

19297
95

EX-LIBRIS



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA
LUIZ DE QUEIROZ

Nº 412

LES
SPECTRES DE LA CHLOROPHYLLE
ET LEURS APPLICATIONS

(Extrait des *Mémoires de l'Académie de Stanislas*)

LES SPECTRES
DE LA
CHLOROPHYLLE

ET LEURS APPLICATIONS

A LA CHIMIE, A LA PHYSIOLOGIE, A LA TOXICOLOGIE

PAR

J. CHAUTARD

DOYEN, PROFESSEUR DE PHYSIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE STANISLAS, ETC.

Nouvelle édition entièrement refondue

Avec 3 planches renfermant 16 spectres chromolithographiés.

NANCY
IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT ET C^{ie}.
11, RUE JEAN-LAMOUR, 11

—
1875

RECHERCHES

SUR LE

SPECTRE DE LA CHLOROPHYLLE

I. — INTRODUCTION ⁽¹⁾.

La spectroscopie ne se borne pas à étudier les raies produites par les matières minérales volatilisées dans une flamme, ou par les gaz portés à une haute température. Elle comprend également l'absorption de certaines irradiations de la lumière blanche par des substances colorées solides, liquides ou gazeuses.

Un corps rouge, par exemple, absorbe tous les

(¹) Plusieurs points ont été indiqués dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences* des 30 décembre 1872, 13 janvier, 3 mars, 21 et 28 avril, 19 mai, 8 septembre 1873, 9 février 1874. — *Quelques mots sur le spectre de la chlorophylle, etc.*, par M. Jules Chautard. Brochure in-8°. Nancy, 1873. (Extrait des *Mémoires de la Société de médecine de Nancy* pour 1872.)

rayons colorés, sauf les rouges, et c'est précisément pour cela qu'il nous paraît rouge. Si donc un faisceau de lumière blanche, avant ou après la décomposition par le prisme, traverse un corps rouge et transparent pour aller se peindre sur un écran, le spectre ne sera formé que par une couleur unique, le rouge. Les rayons violets, indigo, bleus, verts, jaunes et orangés, seront complètement arrêtés, et ils reparaîtront dans le spectre à leurs places respectives, dès que l'on aura écarté le corps rouge (1).

Mais, le plus souvent, les corps ne présentent pas une coloration simple, c'est-à-dire que plusieurs des couleurs primitives du spectre entrent dans cette coloration. Lors donc qu'un corps transparent et d'une coloration complexe sera traversé par le faisceau lumineux décomposé d'un spectre, il arrêtera quelques-unes seulement des irradiations, et l'image formée sur un écran, ou bien examinée directement avec une lunette, présentera des bandes obscures non colorées, dans des positions parfaitement déterminées. Ces bandes obscures portent

(1) Les dissolutions bleues de sels de cuivre, et en particulier le sulfate de cuivre ammoniacal, ne laissent passer que le bleu et le violet; les dissolutions un peu concentrées de fuchsine absorbent toutes les couleurs, sauf le rouge; le chlorure de cuivre ou celui de nickel ne donne que du vert et un peu de bleu; une teinture jaune de safran ou de eurenma ne se laisse pénétrer que par le jaune et l'orangé, mêlés aux extrémités d'un peu de rouge et de vert.

le nom de *bandes d'absorption* ⁽¹⁾. La spectroscopie, appliquée à des corps colorés, n'est donc qu'un moyen rigoureux d'analyse de leur coloration. Comme cette coloration est en rapport avec la constitution de ces corps, et qu'elle change quand on modifie cette constitution, il devient possible, par l'examen spectral, de reconnaître la présence d'une substance colorée et d'en déterminer, d'une manière précise, les modifications chimiques.

Parmi ces phénomènes, les plus remarquables sont ceux que présente la matière rouge colorante du sang ⁽²⁾, ainsi que la matière verte des végétaux.

(¹) Le permanganate de potasse donne de magnifiques bandes, au nombre de six ou sept, dans toute la partie moyenne du spectre; la fuchsine, en dissolution très-étendue, offre une bande à chaque extrémité du vert; les sels d'urane en montrent deux, l'une à la limite du vert et du bleu, l'autre dans l'indigo; l'alun de chrome éteint toutes les couleurs, sauf le rouge, dans lequel apparaît une fine bande voisine de la limite d'absorption totale; le chlorure de cobalt couvre d'un voile distinct le rouge moyen; le chlorure de nickel concentré projette une légère ombre au milieu du vert; les sels de lanthane, de didyme, d'erbine, tout à fait incolores, se caractérisent également par des raies particulières sur lesquelles M. Lecoq de Boisbaudran a fait récemment un intéressant travail.

(²) L'histoire des modifications spectrales du sang a été résumée dans un travail publié en Allemagne par M. Preyer, sous le titre : *Die Blutkrystalle*. Brochure in-8° avec figures; 1871.

On doit à M. Ritter, professeur de chimie physiologique à la Faculté de médecine de Nancy, les premières observations relatives aux spectres du sang modifié par l'oxyde de carbone.

Ce dernier principe, auquel on donne le nom de *chlorophylle*, est commun à tous les végétaux et se trouve répandu dans toutes celles de leurs parties qui subissent le contact de l'air ou de la lumière. D'importants travaux ont été entrepris depuis quelques années sur la chlorophylle : les uns ont eu surtout pour objet de déterminer la composition chimique de cette substance ; d'autres, de préciser son rôle physiologique ; quelques-uns, enfin, d'en examiner certaines propriétés physiques et principalement celles que le corps présente sous le rapport optique. C'est à l'étude de ces derniers phénomènes que nous nous bornerons ici.

L'analyse spectrale de la chlorophylle, en effet, conduit à des résultats tellement curieux, tellement inattendus, qu'on ne peut s'empêcher de leur accorder une place considérable dans l'histoire de cette substance. Cette analyse permet de suivre pas à pas la série des transformations successives de la substance dans l'ordre physiologique aussi bien que dans l'ordre chimique, et de déterminer en même temps, avec une extrême précision, sa présence au milieu du mélange le plus complexe et dans les circonstances les plus variées.

Les premières indications relatives à cet ordre de phénomènes remontent déjà assez loin et sont dues à Brewster, qui, en 1834, annonça la présence d'une bande noire dans l'image spectrale de la chlorophylle. Cette question est devenue, depuis

quelques années, en Angleterre et en Allemagne, l'objet de nombreux Mémoires que M. Georges Krauss, professeur de botanique à Erlangen, a résumés dans un opuscule récent (1). Toutefois, au premier abord, une certaine confusion, naissant de la complexité de la substance à étudier et des phénomènes variés dont elle est l'origine, selon les conditions où elle se trouve placée, semble résulter de ces différentes recherches et rend difficile la vérification des faits annoncés; c'est ce qui m'a engagé à en reprendre l'étude, à en dégager les points principaux véritablement acquis à la science, en y ajoutant le résultat de mes propres observations, dont l'exposé fera surtout l'objet de ce Mémoire (2).

(1) *Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe*. Broch. in-8°. Stuttgart, 1872.

(2) A la suite de la première Note que j'ai adressée à l'Académie des sciences sur les raies de la chlorophylle (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, décembre 1872), M. Millardet a fait un certain nombre de réflexions (*même Recueil*, 13 janvier 1873), sur lesquelles je ne puis me dispenser de dire un mot. Comme d'une part elles affectaient, à mon égard, un caractère tout personnel, il est facile d'apprécier les motifs qui m'ont empêché d'y répondre dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*; d'un autre côté, envisagées au point de vue scientifique, elles nécessitaient de nouvelles expériences que mes occupations et la saison surtout ne me permettaient pas d'entreprendre sur-le-champ.

Sans vouloir entamer de discussion, je me permettrai d'observer que, dans une question aussi vaste et aussi complexe que celle dont il s'agit ici, deux parts sont à faire: celle des faits

II. — OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR LA DISPOSITION DES EXPÉRIENCES (1).

La chlorophylle a de nombreux dissolvants. On obtient facilement une solution concentrée en faisant macérer à froid ou à une douce chaleur des feuilles récemment cueillies et contusées avec le liquide dont on a fait choix pour l'expérience. Cette dissolution, filtrée et soumise au spectroscope, laisse apparaître, dans le champ de l'instrument, de

acquis à la science, puis celle des phénomènes découverts par ceux qui, plus tard, peuvent aborder le même sujet. Je n'ai jamais entendu, en matière scientifique, procéder par voie d'annexion, pas plus vis-à-vis des Allemands qu'à l'égard de tout autre savant. Les expériences que j'ai entreprises depuis plusieurs années, les découvertes qui en sont le fruit, communiquées à l'Académie des sciences ainsi qu'à divers autres corps savants et connues aujourd'hui de tous les hommes compétents, prouvent combien étaient incomplètes jusque-là, souvent même erronées, nos connaissances sur ce sujet, et confirment l'injustice et le peu de valeur des insinuations dirigées contre moi (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, 30 décembre 1872, 13 janvier, 3 mars, 21 et 28 avril, 19 mai, 8 septembre 1873, 9 février 1874; communications diverses à l'Académie de Stanislas et à la Société de médecine de Nancy, en réponse aux objections soulevées par M. Millardet).

(1) J. CHAUTARD, *Résumé des manipulations relatives à l'analyse spectrale de la chlorophylle et en général des liquides colorés donnant lieu à des bandes d'absorption* (*Mémoires de la Société de médecine de Nancy* pour 1872).

magnifiques bandes noires dont la position, le nombre, la largeur, l'intensité, peuvent varier dans des limites assez étendues : aussi, pour pouvoir tirer de ces phénomènes des déductions sûres, est-il indispensable de discuter avec soin toutes les circonstances qui peuvent influer sur les éléments du problème. Or, ces éléments sont évidemment liés à la *nature* de la plante, dont les différentes parties peuvent être *neutres*, *acides* ou *alcalines* ; à son *rang* dans la classification végétale ; puis, pour un même végétal, à l'*âge*, au *climat*, à la *température*, à la *saison*, à l'*exposition*, au *sol*, au *dissolvant* qu'il est facile de modifier de mille manières, au mode d'*illumination* de la dissolution, à son degré de *concentration*, etc.

Ces différentes assertions ne sont pas de vains mots, et je les ai appuyées par des faits assez saillants pour que chacun, au besoin, puisse les contrôler (1).

Le spectroscope à un prisme convient bien et peut suffire pour se rendre compte des phénomènes dans tous leurs détails. On peut employer également le microscope dit de *Sorby*, auquel se trouve adapté un petit appareil spectroscopique permet-

(1) Toutes ces circonstances seront examinées et discutées avec soin dans le cours de ce Mémoire ; toutefois, j'ai répoudu sommairement aux objections qu'elles ont soulevées dans une Note insérée au *Bulletin de la Société de médecine de Nancy* et indiquée plus haut.

tant d'opérer sur des quantités peu considérables de matière. Les spectroscopes à plusieurs prismes donnent des spectres plus étalés, mais les franges deviennent plus pâles et moins nettes. Les appareils, dits à *vision directe*, conviennent moins bien également, vu la grande quantité de lumière absorbée dans le trajet des rayons de la source à l'œil.

Je me suis servi plus spécialement du spectroscope de Dubosq, dont le micromètre était réglé de telle sorte que la raie D de la soude coïncidât avec le n° 40. Le réglage différait peu en amenant la raie verte du thallium sur le n° 60. Dans mes expériences, la raie A de Fraunhofer correspondait avec le n° 10, et le n° 150 avec la raie H ; partant de là, il sera toujours facile de rendre les observations comparables.

L'emploi de deux spectres juxtaposés, l'un direct, l'autre réfléchi, permet de reconnaître avec facilité les empiétements ou les atténuations de la lumière des différentes couleurs dans chaque série d'expériences. On peut encore n'observer qu'un seul spectre et rendre constamment et directement visible une portion de ce dernier, en agissant sur une couche liquide n'embrassant que la moitié ou les trois quarts de la hauteur de la fente du spectroscope.

Les solutions à examiner peuvent être placées dans des tubes à essai ou dans de petites fioles, dites *cols droits*, de divers diamètres, qu'il faut avoir

soin de choisir sans stries ni bulles dont la présence altérerait plus ou moins les images. On pose ces fioles sur une petite tablette devant la fente verticale du spectroscope, à une certaine distance de la source lumineuse, de manière que les rayons réfractés viennent converger sur l'ouverture de l'instrument. J'ai préféré me servir de cuves rectangulaires, plus longues que larges, à faces parallèles, ou bien de petits flacons de même forme ⁽¹⁾, offrant, suivant leurs dimensions opposées, des épaisseurs que l'on peut faire varier à volonté, en obliquant plus ou moins la longue face de la cuve par rapport au rayon incident.

