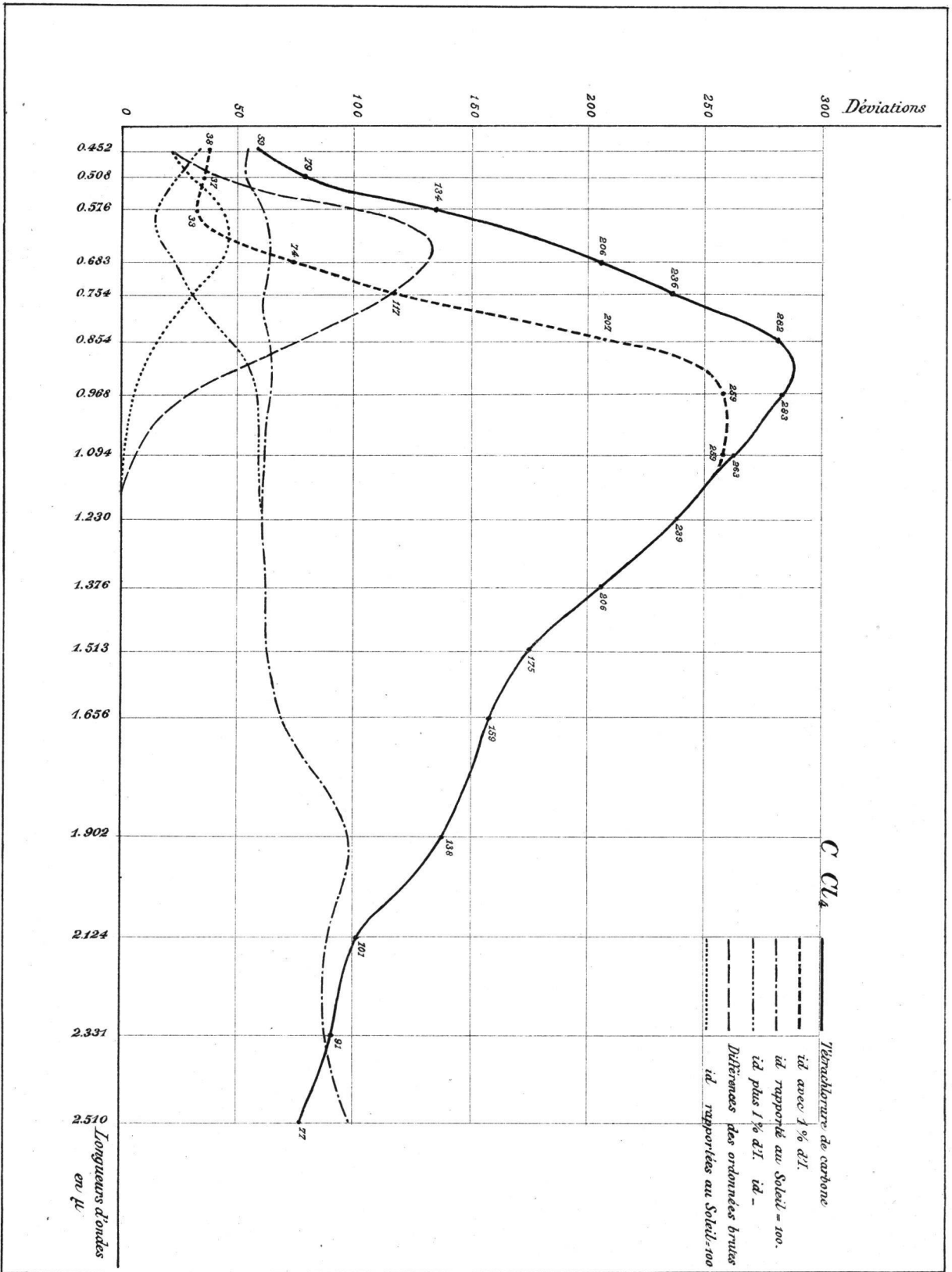
LITH. G. CHAMPAGNE, LANSAME



LITH. G. CHAMPAGNI, LAUSANNE.







DTM. G. CHAMPAGNE, LAUSANNE.