Lorsqu'on a affaire à des dissolutions très-étendues, on pourra employer utilement les tubes de l'appareil de polarisation de Biot. Enfin, comme il peut être nécessaire, dans le cours d'une même expérience, de faire varier l'épaisseur de la couche traversée, sans pour cela altérer la concentration de la liqueur, on ne devra pas négliger l'usage d'un petit appareil analogue au lactoscope de M. Donné (décrit page 34 du *Catalogue* de Salleron, deuxième partie).

Ces mêmes phénomènes sont facilement rendus visibles par projection, en employant soit la lumière

(1) Ces petits flacons sont de trois grandeurs différentes et ont été faits, d'après mes indications, à la cristallerie de Baccarat. Ils sont très-commodes pour les observations de cette nature, et je ne saurais trop en recommander l'emploi.

solaire, soit la lumière électrique. Pour réussir sûrement, il faut se contenter d'un médiocre grossissement et ne placer l'écran qu'à 2 mètres tout au plus de la lentille de projection.

Cela posé, d'après les Allemands, on distinguerait dans le spectre de dissolutions de chlorophylle, sept raies ou bandes sombres se détachant plus ou moins sur les couleurs voisines. Mes expériences tendent à réduire à six le nombre normal de ces raies; et encore, dans les conditions où je me suis primitivement placé, conditions toujours faciles à reproduire, et qui sont les plus fréquentes, il n'y a jamais que quatre bandes bien nettement visibles. Pour moi, il est assez futile de discuter lequel de ces nombres est exact et doit être adopté, d'une part, à cause des raies nouvelles, inconnues aux Allemands, que j'ai eu occasion de découvrir, et, d'un autre côté, parce que les anciennes raies ne peuvent toutes être invoquées comme caractère spécifique de la substance verte des feuilles, pure ou altérée, les conditions de leur visibilité variant d'une manière notable avec l'étendue de la dissolution et avec le mode d'éclairage de l'appareil.

III. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA LIQUEUR OU DU DEGRÉ D'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE OBSERVÉE. — RAIE SPÉCIFIQUE. — RAIES SURNUMÉRAIRES.

Il ne sera question, dans ce paragraphe, que d'expériences réalisées avec une dissolution de chlorophylle fraîche dans l'alcool à 36 degrés. Les phénomènes sont décrits tels qu'ils se sont offerts à nos observations (*Planche A*).

La teinture de chlorophylle, on le sait, présente une belle couleur verte par réflexion et une teinte rouge par transparence. En examinant au spectroscope une dissolution fortement concentrée et d'une épaisseur convenable, on remarque qu'elle ne laisse passer d'abord que le rouge extrême, s'éteignant brusquement vers 15 ou 16 degrés du micromètre (*Pl. A*, spectre n° 1).

Si les conditions changent, le rouge se manifeste de 10 à 18 degrés, puis est suivi d'une large bande noire se continuant jusqu'à 50 degrés, en dégradant de teinte insensiblement vers 55 degrés. L'absorption est si complète que la raie du sodium cesse d'être visible lorsqu'on introduit dans la flamme un fil de platine imprégné de sel marin. A partir de

55 degrés, le vert est très-brillant et s'aperçoit distinctement jusqu'à 70 degrés, point où les couleurs disparaissent en même temps qu'une légère ombre se manifeste entre 56 et 59 degrés (*Pl. A*, spectre n° 2).

La même dissolution, additionnée d'alcool ou vue sous une moindre épaisseur, donne une image différente. La large bande apparaît, d'abord très-sombre, de 19 à 37 degrés, puis se continue, par une pénombre légèrement jaunâtre jusqu'à 45 degrés; après quoi le vert reste distinct jusqu'à 70 degrés, bien que toujours faiblement voilé à son milieu. En continuant la dilution, on finit par apercevoir quatre bandes assez nettes : l'une de 18 à 25 degrés, une deuxième de 31 à 36 degrés, entre le rouge vif et le rouge orangé; une troisième à la naissance du jaune et du vert; enfin une quatrième dans le vert, de 56 à 57 degrés. Au delà de 75 degrés, l'absorption est complète. Il est à noter que ces quatre bandes vont en décroissant d'intensité, depuis le rouge jusqu'au vert (*Pl. A*, spectre n° 3).

En étendant plus encore la dissolution de chlorophylle, la couleur devient uniformément verte, par réflexion aussi bien que par transparence; quant aux bandes, la première se rétrécit en maintenant son centre de 20 à 22 degrés; les autres diminuent non-seulement de largeur, mais aussi de teinte, et finissent même par disparaître, tandis que la pre-

mière reste encore très-apparante et très-noire (*Pl. A*, spectre n° 4).

En même temps que s'affaiblissent les bandes 2, 3 et 4, on peut en découvrir de nouvelles dans le bleu et l'indigo, mais moins accentuées et plus larges que les précédentes (*Pl. A*, spectre n° 4). L'une montre son centre vers 80 degrés, l'autre se présente de 100 à 105 degrés du micromètre; au delà de 120 degrés, l'extinction de la lumière est totale, et cette absorption a été indiquée, par certains observateurs, comme constituant une nouvelle bande. En réalité, il n'y en a que six qui, dans ces conditions du moins, soient bien nettement distinctes.

Quoi qu'il en soit, au milieu de ces variations (et de bien d'autres provenant de l'action isolée ou simultanée de la chaleur, de la lumière, des dissolvants, des acides, des alcalis, etc.), on comprend combien serait vague et incertain le caractère spectroscopique de la chlorophylle, si la réunion de ces bandes était nécessaire pour préciser la substance. Il n'en est rien, heureusement, et mon attention, concentrée sur une seule de ces bandes, la *première*, celle qui apparaît au milieu du rouge, m'a fait reconnaître qu'elle seule suffisait et constituait, pour la chlorophylle pure ou altérée, un caractère *spécifique* dont il est impossible aujourd'hui de méconnaître l'extrême *sensibilité*. En effet, en étendant la dissolution, cette bande peut varier de largeur;

mais elle possède toujours une teinte foncée et des contours nets et bien dessinés; elle ne s'écarte guère de 20 à 22 degrés du micromètre, réglé comme il a été dit. Elle apparaît encore, alors que toutes les autres bandes d'absorption ont depuis longtemps disparu. Je me suis assuré, à l'aide de dosages très-exacts, que de l'alcool contenant $\frac{1}{100000}$ de chlorophylle laissait apercevoir cette bande dans le rouge d'une façon non équivoque et toujours à la même place. Les tubes à obturateurs parallèles de l'appareil de Biot sont, je l'ai déjà dit, d'un usage fort commode pour augmenter la longueur de la colonne liquide soumise aux rayons lumineux. Je ne doute pas qu'un œil exercé ne puisse reculer encore la limite que je viens d'assigner.

Toutes ces expériences réussissent également bien avec la chlorophylle empruntée aux plantes les plus diverses : mousses, graminées, arbres verts, lierre, mercuriale, belladone, etc., et même aux parties les plus différentes d'un même végétal, telles que : tiges, bourgeons, feuilles, calices, pédoncules de fleurs, fruits.

Je résume ces différents phénomènes en établissant, dans les raies de la chlorophylle normale, deux catégories bien distinctes : d'abord la *raie spécifique*, celle dont nous venons d'indiquer quelques propriétés, notamment la position permanente et fixe au milieu du rouge; puis les *raies surnuméraires*, c'est-à-dire les cinq autres, qui sont en gé-

néral, sauf celle de l'orangé, très-pâles et difficiles à discerner avec la plante fraîche, pour peu que la dissolution ne soit pas très-concentrée. A ces caractères, nous en joindrons bientôt d'autres, qui tendent à établir, entre ces deux espèces de bandes, des différences plus accentuées encore.

IV — INFLUENCE DE LA SOURCE LUMINEUSE.

Une circonstance qui fait varier les apparences spectrales de la chlorophylle, et dont il est intéressant d'indiquer les effets avec détail, c'est la *source lumineuse*.

Autant les raies de la portion la moins réfrangible du spectre sont faciles à observer, autant celles de la partie extrême, indigo et violet, sont d'une observation délicate.

S'il ne s'agit que de recherches ordinaires et courantes, destinées à déceler la présence de la chlorophylle dans une dissolution, l'usage de la flamme éclairante d'un bon bec de Bunsen ou d'une lampe à pétrole sera parfaitement suffisant et devra même être préféré à tout autre mode d'éclairage, ainsi que je le mentionnerai plus loin, même lorsqu'il s'agira d'opérations médico-légales.

Si, au contraire, on a en vue la constatation des bandes de la portion la plus réfrangible, il faut non-seulement faire usage de liqueurs d'un degré de dilution convenable, mais encore d'une lumière d'une certaine intensité; celle de la lampe à crayon calcaire et à gaz combinés m'a parfaitement réussi. On peut renfermer l'appareil dans la boîte à projection de Dubosecq ou, à défaut de cette lanterne,

er au-devant de la lampe une lentille dont on ge le rayon sur la fente du spectroscope : on ent ainsi un spectre fort bien éclairé dans sa ie bleue et violette, laissant apercevoir nette- t les deux larges bandes qui caractérisent cette on (*Pl. A*, spectre n° 4).

a lampe de Bourbouze, à réseau de platine, ne des résultats de même ordre ; quant à la ière vive du magnésium, elle est trop incom- e encore dans son emploi pour que j'aie à m'en per ici. Dans tous les cas, elle devra être ban- de ces sortes de recherches, à cause des raies iales dues aux vapeurs du métal et qui trouble- nt les effets que l'on a en vue de constater.

e me hâte toutefois d'ajouter qu'à l'aide de ces rs modes d'éclairage les bandes de la première ion du spectre n apparaissent ni plus distinctes n plus grand nombre ; il semble même que, e le rouge et le jaune, une trop forte lumière rarie la netteté de leurs raies, ainsi qu'on a pu uger en opérant sur des dissolutions de chloro- le un peu étendues.

ans le jour, la lumière des nuées, réfléchie sur miroir extérieur, envoie assez de rayons pour re les phénomènes facilement visibles à l'aide e simple prisme.

omme terme moyen, on se trouvera toujours e l'emploi d'une lampe modérateur, à huile, ien d'une lampe à gaz dite à *couronne*, ou enfin

d'une lampe à pétrole. En aidant l'effet de ces différentes sources lumineuses par l'interposition d'une lentille, on rend les bandes extrêmes appréciables presque autant que par l'emploi de la lampe de Drummond, et cela sans ôter aux raies de la première partie la netteté qui leur est propre à l'aide d'un moindre éclairage (¹).

La grandeur de la fente du spectroscope a besoin d'être réglée convenablement. Selon le degré d'écartement des bords, en effet, on peut non-seulement masquer plus ou moins les teintes, mais encore provoquer un déplacement notable ou même la disparition des bandes.

La lumière électrique ou la lumière solaire sont exclusivement réservées pour les projections, ainsi que nous l'avons dit plus haut. La lumière de la chaux permet bien d'obtenir sur un écran quelques effets; mais ceux-ci sont tellement pâles et exigent une si faible distance de l'écran à la lentille, qu'il n'y a pas lieu de s'arrêter à ce mode de projection devant un public un peu nombreux.

(¹) Nous avons représenté sur une planche spéciale l'appareil tel qu'il doit être disposé pour les recherches.

7 — INFLUENCE DU DISSOLVANT SUR LE SPECTRE
DE LA CHLOROPHYLLE.

Pour bien saisir l'action des divers dissolvants sur la chlorophylle et comprendre les effets qui en résultent au point de vue spectral, il est utile de dire un mot de la composition de cette substance. C'est à M. Fremy que nous devons les premières notions sur ce sujet. D'après ce savant chimiste, la chlorophylle serait composée de deux principes différents : l'un jaune, qu'il a nommé *phylloxanthine*; l'autre vert bleuâtre, désigné sous le nom de *phyllyanine*. Ce dernier jouerait le rôle d'acide vis-à-vis du premier, avec lequel il formerait une sorte de savon végétal ou de principe immédiat vert, doué d'une excessive mobilité, qui, sous l'influence de certains réactifs, acides ou bases, et probablement aussi par l'action de la végétation, éprouverait des modifications spéciales et produirait des corps différemment colorés, ainsi que M. Sorby, dans de récentes recherches, paraît l'avoir démontré.

L'existence de ces deux produits est parfaitement établie et ne saurait être révoquée en doute ; mais ce qui pourrait être discuté, c'est le rôle qu'ils jouent l'un vis-à-vis de l'autre. Il est probable, en tout cas, que ces corps coexistent, non sous forme de

combinaison, mais simplement à l'état de mélange, ainsi qu'il résulte de l'action de divers dissolvants.

La phylloxanthine est assez soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de lavande; moins soluble dans les hydrocarbures liquides, tels que benzine, huile de pétrole, essence de térébenthine. Par contre, ces liquides, surtout en présence d'une certaine quantité d'alcool, dissoudraient assez facilement la phyllocyanine.

C'est sur ce fait que les chimistes allemands s'appuient pour opérer la séparation du corps jaune d'avec la substance bleue. On agite une dissolution alcoolique de chlorophylle avec de l'essence de pétrole; la liqueur se trouble et, par le repos, on voit deux couches se former: l'une de couleur bleu verdâtre, qui n'est autre chose que la phyllocyanine en dissolution dans le pétrole; le spectre en est fort beau et les raies bien saillantes aux places indiquées (*Pl. A*, spectre n° 3); l'autre couche, d'une belle couleur jaune citron, est constituée par l'alcool contenant la phylloxanthine.

Voici donc ces principes séparés, et cela sans l'intervention soit d'une base, soit d'un acide, corps qui ne sont pas assez inoffensifs, chimiquement parlant, pour que leur action se borne à un simple dédoublement des principes immédiats de la chlorophylle et pour que l'on ne puisse pas craindre une altération plus profonde de ces principes.

Quoi qu'il en soit, les dissolutions de phylloxanthine et de phyllocyanine exercent, sur le spectre, des actions absorbantes complètement distinctes : la première produit son effet principalement sur la partie la plus réfrangible ; la seconde sur les premières bandes, c'est-à-dire le rouge, le jaune et le vert.

Les deux dernières bandes d'absorption seraient dues à l'influence de la phylloxanthine, ainsi qu'il est facile de s'en assurer en opérant avec une source lumineuse un peu puissante (*Pl. A*, spectre *ét*).

La phylloxanthine possède un pouvoir tinctorial considérable qui peut être comparé à celui de l'acide picrique : aussi n'est-il pas nécessaire qu'une solution en renferme une grande quantité pour produire les bandes d'absorption propres à cette substance.

La chlorophylle n'est pas absolument insoluble dans l'eau ; celle-ci peut en retenir quelques milligrammes, fait facile à constater par l'apparition de la bande noire spécifique. Cette dissolution, faite à froid (en lavant à grande eau, par exemple, des feuilles contusées de lierre, ou bien en versant quelques gouttes de teinture dans une assez grande quantité d'eau et filtrant), résiste assez bien à l'ébullition et à un repos prolongé de plusieurs semaines sans l'obscurité. Elle dépend aussi de la nature de la plante employée. Certains végétaux, en effet, ferment une matière résineuse ou savonneuse

qui semble favoriser la dissolution ; ainsi, la chlorophylle du lierre colore l'eau infiniment plus que celle de chou.

En suspension dans l'eau, les grains de chlorophylle ne semblent pas inactifs au spectroscope ; ils reproduisent, un peu confusément, il est vrai, à cause du défaut de transparence de la liqueur, la raie noire du rouge. Abandonné au repos, le liquide perd en grande partie son activité, et il la reprend par l'agitation.

Si, au lieu de la neutralité qui lui est propre, l'eau est acide ou alcaline, elle se comporte différemment. Dans le premier cas, toute trace de solubilité disparaît, et la chlorophylle altérée, reprise par l'alcool, donne au prisme des effets qui seront étudiés plus loin (*Action des acides*). Dans le second cas, la matière verte se dissout en assez grande quantité et donne un spectre fort remarquable dont nous indiquerons également avec soin les propriétés (*Action des alcalis*).

Les dissolutions de chlorophylle dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, s'opèrent bien à froid et sont d'un très-beau vert émeraude. Elles donnent, dans la première région du spectre, les quatre raies ordinaires, dont les teintes vont, en dégradant, du rouge au bleu, avec des intensités qui varient selon l'épaisseur ou l'étendue de la dissolution.

Les essences de basilic, de menthe, d'hysopé, de lavande, etc., forment des solutions d'une fort

elle couleur donnant les mêmes apparences spectrales que les liquides précédents, pourvu toutefois que ces huiles soient complètement neutres. Si elles sont anciennes, leur légère acidité produit sur la chlorophylle des altérations qui ne tardent pas à se traduire par des bandes d'un tout autre aspect qui rappellent celles de la chlorophylle traitée par les acides (*voir* § X).

L'essence de térébenthine, le pétrole, la benzine, dissolvent d'autant moins la matière verte que leur point d'ébullition est plus élevé : aussi, plusieurs de ces dissolutions étendues convenablement laissent-elles parfois apparaître les bandes extrêmes du bleu et de l'indigo, sans qu'il soit nécessaire de recourir pour cela à un très-fort éclairage.

Le sulfure de carbone donne, avec la chlorophylle, des dissolutions de couleur jaune brun assez foncée et qui semble attester une décomposition de la substance. Toujours est-il que les bandes sont très-accentuées et présentent une certaine analogie avec celles de la chlorophylle altérée par les acides (*voir* § XII).

Parmi les dissolvants de la chlorophylle on doit encore citer les corps gras, et particulièrement les huiles ; mais, avant de se prononcer sur les propriétés spectrales de semblables dissolutions, il importe d'étudier les caractères optiques que les huiles présentent naturellement. Or, à ce point de vue, on peut établir dans ces corps deux catégories bien

distinctes : l'une comprenant des huiles inactives sur les premières couleurs du spectre ⁽¹⁾ (huile de ricin, d'amandes douces, de noix, de noisettes, d'arachide, beurre de cacao et de muscades) ; la seconde renfermant les huiles qui, sous une épaisseur plus ou moins grande, donnent lieu à une certaine absorption des premières couleurs prismatiques (huiles d'olives, de colza, de lin, de laurier). Les huiles de faines, de chènevis, d'œillette, de palme, ne sont pas complètement dépourvues d'activité sur le rouge ; mais elles ont besoin, pour l'exercer, d'être observées sous une épaisseur assez grande. Ces bandes sont dues à la présence de la chlorophylle, soit dans l'enveloppe charnue du fruit, comme l'olive, soit dans les cotylédons de la graine.

Je me suis assuré que tous ces fruits ou graines, traités directement par l'alcool, donnaient une liqueur dont les propriétés spectrales correspondaient à celles de leur huile. Cependant l'alcoolature d'olives offre parfois (pas constamment) une particularité saillante qui ne doit point être négligée : c'est l'aspect d'une double raie noire dans le rouge, rappelant celle qui est développée par les alcalis ; nous insisterons sur ce fait plus loin (§ XI. *Action des alcalis*).

(1) Il m'est arrivé de reconnaître dans quelques huiles fixes l'existence des bandes extrêmes du spectre, propres au bleu et à l'indigo (huiles d'amandes, de noix, de noisettes, d'olives).

La glycérine dissout mal la chlorophylle. Dans la préparation des huiles médicinales, on prend ordinairement l'huile d'amandes douces pour dissoudre. On obtient ainsi une dissolution franchement trouble offrant des bandes analogues à celles d'une solution alcoolique. Ces huiles vertes sont bien moins altérables, sous l'influence de la chaleur ou de la lumière, que toute autre dissolution de chlorophylle, fait qui a son importance en physiologie végétale et sur lequel nous aurons occasion de revenir (§ VIII. *Action de la lumière*).

La chlorophylle des feuilles sèches semble se conserver, relativement aux huiles, dans des conditions de solubilité qui, au premier abord, diffèrent de celles de la chlorophylle fraîche. Cela tient, dans ce dernier cas, à la présence de l'eau de végétation dont il faut avoir soin de se débarrasser par une macération préalable de la plante avec le liquide lixiviateur, opération d'autant plus nécessaire que l'action de ce dernier sera moins rapide.

VI. — INFLUENCE DE LA PORTION, DE L'ÂGE, DE LA NATURE DU VÉGÉTAL SUR LE SPECTRE DE LA CHLOROPHYLLE.

Bien que la chlorophylle extraite des divers végétaux ou des différentes parties d'un même végétal soit toujours identique à elle-même dans sa nature et dans ses fonctions, il arrive parfois que les solutions de cette substance présentent au spectroscope des apparences qui varient dans certaines limites et qui méritent d'être passées en revue ⁽¹⁾.

(1) Dans la Note que j'ai citée plus haut, M. Millardet critique des conclusions d'ordre *physiologique* qu'il suppose que je tire de mon travail, et il ajoute : « L'identité de la chlorophylle a été démontrée pour tous les végétaux capables d'assimiler, et j'ai la confiance que mes recherches personnelles ont contribué à ce résultat. En conséquence, il est inadmissible que le rang qu'occupe une plante dans la classification, le climat, la température, l'exposition, le sol, exercent sur la composition de ce pigment la moindre influence. » M. Millardet s'est étrangement mépris sur le sens de ma proposition, et ma première Note (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, 30 décembre 1872), celle qui fait l'objet du débat, ne renferme aucune affirmation contraire à ces principes ; il y est simplement question d'*analyse spectrale* et nullement de la composition du pigment désigné sous le nom de *chlorophylle*, bien que sur ce point, on le verra dans le cours de ce paragraphe et dans les suivants, il soit cependant possible de faire d'importantes réserves.

A. Partie du végétal.

Examinons d'abord la portion du végétal à l'aide de laquelle la solution chlorophyllée a été obtenue.

Il est établi que les feuilles sont le grand réservoir, en même temps que le lieu de plus abondante production de la chlorophylle. C'est aux feuilles que l'on emprunte généralement cette substance pour les divers essais auxquels on peut la soumettre. Ce sont des solutions de cette nature qui nous ont constamment servi dans le cours de ces recherches ; cependant la chlorophylle se forme et existe dans bien d'autres parties du végétal et y conserve ses propriétés optiques caractéristiques. C'est ainsi que nous avons examiné successivement des solutions préparées avec les tiges d'un grand nombre de plantes, avec les organes tégumentaires des fleurs, avec les fruits ou avec les graines. Les parties extérieures de l'enveloppe florale, le calice, offrent bien les mêmes propriétés spectrales que les feuilles, mais, au fur et à mesure que l'organe se colore et se transforme, les apparences perdent de leur netteté et finissent même par disparaître. On constate ce fait très-distinctement sur les sépales de *nénuphar*, lorsqu'on approche du centre de la fleur. Dans ce dernier cas, la raie noire caractéristique du rouge a disparu, et il ne reste plus que les

bandes de la région opposée, attestant ainsi la prédominance de la xanthophylle ou d'une substance analogue. Les fruits, et notamment les fruits verts, donnent également des résultats non équivoques. Les raies deviennent d'autant plus pâles que l'ovaire approche plus du terme de maturité ; elles se compliquent également par l'effet de l'acidité naturelle propre à beaucoup de ces organes.

Les bandes de la chlorophylle se retrouvent jusque dans les graines, ainsi que dans les produits huileux extraits de quelques-unes d'entre elles. Je ne reviendrai pas sur ce fait établi dans le chapitre précédent, et que j'ai constaté sur un grand nombre de graines. Je citerai en particulier les graines de colza, de moutarde, d'œillette, de lin. Il semble que cela tienne à un développement plus ou moins avancé de l'embryon ou à la coloration des cotylédons. Les amandes seules ne nous ont pas donné de bandes dans le rouge, mais nous ont offert, dans la partie opposée, les bandes caractéristiques de la xanthophylle.

B. *Age du végétal.*

Les éléments constitutants de la chlorophylle sont loin d'être les mêmes aux différentes périodes de la vie du végétal. Dans les bourgeons, les jeunes pousses, la matière jaune prédomine. Il en est de même des feuilles qui n'ont pas encore subi le con-

tact de l'air et de la lumière, celles du cœur de chou par exemple. Il est facile d'obtenir à leur aide une teinture alcoolique laissant apercevoir, selon son degré de concentration, soit les quatre premières bandes à leur place ordinaire, soit les bandes extrêmes ayant leur centre vers 90 et 110 degrés du micromètre. Celles-ci apparaissent difficilement conjointement avec les premières ; on parvient toutefois à les observer en choisissant convenablement le mode d'éclairage, ainsi que la nature du dissolvant.

Chez certaines plantes, les jeunes feuilles sont d'une couleur différente de celle qu'elles acquièrent après un complet développement ; les pousses de pivoine de jardin, par exemple, sont d'un beau rouge pourpre, tandis qu'un peu plus tard leur couleur est complètement verte. Chez certains noisetiers, certains hêtres, les feuilles adultes sont rouges, elles deviennent vertes en vieillissant. Chez d'autres végétaux, le contraire se présente : les feuilles, d'abord vertes, passent au rouge avec l'âge. Sans parler des modifications produites par l'action des acides, il me suffit de dire ici que le spectre de semblables dissolutions est bien différent de celui de la chlorophylle normale. Nous avons figuré (*Pl. B*, spectre n° 5) le spectre d'une teinture de feuilles de noisetier rouge. La raie spécifique du rouge est seule apparente ; toutes les autres ont disparu dans l'absorption complète des cou-

leurs, mais peuvent se montrer à l'aide de la dissolution dans l'huile de pétrole (§ V).

Nous ne dirons rien ici des feuilles vertes ayant acquis leur entier développement, puisque ce sont elles qui servent généralement dans nos différentes expériences ; mais, tout en conservant leur couleur propre, elles donnent une teinture dans laquelle, *au milieu du vert*, le spectre laisse apparaître une bande noire d'autant plus foncée que les feuilles touchent de plus près au terme de leur vie.

Les feuilles mortes ou jaunies sur pied donnent longtemps encore une raie dans le rouge. Cette persistance peut durer plusieurs années ; quelquefois même, si les feuilles ont une certaine épaisseur ou une texture coriacée (buis, lierre, conifères, feuilles de poirier), l'altération peut n'être que superficielle, et la dissolution alcoolique conserve sa couleur verte ainsi que la propriété d'offrir plusieurs bandes surnuméraires.

Dans les feuilles étiolées, la chlorophylle est détruite plus radicalement encore, et leurs teintures ont perdu toute propriété absorbante.

C. Saison, climat, température, exposition, sol.

La saison où la plante est récoltée apporte des modifications du même ordre que celles qui tiennent à l'âge ; nous ne nous y arrêterons donc pas.

Sur les plantes dont les feuilles présentent des

colorations variées et que la culture permet de modifier, on peut reconnaître aisément l'influence que le climat, la température, le sol, l'exposition, apportent dans les apparences spectrales. Des expériences multipliées ont été réalisées avec les diverses variétés de choux et de betteraves. Toutefois, je me hâte d'ajouter que, sous les divers aspects qu'elles présentent, les feuilles colorées des végétaux donnent toujours la raie spécifique accompagnée d'une ou de plusieurs autres raies surnuméraires.

D. *Nature du végétal.*

Le rang occupé par la plante dans la classification végétale n'a pas d'influence particulière sur la production du spectre. Les différences les plus saillantes résultent de l'altérabilité plus ou moins prompte de la matière verte du végétal, et sous ce rapport nous aurons à signaler des faits importants (§ VIII. *Action de la lumière*). Ajoutons encore que plusieurs lichens, dans la période active de leur végétation, présentent quelquefois les bandes surnuméraires de la chlorophylle altérée et nullement celles de la chlorophylle récente, quel que soit le soin apporté à la préparation de la dissolution. Le *bedeguar*, exeroissance chevelue du rosier produite par la piqûre d'un insecte du genre *cynips*, bien que de couleur verte, donne une teinture

dans laquelle se montrent les raies de la chlorophylle altérée.

Il y a des végétaux qui renferment certains sucres propres acides, alcalins ou colorés, qui peuvent modifier considérablement les apparences spectrales.

Si la plante est *neutre*, elle produit alors les phénomènes que l'on peut appeler *normaux*, sur lesquels je n'ai pas à revenir.

Si le végétal est *acide* (*Rumex acetosa*, *Oxalis stricta*), il donne naissance à des phénomènes particuliers qui seront mentionnés plus loin en détail (§ X. *Action des acides*).

Le végétal peut être *alcalin* (*Chenopodium vulvaria*)⁽¹⁾; on obtient, dans ce cas, des réactions spéciales dont nous traiterons en parlant de l'*action des alcalis* (§ XI).

Enfin, sans insister de nouveau sur les plantes renfermant des pigments colorés, nous ne pouvons pas cependant omettre de mentionner les magnifiques phénomènes dus à la teinture de feuilles d'*Hypericum perforatum*. Les feuilles de cette plante sont vertes, mais renferment, ainsi que les sépales du calice, une sorte de résine rouge qui communique sa couleur à la dissolution alcoolique. Celle-ci est verte avec les feuilles fraîches, d'un beau rouge et légèrement fluorescente avec les

(1) L'alcali organique, la propylamine, que contient cette plante, a été indiqué pour la première fois par M. Dessaigue, savant chimiste de Vendôme.

feuilles sèches. Examinée au prisme, elle donne une image traversée par plusieurs bandes qui varient selon que la liqueur est formée à l'aide de feuilles fraîches ou avec des feuilles sèches. Dans le premier cas ⁽¹⁾, nous voyons d'abord apparaître la raie rouge spécifique à sa place ordinaire, large et bien dessinée, puis une raie beaucoup plus pâle et plus étroite dans l'orangé, suivie de deux larges bandes, l'une de 35 à 40 degrés, l'autre de 50 à 56 degrés, estompées du côté de l'extrémité la plus réfrangible. L'extinction totale se manifeste vers 70 degrés (*Pl. B*, spectre n° 6). La teinture de feuilles sèches se caractérise par cinq bandes obscures dont la première ne varie pas de position, et les quatre autres se présentent successivement de 38 à 42 degrés, de 50 à 55 degrés, de 65 à 70 degrés, et enfin de 80 à 90 degrés. Ces bandes sont légèrement affaiblies sur le bord opposé au rouge; leur alternance est parfaitement régulière ⁽²⁾. L'absorption des couleurs est complète à partir de 100 degrés, plus ou moins cependant, selon l'épaisseur ou la concentration du liquide. Ce spectre, du reste, est fort beau,

(1) Selon le degré de l'alcool, on peut dissoudre tout d'abord plus ou moins de matière rouge et obtenir une liqueur de teintes bien différentes. Il peut se faire même qu'on ait une dissolution verte, comme avec la chlorophylle de toute autre plante.

(2) La liqueur, bien entendu, doit être au degré de dilution convenable.

les bandes en sont comme veloutées et les teintes très-brillantes. Il rappelle, par son éclat et son aspect, celui de certains gaz, et constitue en projection une fort belle expérience de cours (*Pl. B*, spectre n° 8).

Il est facile, dans ces diverses expériences, de faire la part de la matière colorante étrangère à la chlorophylle, et de démontrer que ces images résultent de la superposition de deux spectres tout à fait distincts que l'on peut observer séparément. Il suffit, en effet, d'agiter la dissolution alcoolique avec un volume égal d'huile de pétrole pour que, après quelques minutes de repos, on voie se former deux couches : l'une, verte, offre dans le rouge, l'orangé et le vert, trois bandes dont la position est bien connue et qui appartiennent à la chlorophylle ; l'autre, rouge, donnant un spectre correspondant à la résine de la plante et caractérisé par trois raies. La première tient à une petite quantité de chlorophylle et occupe toujours la même place dans le rouge ; mais les deux autres ont, dans le jaune et le vert, des positions bien différentes.

On obtient encore un spectre avec des caractères spéciaux en traitant la teinture fraîche d'*Hypericum* par quelques gouttes d'acide chlorhydrique (*Pl. B*, spectre n° 7). Ce phénomène sera étudié dans un paragraphe suivant.

Plusieurs autres plantes, telles que le *Chelidonium*

majus, le *Geranium Robertianum*, donnent également des phénomènes que l'on pourrait aisément suivre au spectroscope, et sur lesquels, malgré l'intérêt qu'ils présentent, je ne crois pas utile d'insister.

VII. — ALTÉRATIONS SPONTANÉES DES DISSOLUTIONS
DE CHLOROPHYLLE ET MODIFICATIONS QUI EN RÉ-
SULTENT DANS LE SPECTRE.

La chlorophylle d'une plante herbacée, desséchée rapidement à l'ombre, peut se maintenir longtemps dans un état tel que sa dissolution alcoolique, au moment où elle vient d'être faite, ne donne pas au spectroscope d'effet différent de celui d'une teinture de chlorophylle fraîche. Il n'en est plus de même d'une dissolution conservée dans un flacon rempli, bouché à l'émeri, et cela à l'abri de toute espèce de lumière. Cette liqueur éprouve une lente décomposition dont on peut suivre les progrès à l'aide de l'instrument. Une bande noire s'accuse dans le vert de 57 à 60 degrés environ ; d'abord faible, puis de plus en plus sombre et étalée (*Pl. A*, spectre n° 5).

Le liquide altéré étant observé sous diverses épaisseurs ou sous divers états de concentration, peut laisser voir cinq et quelquefois six bandes, dont l'intensité varie avec le degré d'altération et la nature du dissolvant, mais dont les positions sont invariables de 20 à 24 degrés, de 34 à 38 degrés, de 45 à 50 degrés, de 55 à 60 degrés, de 65

à 75 degrés, de 85 à 95 degrés; après quoi commence, vers 100 degrés, l'extinction du reste du spectre (*Pl. A*, spectre n° 6). Toutes ces bandes se détachent nettement sur le fond coloré avoisinant; cependant elles ne sont pas toujours visibles simultanément. Elles se reproduisent, du reste, avec les mêmes caractères dans d'autres circonstances (*Action des acides, de la lumière solaire*), et semblent constituer une propriété caractéristique de la chlorophylle altérée. Il est facile d'observer que ces raies sont différentes, quant au nombre, à la position, à l'intensité relative, de celles de la chlorophylle normale (*Pl. A*, spectre n° 3). On les obtient bien isolées et fort belles à l'aide de la liqueur résultant de l'agitation de la teinture altérée avec l'essence de pétrole.

Si la dissolution est suffisamment concentrée ou vue sous une épaisseur convenable, l'élargissement des bandes est tel qu'il y a disparition de toutes les couleurs, à l'exception du jaune et du rouge extrême (*Pl. A*, spectre n° 7).

Le pouvoir de résistance du spectre de la chlorophylle semble varier d'une plante à l'autre; ainsi telle dissolution alcoolique se maintiendra un certain laps de temps sans modification; telle autre, au contraire, sera décomposée à bref délai. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on abandonne dans les mêmes conditions deux teintures, l'une de feuilles de lierre, l'autre de feuilles de houx; cette

dernière donne très-promptement naissance aux bandes que nous venons d'indiquer, tandis que l'autre éprouve un changement infiniment moins rapide.

Cette altération spontanée dans l'obscurité s'opère plus lentement en hiver qu'en été.

Disons enfin que la chlorophylle extraite de jeunes feuilles offre moins de stabilité que celle qui provient de feuilles plus âgées, et que la nature du dissolvant a également une influence considérable sur la promptitude avec laquelle l'altération se poursuit. On peut comparer à cet effet trois dissolutions de chlorophylle, l'une dans l'alcool, l'autre dans le pétrole, et la troisième dans une huile fixe.

VIII. — MODIFICATIONS PRODUITES PAR LA LUMIÈRE
SUR LE SPECTRE DE LA CHLOROPHYLLE.

A. Action de la lumière blanche.

Les modifications qui se produisent à la longue dans la chlorophylle, et dont l'examen spectral atteste la marche et les progrès, peuvent se réaliser d'une façon bien plus rapide et bien autrement énergique sous l'influence de la lumière. Ces altérations se caractérisent toujours par des bandes dont la nature, la position, l'intensité sont les mêmes qu'à la suite d'une modification spontanée. Il suffit, pour les faire naître, d'exposer au soleil, pendant quelques minutes, une dissolution alcoolique de chlorophylle. La teinture vert foncé ne se laisse traverser d'abord que par le rouge extrême et le vert. Bientôt elle devient plus claire, vert-olive, puis jaune, et livre passage à des couleurs intermédiaires sur lesquelles se détachent les bandes indiquées antérieurement. Ces bandes elles-mêmes, à la suite d'une insolation prolongée, s'altèrent et finissent par disparaître, attestant ainsi la destruction complète de la chlorophylle.

Les dissolutions de chlorophylle dans les huiles fixes (huiles de belladone, de jusquiame des phar-

macies) offrent un pouvoir de résistance extrêmement prononcé, si bien que plusieurs mois d'exposition au soleil ne produisent sur elles qu'une altération insensible de couleur et de bandes spectrales (1). C'est là un fait considérable, qui permet de rendre compte d'un phénomène de physiologie végétale bien connu, de cette propriété que possède la matière verte de certaines plantes de persister longtemps dans l'arrière-saison, et cela à la faveur des matières grasses ou résineuses renfermées dans l'intérieur du tissu, ce dernier se trouvant ainsi soustrait à une combustion trop rapide.

L'altérabilité de la chlorophylle, sous la triple action combinée ou isolée du temps, de l'air et de la lumière, est bien différente aussi selon l'état de division dans lequel elle se trouve.

Des feuilles contusées et mises en suspension dans de l'eau perdent leur matière verte très-rapidement à l'air et à la lumière, tandis que des feuilles séchées en plein air, à l'ombre aussi bien qu'au soleil, peuvent conserver dans leur intérieur une portion de substance verte qui donne aux liqueurs alcooliques l'apparence d'une dissolution de chlorophylle fraîche. Telles sont surtout, avons-nous dit ailleurs, les feuilles très-parenchyma-

(1) Au bout de *six mois* d'exposition permanente aux ardeurs du soleil, les bandes se sont trouvées affaiblies d'intensité, mais non détruites. Celle du vert s'est rapprochée d'une manière assez notable du côté du jaune.

teuses, sur lesquelles il semble qu'une sorte de vernis superficiel garantisse les couches intérieures d'une altération plus profonde (lierre, buis, etc.). Cette préservation peut durer assez longtemps et persister sur des feuilles récoltées à l'arrière-saison, ou même sur celles qui, tombées des arbres, ont passé l'hiver à terre (pommier, poirier) et ont pris extérieurement une couleur toute différente. Leur teinture, d'un assez beau vert-olive, présente les caractères que nous avons indiqués plus haut comme étant ceux de la chlorophylle altérée, mais altérée incomplètement, ainsi que l'on peut s'en assurer par l'action ultérieure d'un acide.

Si les feuilles sont devenues entièrement jaunes, telles sont celles de platane, de marronnier d'Inde, qui jonchent nos promenades et nos places publiques à l'époque de l'arrière-saison, la dissolution, quoique plus modifiée encore sous le rapport de la teinte, offre malgré tout la bande noire caractéristique dans le rouge.

J'ai vérifié que du terreau, de la terre de bruyère donnaient avec l'alcool des liqueurs sur lesquelles cette bande apparaissait encore.

Ces divers résultats, rapprochés surtout de ceux qui ont été constatés par M. Vohl ⁽¹⁾ en 1865, prouvent que la chlorophylle serait infiniment

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCV, p. 220, et *Journal de Chimie et de Pharmacie*, 1865, p. 424.

moins altérable qu'on ne le pense généralement. D'après l'auteur précédent, une notable quantité de feuilles de marronnier d'Inde, mortes par suite d'une gelée subite, mais ayant conservé leur couleur verte, furent recueillies dans un vase, aspergées d'eau distillée et abandonnées à elles-mêmes à l'abri de la poussière. Au bout de dix ans, cette matière, qui ressemblait à de la tourbe, fut reprise par de l'alcool et donna lieu à un liquide d'un beau vert-émeraude. J'ai moi-même examiné des teintures faites avec des feuilles conservées en magasin depuis plus de trente ans, et toutes m'ont donné les raies caractéristiques de la chlorophylle modifiée.

B. — *Action des rayons de diverses couleurs.*

Après avoir reconnu les altérations que l'influence directe des rayons solaires produit sur le spectre de la chlorophylle, j'ai cherché à préciser les conditions du problème en analysant l'action exercée par chacune des principales régions du spectre isolément.

On pourrait employer une caisse en bois divisée en plusieurs compartiments, fermés chacun, d'un côté, par un verre coloré; mais les verres que l'on rencontre dans le commerce ont rarement une couleur homogène, ils se laissent traverser par des

rayons étrangers à leur teinte, et cela en plus ou moins grande quantité. Aussi ai-je préféré me servir d'une disposition expérimentale analogue à celle dont fit usage M. J. Sachs, dans ses recherches relatives aux altérations physiologiques produites par la lumière sur les diverses parties des végétaux.

On prépare plusieurs petits appareils composés chacun de deux flacons concentriques, fermés l'un et l'autre avec un bouchon de liège, dans lequel passe un mince fil de fer, de telle sorte qu'en débouchant le premier flacon on puisse en sortir par cela même le second. Ce dernier contient la dissolution de chlorophylle qu'il s'agit de soumettre à l'action de la lumière. Dans chaque appareil, l'intervalle des deux vases renferme des liquides différents donnant des rayons d'une couleur déterminée. Ainsi, dans l'un se trouve une teinture de fuchsine n'ouvrant passage qu'aux rayons rouges; dans un autre, du sulfate de cuivre ammoniacal ne se laissant traverser que par les rayons de l'extrémité opposée; dans un troisième, une solution jaune de safran, de curcuma ou de chromate de potasse donnant accès aux rayons moyens; un quatrième est rempli d'une dissolution d'alun ayant pour but d'arrêter les rayons calorifiques; un dernier, enfin, laissé vide, est destiné à opérer à blanc, c'est-à-dire sous l'influence directe des rayons solaires.

Tous ces appareils ont été maintenus au soleil pendant le même temps, et, à divers intervalles,

on en retirait le flacon intérieur de chlorophylle pour examiner la marche de l'altération du spectre. La plus grande énergie paraît résider dans les rayons les plus éclairants; ainsi, dans le jaune, les modifications spectrales se produisent tout aussi rapidement que dans la lumière blanche; elles sont un peu plus lentes dans le rouge, plus retardées encore dans le bleu.

J'ai pu constater, en outre, un phénomène extrêmement curieux, c'est que les rayons qui ont déjà traversé une couche de chlorophylle n'ont plus d'effet sur les couleurs suivantes tant que la première n'est pas décolorée. On réalise facilement l'expérience, soit à l'aide d'une cuve à parois de glaces et à plusieurs compartiments remplis de teinture de chlorophylle, qu'un même rayon solaire traverse successivement, soit en employant, comme tout à l'heure, un double flacon et remplissant l'intervalle par une solution de chlorophylle. Aussi longtemps que celle-ci n'est pas entièrement décolorée, la solution, dans le petit vase intérieur, ne subit qu'une légère modification; mais aussitôt que la première couche est atteinte, la lumière commence à agir sur la seconde.

On peut prolonger cette dernière expérience durant plusieurs heures en employant, comme couche préservatrice, une solution huileuse de chlorophylle qui conserve intacte sa coloration pendant un laps de temps très-considérable.

IX.—ALTÉRATION DU SPECTRE DE LA CHLOROPHYLLE
SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR.

La chaleur modifie facilement la chlorophylle, mais n'en opère pas aussi aisément la destruction, du moins à des températures inférieures à 100 degrés. Des feuilles séchées à l'étuve ou cuites à l'eau bouillante donnent, en les reprenant par l'alcool, une teinture dont le spectre rappelle tout à fait celui de la chlorophylle altérée par le temps, l'air ou la lumière. Cette teinture, évaporée au bain-marie et reprise par l'alcool, donne une solution jouissant des mêmes propriétés optiques que la première. Si la température dépasse 100 degrés, la chlorophylle subit des modifications qui varient avec son état de siccité ou suivant la nature de son dissolvant. On peut agir dans des tubes bouchés, chauffés graduellement à l'aide d'un bain d'huile ou d'acide stéarique fondu.

De la chlorophylle desséchée se désorganise complètement dans le voisinage de 200 degrés, tandis que, humide ou en dissolution dans des huiles essentielles, elle ne subit à cette même température qu'une action lente, graduelle, rappelant celle que produisent l'air, la lumière et les acides.

Les dissolutions de chlorophylle dans les corps gras sont bien plus rebelles aux effets de la chaleur et peuvent, pendant plusieurs heures, résister à une température de 225 à 250 degrés, ainsi qu'il est facile d'en faire l'expérience à l'aide d'huile de belladone ou de jusquiame.

Ces expériences, je l'avoue, sont encore incomplètes; elles seront continuées et formeront l'objet d'un travail dans lequel on analysera en même temps l'influence que l'électricité exerce sur les apparences spectrales de la chlorophylle.

X. — MODIFICATIONS DU SPECTRE DE LA CHLOROPHYLLE SOUS L'INFLUENCE DES ACIDES. — RAIES ACCIDENTELLES TEMPORAIRES. — RAIES ACCIDENTELLES PERMANENTES.

L'action des acides sur les dissolutions alcooliques de chlorophylle varie avec la nature, la quantité du réactif employé, ainsi qu'avec l'état de formation et de destruction plus ou moins avancé de la chlorophylle. Ces sortes de réactions nous offrent des résultats entièrement nouveaux, fort curieux et tout à fait positifs, sur lesquels je suis bien aise d'appeler l'attention des physiologistes et des chimistes.

Nature de l'acide. — Bien que les divers acides examinés (acides acétique, oxalique, sulfurique, chlorhydrique) doivent nous conduire, en dernière analyse, à des résultats du même ordre, toutefois chacun d'eux n'opère pas avec la même rapidité ni avec une égale énergie. Il y a donc lieu de bien préciser la nature de l'acide dont on fait usage. Toutes mes expériences ont été réalisées (sauf indication du contraire) avec l'acide chlorhydrique de concentration moyenne et introduit par gouttes dans la dissolution. Selon la quantité employée de

cet acide, on obtient des réactions différentes, étudiées par M. Filhol et par M. Frémy, auxquelles correspondent des apparences spectrales très-distinctes.

État de la chlorophylle. — La chlorophylle peut être empruntée à des feuilles de formation récente ou à des feuilles sur lesquelles la végétation est complètement arrêtée depuis un temps plus ou moins long. Les acides y font naître un certain nombre de raies *surnuméraires* que j'appelle *accidentelles* et dont l'analyse exacte paraît avoir échappé jusqu'ici à tous les observateurs.

Dans un cas, ces raies *accidentelles* sont *temporaires*, dans d'autres, elles sont *permanentes*. Ces dernières peuvent parfois se confondre avec celles que le temps, l'air ou la lumière engendrent sur les dissolutions ordinaires de chlorophylle.

A. Raies accidentelles temporaires.

Les expériences réussissent parfaitement avec les feuilles dans lesquelles les éléments de la chlorophylle ne sont pas encore arrivés à un état complet de stabilité (ortie, lilas, vigne, marronnier d'Inde, lierre, betterave, etc.). Je vais essayer de résumer les particularités les plus essentielles de mes observations, en prenant pour type la solution alcoolique de feuilles jeunes et fraîches d'ortie.

Ces feuilles sont contusées rapidement dans un mortier et arrosées avec de l'alcool ordinaire du commerce à 36 degrés. On exprime avec les doigts et l'on filtre. La teinture verte qui en résulte donne les quatre bandes dégradées, du rouge au vert, de la chlorophylle fraîche. La bande noire spécifique apparaît de 20 à 24 degrés. Cela étant, on ajoute avec une baguette une goutte d'acide chlorhydrique; aussitôt la bande noire du rouge se transporte latéralement vers 15 degrés, en même temps que la limite du rouge se recule dans la même proportion. La liqueur jaunit et se trouble légèrement. Cette bande fortement élargie est, en réalité, composée de deux raies distinctes qu'on parvient à séparer, soit en étendant légèrement la liqueur avec de l'alcool, soit, et plus sûrement, en diminuant l'épaisseur de la dissolution. L'une de ces bandes apparaît à la place ordinaire de 20 à 22 degrés, c'est la raie spécifique; la seconde, *accidentelle* (double elle-même quelquefois), se montre, vers 15 degrés, précédée et suivie d'une teinte rouge très-franche (*Pl. B*, spectre n° 4) (1). Dans le reste

(1) Pour apercevoir nettement cette bande, je ne saurais trop recommander une scrupuleuse vigilance dans l'observation (attendu que le phénomène ne dure parfois que dix à quinze minutes). Il faut aussi remplir plusieurs autres conditions indiquées au commencement de ce Mémoire et dépendant de la disposition de l'appareil, du choix de la source de lumière, du réglage du micromètre, etc. La grandeur de la fente du spectroscope doit être soigneusement observée, attendu que selon

du spectre les couleurs sont légèrement assombries; ce n'est que plus tard (l'intervalle de temps varie d'une demi-heure à un jour) que se dessinent à leur place ordinaire les bandes surnuméraires de la chlorophylle altérée, en même temps que la bande accidentelle du rouge extrême s'éteint graduellement dans l'ombre qui limite le spectre de ce côté.

L'addition de l'alcool doit être faite avec réserve; car il pourrait arriver qu'en étendant la liqueur, loin de séparer la bande accidentelle, on l'empêchât de se montrer, et cela en détruisant le composé éphémère auquel elle doit son origine.

La génération de cette bande accidentelle offre de nombreuses variétés : ainsi il pourrait se faire que la bande primitive du rouge n'éprouvât de modifications ni dans sa position, ni dans son étendue, mais que l'on vît la limite du rouge se reculer et de là surgir en même temps une raie sombre très-fine, suivie bientôt d'une seconde, lesquelles finissent par se réunir en une seule bande épaisse, foncée, qui acquiert la même largeur et la même teinte que la première, mais qui ne tarde pas non plus à disparaître dans l'extrémité obscure de l'image spectrale.

Comme détail important, j'ajouterai que, si les

son diamètre, ici surtout, on peut non-seulement masquer plus ou moins les teintes, mais encore provoquer un déplacement notable et même la disparition des bandes qu'il s'agit d'observer.

feuilles exprimées une première fois sont reprises par l'alcool, on obtient une nouvelle teinture douée d'une moins grande sensibilité que la première. Cette impressionnabilité de la dissolution diminue également après quelques jours de préparation. Les feuilles anciennes mais non altérées se prêtent moins bien que les jeunes aux phénomènes qui viennent d'être indiqués. J'ajouterai que ces bandes accidentelles et les bandes surnuméraires de l'orangé, du jaune et du vert, paraissent antagonistes, c'est-à-dire que toutes les fois que les premières se montrent d'une manière immédiate, les secondes sont à peine visibles ; tandis que si celles-ci apparaissent spontanément, on peut affirmer que celles-là ne se produiront pas.

Lorsqu'on filtre la dissolution au moment où les deux bandes sont vues nettement dans le rouge, il y a disparition de la raie accidentelle dans la liqueur limpide qui ne donne plus que la bande spécifique ainsi que les bandes surnuméraires de la portion la plus réfrangible du spectre.

Si, par le repos, la dissolution s'éclaircit, il y a même disparition de la bande accidentelle, et on la fait momentanément réapparaître par l'agitation.

Ces phénomènes, dont je poursuis en ce moment l'étude, paraissent tenir à la nature même des éléments de la chlorophylle, laquelle, à l'état frais, contiendrait une substance brune, plus impressionnable sous l'influence des acides que ne le sont les

principes bleu et jaune, et qui disparaîtrait ou s'altérerait avec l'âge de la plante.

Les résultats précédents sont obtenus (et cela naturellement à cause de l'acidité de la plante) avec les feuilles d'oseille; mais, ce qui est plus curieux encore, c'est qu'ici la raie accidentelle, après avoir atteint la même intensité que la bande spécifique, se fonce de plus en plus en même temps que celle-ci s'affaiblit; si bien qu'au bout d'une heure cette dernière a quelquefois complètement disparu et qu'il ne reste plus qu'une seule bande d'absorption de 2 ou 3 degrés de largeur, ayant son centre vers 15 degrés. Afin de se rendre compte de tous les détails du phénomène, il est souvent nécessaire, vu la faible coloration de la liqueur, de faire usage d'une cuve de 8 à 10 centimètres d'épaisseur.

B. *Raies accidentelles permanentes.*

Supposons maintenant qu'au lieu d'employer une solution alcoolique de chlorophylle fraîche et récemment formée, on fasse usage d'une teinture préparée avec des feuilles encore vertes, lavées préalablement avec un peu d'alcool, ou avec des feuilles séchées rapidement à l'ombre et qui ont conservé leur couleur; on obtient alors, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, une réaction qui se distingue de celle qui vient d'être signalée en

ce que les bandes deviennent permanentes et occupent des positions fixes et invariables.

a) Et d'abord employons peu d'acide, agitions la teinture de chlorophylle avec le bout d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, et cela pendant que l'on a les yeux fixés sur le spectre. On est témoin alors d'une sorte de changement à vue : une bande sombre s'accroît dans le vert (*Pl. A*, spectre n° 5), à peu près à la place où se dessinait celle de la chlorophylle normale. Puis de nouvelles bandes se forment, de vives couleurs les séparent, mais ne tardent pas à s'éclipser, par suite du trouble survenu dans la liqueur, dont la teinte devient olive (*FN.HOL*). Ce magnifique spectacle réapparaît après filtration, cela plus nettement et d'une manière permanente (*Pl. A*, spectre n° 6).

Voici quelle est la nature et la position de ces bandes : une première se montre de 17 à 27 degrés, au milieu du rouge ; une deuxième, dans l'orangé, de 32 à 38 degrés, suivie d'une nuance jaune éclatante ; une troisième, assez pâle, de 45 à 48 degrés, atteint le commencement du vert ; une quatrième envahit la partie moyenne du vert de 56 à 59 degrés ; puis, vers 70 degrés, l'absorption des couleurs est complète.

Sous une épaisseur suffisante, toutes les couleurs peuvent être masquées, à l'exception du jaune et du rouge extrême (*Pl. A*, spectre n° 7).

En étendant la dissolution ou bien en diminuant

son épaisseur et augmentant l'intensité lumineuse de la source, de nouvelles bandes se manifestent : l'une à l'extrémité du vert, de 68 à 75 degrés, généralement assez visible; une autre, couvrant le milieu du bleu, vers 80 à 85 degrés, et enfin une dernière, très-pâle, voilant l'indigo, dans le voisinage de 120 degrés, et suivie d'une extinction totale. Il n'est pas rare, dans ce cas, de voir disparaître la bande qui couvrait la première partie du vert.

Toutes ces bandes ont la plus grande analogie avec celles que présente la teinture de chlorophylle altérée spontanément ou préparée à l'aide de feuilles sèches légèrement brunies. On les aperçoit très-distinctement, à l'aide de la solution dans l'huile minérale obtenue par l'agitation de celle-ci avec la teinture alcoolique.

b) Si, au lieu de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on verse un filet d'acide acétique dans la solution de chlorophylle, ces franges sont encore les mêmes, mais elles sont plus lentes à se produire; la transformation suit les mêmes phases que sous l'action de l'air ou de la lumière, et la réaction n'est complète qu'au bout de quelques heures.

c) Supposons actuellement que l'on verse tout de suite de l'acide chlorhydrique en excès dans la teinture de chlorophylle; la liqueur ne se trouble pas, ou du moins le précipité formé se redissout aussitôt; puis la teinte devient d'un beau bleu

verdâtre (Frémy) et correspond à un spectre différent que signalent quatre raies distinctes (*Pl. A*, spectre n° 8) : l'une de 20 à 26 degrés, très-noire et toujours à contours nets; puis trois autres, égales et assez foncées, quoique moins que la première, se montrent de 35 à 38 degrés, de 45 à 48 degrés, de 58 à 62 degrés. Les bandes extrêmes semblent faire défaut. Le bleu apparaît avec un vif éclat et l'extinction de l'extrémité varie suivant l'épaisseur.

Dans la liqueur bleue signalée par M. Frémy et obtenue à l'aide d'un mélange éthéro-chlorhydrique, la chlorophylle cesse d'exister, ou tout au moins sa transformation est tellement profonde que les bandes ont en grande partie disparu.

C. Mélange des raies précédentes à celles de produits colorés autres que la chlorophylle.

La matière colorante qui accompagne la chlorophylle dans certaines plantes (*betteraves rouges, choux rouges, Hypericum perforatum*) n'apporte aucun obstacle à l'apparition de la bande *accidentelle temporaire*, dans les conditions énoncées plus haut (A); mais elle peut masquer plus ou moins quelques-unes de ces raies *accidentelles permanentes* indiquées tout à l'heure (B). Quant à la bande spécifique du rouge, elle apparaît toujours à sa place

habituelle et avec les caractères qui lui sont propres.

Considérons, par exemple, la dissolution alcoolique des variétés à feuille rouge, de betterave, de chou ou de noisetier. Sous un état convenable de concentration, nous ne verrons que le rouge extrême; en étendant avec l'alcool, la bande spécifique se dessine, puis bientôt une autre au milieu de l'orangé. Cette dernière couleur est très-vive, sans toutefois dépasser le jaune, qui reste complètement éteint, ainsi que le reste du spectre. Une seconde addition de liquide laisse apparaître du vert précédé d'une bande souvent très-large, envahissant le jaune. Enfin, si l'on continue l'addition d'alcool, une nouvelle bande surgit au milieu du bleu, en même temps que disparaissent les raies du vert et de l'orangé. Pendant ces diverses manipulations, la raie spécifique demeure visible avec des largeurs qui dépendent du degré de concentration. Si dans ces liqueurs successives on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, elles prennent alors une teinte rouge nettement accentuée, et toute la partie moyenne du spectre, plus ou moins absorbée, ne laisse apercevoir qu'un peu de bleu extrême et de violet.

L'action de l'acide chlorhydrique sur la teinture de feuilles fraîches d'*Hypericum* est conforme aux règles précédemment établies. Seulement, comme nous avons ici une image qui n'est que la résul-

tante de celle de la chlorophylle et de celle de la matière résineuse rouge, il advient quelquefois que la bande centrale se subdivise en plusieurs raies appartenant à l'un ou à l'autre des spectres superposés (*Pl. B*, spectre n° 7).

Des faits consignés dans ce paragraphe résulte donc nettement que l'âge et la nature de la plante, la saison où elle est récoltée, peuvent modifier les apparences spectrales résultant de l'action des acides sur la chlorophylle au point de mettre ainsi en évidence des phénomènes moléculaires dont, par tout autre moyen, il serait impossible d'acquérir la moindre notion.

XI. — MODIFICATION DES RAIES DE LA CHLOROPHYLLE
SOUS L'INFLUENCE DES ALCALIS.

L'action que les alcalis exercent sur la chlorophylle, étudiée par M. Frémy dans ses importantes recherches sur la composition chimique de la matière verte des plantes, peut se caractériser facilement au spectroscope, à l'aide de certaines particularités aussi curieuses qu'imprévues, qui n'ont point été indiquées jusqu'ici.

A. *Action de la chaleur*

Si l'on traite une dissolution alcoolique de chlorophylle par quelques gouttes d'une solution de potasse caustique ou par l'ammoniaque, il ne se manifeste, en apparence, aucun changement bien profond. La couleur de la dissolution reste la même, et les quatre bandes de la première région du spectre ne semblent nullement altérées ; mais en opérant à chaud, avec la potasse surtout, les choses se passent différemment, et le résultat est tellement précis qu'il constitue un des caractères fondamentaux du spectre de la chlorophylle.

En supposant toujours l'appareil réglé comme je l'ai dit au début de ce travail, la bande noire spécifique du rouge se dédouble en deux raies fixes de position, mais dont la largeur et l'intensité dépendent d'une action plus ou moins prolongée. Les autres raies propres à la chlorophylle ont en même temps disparu complètement; le jaune toutefois est en grande partie absorbé.

On peut arriver au résultat, soit en faisant bouillir une dissolution alcoolique de chlorophylle avec un petit fragment de potasse, soit, et mieux encore, en traitant directement la matière verte des feuilles (mousse, lierre, mercuriale, chou, jusquiame, belladone, pariétaire, etc.) par de l'eau en ébullition contenant $\frac{1}{100}$ de potasse. L'eau, qui dans les conditions ordinaires ne retient que quelques millièmes de son poids de chlorophylle, ainsi que je m'en suis assuré à diverses reprises, en dissout ici une plus grande quantité et prend une teinte olive foncée. Le spectre de la dissolution offre le dédoublement de la raie noire propre au rouge; une portion apparaît de 19 à 22 degrés; une seconde se montre de 26 à 29 degrés, se détachant l'une et l'autre sur la teinte rouge vif qui les précède, les sépare et les suit.

Selon le degré de concentration de cette eau mère, on peut obtenir les apparences reproduites sur notre Pl. B, spectres n^{os} 1, 2 et 3. Placée dans l'obscurité, elle conserve très-longtemps ses propriétés, et, en

l'évaporant à siccité au bain-marie, elle donne un résidu qui, repris par l'alcool, offre identiquement la même bande dédoublée.

En traitant par l'alcool les feuilles qui surnagent la dissolution précédente, on reconnaît sur la teinture verte ainsi obtenue un dédoublement identique, sinon plus net, de la même raie (*Pl. B*, spectre n° 3). Mais ce qu'il y a de plus remarquable, c'est l'impressionnabilité de la liqueur sous l'influence de divers réactifs.

Ainsi, vient-on à verser dans le liquide quelques gouttes d'acide acétique concentré, immédiatement la double raie s'évanouit, les deux bandes noires se rejoignent en se resserrant de 21 à 28 degrés environ. Si l'on fait suivre cette addition d'acide acétique de celle d'un peu d'ammoniaque, aussitôt les deux bandes réapparaissent comme précédemment; une nouvelle quantité d'acide acétique les ferait se rejoindre, puis elles se reformeraient à l'aide de l'ammoniaque, et ainsi cinq à six fois de suite, jusqu'à ce que la teinte de plus en plus pâle des bandes mette obstacle à leur manifestation. Enfin si, après la première ou la seconde saturation par l'ammoniaque, on abandonne pendant quelques heures le liquide à lui-même, on voit surgir une troisième bande vers 18 degrés. Ces trois bandes, séparées par un intervalle rouge de 1 ou 2 degrés du micromètre, ont ordinairement la même intensité; cependant il m'est arrivé parfois de constater

sur l'une d'elles quelque différence, sans trop pouvoir assigner la cause de cette anomalie.

Si l'on remplace l'acide acétique par l'acide chlorhydrique, il peut se faire que l'une des trois raies vienne à manquer tout à fait; elle est remplacée alors par une autre bande située dans une région différente du spectre, et, à cet égard, l'instabilité de cette raie est telle qu'il m'est difficile de donner une conclusion générale, tant pour l'apparence que pour la production du phénomène.

Au contraire, la production de deux raies par la potasse réussit toujours à merveille non-seulement sur la chlorophylle fraîche, mais encore sur celle qui a subi l'action du temps, de l'air ou des acides, ou qui se trouverait accidentellement mélangée à divers produits. Si j'ajoute que ni les raies du sang, ni les raies de la bile, ni celles d'aucun liquide organique ne présentent des propriétés analogues, j'aurai suffisamment démontré l'importance du caractère dont il s'agit ici.

B. *Action de la lumière.*

Le dédoublement de la raie spécifique, si facile à obtenir par la potasse favorisée d'une douce chaleur, se réalise non moins sûrement sous l'influence des alcalis aidés de la lumière, principalement de la lumière verte tamisée par une dissolution hui-

leuse de chlorophylle (*voir* § VIII). Ainsi, quelques gouttes d'ammoniaque, ajoutées à une solution alcoolique de vert de feuilles, provoquent le dédoublement de cette bande au bout de très-peu de temps. Dans l'obscurité, le même dédoublement se produit à la longue, notamment sur les feuilles jeunes; la lumière bleue la développe bien mieux que les rayons rouges.

C'est à cette influence combinée des alcalis et de la lumière qu'il faut attribuer le développement de la double bande offerte par certaines dissolutions alcooliques d'olives. Si l'on réfléchit, en effet, que les olives que nous mangeons sur nos tables n'ont point atteint, au moment où on les récolte, leur dernier degré de maturité, qu'elles possèdent alors une saveur amère et désagréable que l'on corrige en les faisant macérer dans une saumure avec différentes plantes aromatiques, et aussi après les avoir laissées pendant quelque temps dans une eau alcaline (ordinairement une lessive de cendres), nous aurons l'explication naturelle de ce fait. Au contraire, l'huile extraite des fruits parvenus à leur terme de maturité devra présenter la raie du rouge dans son état normal, simple et non dédoublé, quelle que soit d'ailleurs l'épaisseur de la couche traversée par les rayons lumineux; ce que l'expérience confirme.

Cette double bande, due à l'action des alcalis, se maintient assez bien à l'obscurité pendant plu-

sieurs mois, mais résiste peu à l'action d'une lumière intense; aussi ne tarde-t-elle pas à disparaître des dissolutions où une action préalable l'avait développée. C'est là un fait intéressant à noter, qui explique de nombreuses anomalies dans la production du phénomène dont il s'agit, sans toutefois rien lui enlever de sa constance et de sa généralité. Il explique, par exemple, comment, dans une même barrique d'olives destinées à la table, se rencontrent des fruits offrant la propriété en question et d'autres qui n'en manifestent pas trace.

Un autre fait non moins curieux et qui, d'après ce qui précède, s'interprète avec la même facilité, nous est fourni par la teinture des feuilles du *Che-nopodium vulvaria*. Cette plante contient un alcali organique, la propylamine; aussi sa teinture, après quelques jours de préparation, ou chauffée dans un tube bouché, laisse-t-elle généralement apparaître le dédoublement de la raie spécifique (1).

(1) Toutefois le phénomène varie dans ses apparences selon l'époque où la plante est recueillie.

XII. -- BANDES SURNUMÉRAIRES PRODUITES DANS
LES DISSOLUTIONS DE CHLOROPHYLLE SOUS L'IN-
FLUENCE D'AGENTS SULFURÉS.

La nature du dissolvant exerce, avons-nous dit, une influence considérable sur les apparences spectrales de la chlorophylle. Déjà j'ai signalé le peu d'altérabilité de cette matière dissoute dans les huiles fixes : ainsi plusieurs huiles médicinales des pharmacies ont été maintenues à l'air et en pleine exposition du midi pendant huit à dix mois sans que leur teinte ait changé; les bandes, dans le vert, se sont légèrement déplacées en pâlisant.

Dans la benzine, l'altérabilité de la chlorophylle est assez prompte sous l'influence du soleil, mais infiniment moins que dans l'alcool. Toutefois, si à ce dernier on ajoute un peu de potasse, la couleur verte persiste plus longtemps, en même temps que la bande du rouge finit, à la longue, par *se dédoubler*, comme elle le fait immédiatement sous l'influence de la chaleur.

Le même dédoublement s'opère à l'aide de l'action prolongée du sulfhydrate d'ammoniaque; cependant la seconde bande n'apparaît pas toujours à la même place : quelquefois elle se présente dans la partie

du rouge la moins réfrangible. Les circonstances qui produisent ces modifications sont assez difficiles à préciser. Malgré cela, je suis parvenu à me rendre maître de la réaction d'une manière très-nette dans certaines conditions déterminées, soit à l'aide d'une chlorophylle quelconque dissoute dans le sulfure de carbone, soit avec une solution alcoolique de chlorophylle de certaines crucifères, de chou, par exemple, additionnée d'un peu d'ammoniaque. Il faut un assez long séjour à l'obscurité pour que l'effet se produise.

Toutes les bandes *surnuméraires*, signalées précédemment dans la chlorophylle, ont été observées dans la partie du spectre plus réfrangible que le rouge. Il n'y a d'exception que pour les bandes que je nomme *accidentelles*, et qui prennent naissance dans le rouge naissant avec la chlorophylle récente dissoute dans l'alcool et traitée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Or, c'est précisément vers cette même région qu'apparaît la seconde bande dans la dissolution sulfocarbonique de chlorophylle ou dans la solution ammoniacale de feuilles de crucifères. Cette bande est très-fine, quelquefois assez pâle, et exige une bonne disposition d'appareils pour être observée. La bande *spécifique* du rouge reste à sa place et parfaitement intacte, tandis qu'à côté, et dans la région rouge obscure, apparaît la bande surnuméraire en question.

Les rayons lumineux rouges et verts permettent à cette raie de se développer plus facilement ; mais, dans tous les cas, il faut plusieurs semaines pour la voir apparaître.

Je crois devoir insister sur cette particularité fort remarquable, en égard aux applications dont la recherche de la chlorophylle peut être l'objet dans les matières excrémentitielles, ainsi que nous le verrons tout à l'heure, lesquelles renferment souvent des éléments sulfurés susceptibles de donner naturellement naissance aux apparences que je viens d'indiquer. Une fois prévenu du fait, il est toujours facile d'en tenir compte et de distinguer les bandes *surnuméraires* de la chlorophylle des bandes fixes de la bile, les seules avec lesquelles, au premier abord, on pourrait les confondre.

XIII. — RECHERCHES DE LA CHLOROPHYLLE DANS
DES PRODUITS COLORÉS DIVERS. — APPLICATIONS.

De toutes les raies de la chlorophylle, celle qui ne fait jamais défaut et qui constitue un caractère distinctif de la substance pure ou altérée est, je l'ai déjà dit, la bande noire située dans la partie moyenne du rouge, c'est-à-dire entre les raies B et C de Fraunhofer ou, si l'on veut, entre les numéros 20 et 24 du micromètre, réglé comme il a été indiqué. La persistance de cette raie est telle, que l'on peut arriver à reconnaître la présence de la chlorophylle dans une dissolution qui n'en contient que des quantités infinitésimales. D'un autre côté, le mélange d'une matière de couleur différente ne met nullement obstacle à l'apparition de la raie noire spécifique de la chlorophylle, à la seule condition que cette dernière ne sera pas précipitée de la dissolution. C'est ainsi que les teintures de feuilles de plantes colorées, les teintures jaunes de safran ou de curcuma, qu'une solution rouge de fuchsine, que celle de tournesol, additionnées d'une certaine quantité de chlorophylle alcoolisée, laissent apparaître immédiatement, au milieu du rouge, le trait noir caractéristique de cette cou-

leur. Un mélange de deux dissolutions étendues, l'une de sang ou de bile, l'autre de chlorophylle, permet encore d'apercevoir sans s'y méprendre les raies spécifiques de chacune de ces différentes substances.

Le mélange d'un sel métallique coloré avec la chlorophylle laisse encore apercevoir pendant quelques instants la raie de cette dernière; mais la liqueur ne tarde pas à se troubler, par suite de la précipitation de la chlorophylle, et, après filtration, le liquide ne donne plus de bandes.

La chlorophylle, si facile à modifier au point de vue organique, quand on envisage les fonctions qu'elle est appelée à remplir dans le règne végétal, joint, au contraire, d'une fixité remarquable, si l'on considère seulement les propriétés spectroscopiques.

Sans doute, les agents d'oxydation, tels que l'ozone, l'eau oxygénée, le chlore, la détruisent immédiatement et sans retour. Les acides, au contraire, faibles ou concentrés, l'iode, le travail digestif, laissent aux bandes d'absorption une persistance et une netteté sur lesquelles je ne saurais trop insister.

Tous ces résultats, je les signale avec soin, vu l'importance qu'ils peuvent avoir dans certaines questions médico-légales. Comme ici l'attention doit se porter principalement sur les raies des cou-

leurs les plus lumineuses, l'éclairage à l'aide d'un bec ordinaire de Bunsen est bien suffisant, et je puis dire qu'il m'a toujours parfaitement réussi. Quant aux bandes de l'indigo et du violet, elles sont, dans le cas qui nous occupe, d'une constatation délicate, parfois même irrégulières; de plus, elles exigent des appareils spéciaux qui ne se trouvent pas toujours à portée dans les laboratoires: aussi ne me semble-t-il pas utile de revenir sur le parti très-imparfait, et par suite fort secondaire, que l'expert pourrait en tirer.

A la *sensibilité* et à la *sûreté* des caractères fournis par la bande spécifique, se joint encore ce que j'appelle la *généralité*. Ainsi, j'ai pu retrouver aisément la chlorophylle dans les résidus de la digestion et m'assurer qu'elle n'avait éprouvé ainsi d'autre altération que celle que le temps ou les acides lui font ordinairement subir.

En traitant les excréments humains ou ceux de divers animaux par l'alcool, on obtient une liqueur qui absorbe d'une manière assez complète les couleurs les plus réfrangibles du spectre, en même temps que, dans le rouge moyen et l'orangé, apparaissent deux des raies spécifiques de la chlorophylle. La région verte est souvent altérée par une bande noire qui semble dépendre du spectre de la bile, toujours plus ou moins mêlée aux fèces. L'intensité et la largeur de cette dernière bande peuvent être modifiées suivant certaines circonstances

physiologiques et pathologiques essentiellement variables et que l'on peut prévoir.

On réussit toujours fort bien ces diverses expériences en commençant par évaporer les matières fécales au bain-marie jusqu'à siccité; on en fait ensuite une poudre qui, reprise par l'alcool, fournit une teinture légèrement colorée en brun, et qui, soumise au spectroscope, donne, indépendamment de la raie spécifique, plusieurs raies surnuméraires de la chlorophylle. S'il pouvait régner quelques doutes sur la nature de ces raies, le traitement par la potasse, tel que nous l'avons indiqué plus haut, suffirait pour le faire cesser, la raie spécifique se dédoublant aussitôt.

C'est ainsi que j'ai pu m'assurer de la présence de la chlorophylle dans les résidus de la digestion, non-seulement chez l'homme, mais chez tous les animaux herbivores et même omnivores, soumis à une alimentation mélangée.

Les animaux dont j'ai examiné les produits sont : le cheval, la vache, le mouton, la chèvre, le lion, le chien, le chat, le lapin, la cantharide, le hanneton, diverses chenilles, le limaçon : tous ont permis d'obtenir non-seulement la raie spécifique, mais plusieurs raies surnuméraires propres à la chlorophylle. Je me hâte toutefois d'ajouter que, chez les herbivores, le phénomène s'est manifesté avec une netteté infiniment plus grande que chez les omnivores. Avec tous il a été facile de faire varier

les apparences en modifiant le régime alimentaire ; ainsi, en nourrissant un chien et un chat exclusivement de viande pendant plusieurs jours, on arrive à diminuer l'intensité de la raie spécifique et même à la faire disparaître complètement. Des poulets élevés en liberté dans un jardin, et d'autres nourris en endroit clos avec du son ou du grain, m'ont présenté des différences analogues. Chez les herbivores et chez le lapin en particulier, cette disparition n'a jamais lieu complètement. Ayant soumis pendant plusieurs jours des lapins à un régime alimentaire dépourvu de chlorophylle (pommes de terre, carottes, etc.), j'ai toujours retrouvé la raie noire du rouge dans les produits examinés, résultat qui correspond à un fait connu des physiologistes, à savoir que le tube digestif d'un lapin, même après un jeûne rigoureux de plusieurs jours, ne se vide jamais complètement, tandis que, chez les omnivores, l'évacuation intestinale finit toujours par devenir à peu près complète avec le temps.

En opérant sur les résidus digestifs, chez l'homme en bonne santé et dans les conditions normales d'alimentation, on a pu constater qu'après trois jours d'abstinence d'aliments chlorophyllés, le caractère de la chlorophylle cessait d'apparaître et qu'il se montrait dès le lendemain du jour où l'on reprenait un régime mêlé de matière verte (salade, épinards, etc.).

On comprend, dès lors, tout le parti que le physiologiste ou le médecin devra, dans certains cas, tirer de phénomènes de cette nature.

La toxicologie, la médecine légale, pourront, elles aussi, invoquer les caractères optiques de la chlorophylle pour éclairer certaines questions avant que les forces chimiques n'interviennent et ne désorganisent les produits à analyser.

Du vin, par exemple, est-il soupçonné empoisonné à l'aide de teinture ou de suc de ciguë, de belladone, etc., un simple examen spectral, sans porter la certitude dans les esprits, pourra donner plus ou moins de probabilité à l'accusation et, en même temps, mettre sur la voie des opérations auxquelles l'expert devra postérieurement se livrer. Les matières de vomissements ou celles contenues dans l'estomac et dans les intestins, examinées de la même manière, permettront, elles aussi, suivant les circonstances, de fournir des renseignements utiles pour diriger l'analyse.

Le pharmacien pourra, de son côté, sinon distinguer complètement les alcoolatures d'avec les teintures, constater du moins l'altération que ces diverses préparations ont éprouvée par l'effet du temps et de la lumière (1). En passant en revue un

(1) Il est utile toutefois de se rappeler que deux dissolutions peuvent présenter des teintes en apparence tout à fait identiques et se comporter d'une manière toute différente au point de vue spectral. Des dissolutions même incolores, comme le

grand nombre de teintures pharmaceutiques, j'ai reconnu dans celles de cantharides quelques-unes des raies de la chlorophylle et spécialement les bandes du rouge et de l'orangé. Cette liqueur, préparée avec l'alcool suivant les prescriptions du Codex, est d'un vert brun assez foncé, couleur que l'on pourrait attribuer à la matière verte des élytres ou des pattes du petit animal; mais, indépendamment que ces pigments sont insolubles dans l'alcool, il y a un moyen direct de démontrer que cette apparition des raies est due à la présence, dans les intestins, de la chlorophylle provenant des feuilles dont se sont nourris ces insectes. Il suffit d'examiner séparément deux teintures préparées, l'une avec les élytres et les pattes seules, l'autre avec le reste du corps, et principalement l'abdomen. La première, à peine colorée, n'a pas amené au spectre des résultats appréciables; la seconde, fortement teintée, a fourni de prime abord, au milieu du rouge, une raie noire nettement accusée, dont il a

sont celles de didyme ou de lanthane, font naître des raies d'absorption dans certaines régions du spectre. Ainsi donc, par la couleur seule, il est impossible de juger de la nature ou de l'état d'une dissolution: l'analyse spectrale seule pourra donner à ce sujet des indications certaines. Sans doute, le procédé exige une certaine habitude et n'entrera pas de sitôt dans la pratique de l'officine. La plupart des procédés analytiques du ressort de la physique sont dans le même cas. Une telle considération ne saurait diminuer en rien leur rigueur ainsi que l'intérêt qui s'attache à leur étude.

été facile de réaliser le dédoublement par l'action de la potasse ⁽¹⁾.

Un résultat analogue a été réalisé avec le contenu intestinal d'un seul hanneton, contenu pesant 0^{gr},017, et qui, dans 750 centimètres cubes d'alcool, a pu manifester encore les caractères de la chlorophylle. C'est le fait le plus saillant que je puisse citer pour donner une idée de la sensibilité du procédé.

(1) Il ne m'est pas encore prouvé que dans les pattes et les élytres de cantharides la chlorophylle fasse défaut; mais, à coup sûr, ce n'est pas à la couleur verte de cette substance que les organes en question doivent leur teinte propre. Il y a ici un jeu de lumière qui n'est pas étranger à cette coloration, attendu que la poudre en est noire, ou tout au moins brun très-foncé. Cette même matière est à peu près insoluble dans l'alcool et dans l'éther, tandis que la chlorophylle jouit, dans ce liquide, d'une grande solubilité. Dans tous les cas, si la substance verte des feuilles existe ailleurs que dans l'intestin de la cantharide, elle doit y être dénaturée et dans un état analogue à celui sous lequel elle se présente lorsqu'elle a subi pendant un certain temps l'action de l'air ou de la lumière. Aussi est-ce avec beaucoup de réserve que j'admettrais un fait annoncé dernièrement (*Journal de Chimie et de Pharmacie*, août 1873; p. 146, extrait du *Pharmaceutical Journal*, 31 mai 1873) par un chimiste anglais, M. Henry Pocklington, qui, en répétant mes expériences sur la teinture de cantharides, aurait été amené à découvrir la nature de la plante dont se seraient nourris ces insectes, et cela d'après l'inspection de certaines raies propres au spectre de la chlorophylle de tel ou tel végétal, en particulier de l'orme, du lilas et du sureau. Ces spectres ne sont pas du nombre de ceux que l'on puisse distinguer; leurs caractères sont identiques, et je doute que l'on soit autorisé à accepter des indications fondées sur des caractères aussi problématiques.

Signalons enfin cet autre résultat, non moins intéressant et qui prouve le peu d'altérabilité de la chlorophylle soustraite à l'action de l'air et de l'humidité. Une teinture obtenue avec des cantharides conservées depuis trente ans dans un droguier, nous a offert des caractères optiques tout à fait analogues à ceux d'une liqueur préparée avec des cantharides récentes.

Je borne là les exemples : on comprend, dès maintenant, l'immense parti qu'il est possible de tirer de pareils phénomènes ; c'est ce qui m'a décidé à faire un exposé aussi complet que possible de l'état de nos connaissances sur ce sujet et à joindre au résultat de mes propres travaux les données acquises par les recherches de mes prédécesseurs.

XIV — CONCLUSIONS.

De l'ensemble des faits contenus dans ce **Mémoire** ressortent plusieurs conséquences que je puis résumer ainsi :

I. Le spectre de la chlorophylle est caractérisé par un certain nombre de bandes (§ II et § III) parmi lesquelles s'en trouve *une* dans le rouge, dont les propriétés spéciales suffisent pour distinguer la substance. Les qualités de cette bande sont : la *sensibilité*, la *sûreté*, la *généralité*.

a) *Sensibilité*, par des contours nets, une position fixe et une permanence remarquable au travers d'une dissolution étendue à moins de $\frac{1}{10000}$ (§ III).

b) *Sûreté*, par le dédoublement dont elle est l'objet sous l'influence des alcalis, caractère qui n'appartient ni aux raies du sang, ni à celles de la bile, ni enfin à celles d'aucun autre liquide organique (§ XI).

c) *Généralité*, c'est-à-dire que cette raie apparaît toujours et partout où existe la chlorophylle pure ou altérée (§ XIII).

II. La chlorophylle se manifeste dans les végétaux sous divers états qui peuvent être parfaite-

ment reconnu au spectroscope : sur les feuilles de récente formation, sur les feuilles de date plus ancienne ou séchées rapidement à l'ombre, sur les feuilles mortes détachées du végétal et qui ont subi l'action de l'air et de la lumière.

a) Sur les jeunes feuilles en voie d'épanouissement, l'instabilité des éléments est fort grande et se reconnaît à l'apparition de bandes *accidentelles temporaires* sous l'action de l'acide chlorhydrique (§ X, A).

b) Dans le second cas, le même acide fait naître, au sein de la dissolution alcoolique, un tout autre système de bandes que je nomme bandes *accidentelles permanentes* (§ X, B).

c) Enfin, dans les dissolutions alcooliques de feuilles desséchées à la lumière, ou bien dans celles de chlorophylle fraîche qui ont subi à la longue une certaine altération, les bandes accidentelles permanentes se présentent immédiatement, *sans intervention* d'acide chlorhydrique (§ VII et § VIII).

III. Comme dernière conséquence de l'analyse spectrale de la chlorophylle, disons que cette substance, si facile à modifier, lorsqu'on l'envisage au point de vue physiologique, est au contraire beaucoup moins altérable qu'on le croit généralement. Elle résiste à l'action de l'iode, des acides, des alcalis, du travail digestif, et conserve, sous l'influence de ces agents, sinon sa composition et ses

aptitudes primitives, du moins des caractères qui permettent de la retrouver au sein des mélanges les plus complexes, les plus variés et après un laps de temps considérable (§ XIII).

Si la teinture alcoolique est détruite assez rapidement à l'air, et surtout à la lumière solaire, les dissolutions huileuses opposent à ces mêmes agents une force de résistance très-remarquable, dont nous avons fait ressortir les conséquences dans certaines questions de philosophie naturelle (§ VIII).

XV — RÉSUMÉ DES MANIPULATIONS RELATIVES A L'ANALYSE SPECTRALE DE LA CHLOROPHYLLE ET EN GÉNÉRAL DES LIQUIDES COLORÉS DONNANT DES BANDES DITES D'ABSORPTION.

1° Disposition de l'appareil spectral ⁽¹⁾ [spectroscope à un prisme de M. Duboseq]; source de lumière ⁽²⁾ à 1 mètre, concentrée par une lentille (lampe modérateur ordinaire ou bec à couronne), ainsi que l'indique la figure gravée sur notre planche; réglage de l'ouverture de la fente; mise au point du micromètre à l'aide de la raie du sodium (n° 40) ou celle du thallium (n° 60); cuves ou petits vases rectangulaires ⁽³⁾ pour les dissolutions (prendre, à défaut de vases spéciaux, de petites fioles, dites *cols droits*, de 5 à 10 cent. e.); petit support à tablette devant la fente.

⁽¹⁾ L'appareil à un prisme donne une plus faible dispersion, mais en même temps absorbe moins de lumière que les appareils polyprismes avec lesquels les bandes sont plus pâles et moins bien définies.

⁽²⁾ Pour une recherche superficielle et rapide, on pourrait se contenter de la flamme d'une bougie ou de celle d'un simple bec de Bunsen; les bandes extrêmes ne se voient bien qu'avec un très-fort éclairage, tel que la lampe de Drummond ou celle de Bourbouze.

⁽³⁾ On obtient ainsi, avec le même flacon ou à l'aide de la même cuve, deux effets différents selon qu'on observe par le plat ou par la tranche.

2° Préparation d'une dissolution alcoolique de chlorophylle; contuser rapidement la plante dans un mortier de porcelaine, arroser d'alcool à 36° et filtrer à l'abri d'une trop forte lumière.

3° Dissolution de la chlorophylle dans un liquide quelconque : éther, chloroforme, sulfure de carbone, huile essentielle végétale, huile grasse, etc. — Séparation des principes jaune et vert, en agitant une dissolution alcoolique avec une huile minérale rectifiée (procédé allemand).

4° Examen des raies d'une dissolution alcoolique récente; *raie spécifique dans le rouge*; raies *surnuméraires* dans l'orangé, le jaune et le vert. — Disparition des raies surnuméraires dans une dissolution étendue. — Permanence de la raie spécifique en augmentant la dilution de la liqueur — Sensibilité des indications. — Usage des tubes de Biot ou de l'appareil de Donné.

5° Raies *accidentelles* produites dans le rouge extrême par quelques gouttes d'acide chlorhydrique ajoutées à une dissolution alcoolique de chlorophylle de récente formation (ortie, lilas, vigne, lierre, etc.).

6° Raies *surnuméraires* et permanentes produites dans les mêmes conditions à l'aide d'une dissolution alcoolique de chlorophylle datant de quelques jours, ou empruntée à des feuilles fraîches, mais depuis longtemps formées. Raies dans l'orangé, le jaune, le vert et le bleu. — Distinction à opérer

selon qu'on traite la dissolution par un excès d'acide ou par quelques gouttes seulement d'un acide minéral ou organique. (FRÉMY, FILHOL.)

7° Identité des raies produites en dernier lieu, avec celles d'une dissolution déjà ancienne de chlorophylle ou d'une dissolution de feuilles sèches; extinction graduelle de ces raies à la suite d'une insolation prolongée; différence d'action des rayons de diverses couleurs.

8° Caractères particuliers de la raie dite *spécifique* (celle du rouge); son dédoublement par la potasse (solution aqueuse au $\frac{1}{100}$) à la suite d'une ébullition de quelques minutes, ou bien à froid et à la longue dans l'obscurité, ou plus rapidement à la lumière et en particulier à la lumière verte.

9° Raies ou bandes étrangères, propres à certaines plantes (*Hypericum perforatum*, chou rouge, noisetier rouge, etc.), se manifestant naturellement ou sous l'influence de divers réactifs.

10° Comparaison des raies de la chlorophylle avec celles d'autres liquides organiques colorés, tels que bile ou sang (1).

11° Recherches de la chlorophylle dans les produits colorés, dans les résidus de la digestion de divers animaux, dans l'intestin des insectes (can-

(1) Les raies de la bile ont été étudiées par M. Ritter, professeur de chimie physiologique à la Faculté de médecine de Nancy; les caractères de celles du sang sont présentés en détail par M. Preyer, dans son opuscule intitulé : *Die Blutkrystalle*.

tharides hannetons), des mollusques (limaçons), des chenilles, etc.

12° Enfin les mêmes phénomènes peuvent encore être présentés et étudiés dans l'ordre suivant :

A. *Absorption des régions extrêmes du spectre.*

- a) **Bleu céleste**, ne laisse voir que du vert, du bleu et du violet, ou bien du bleu et du violet seulement.
- b) **Fuchsine** (dissolution rouge) : extinction de toutes les couleurs, sauf le rouge.
- c) **Chlorure de nickel**, laisse apparaître le vert et le bleu ou le vert seulement.

B. *Absorption locale par bandes plus ou moins nombreuses.*

- a) **Fuchsine** (dissolution rose) : une bande à chaque extrémité du vert.
- b) **Chlorure de cobalt** : voile distinct sur le rouge moyen.
- c) **Alun de chrome** : large bande au milieu et une bande très-fine dans le rouge moyen vers 20°
- d) **Manganate de potasse** : cinq ou six magnifiques bandes dans le vert.
- e) **Chlorophylle** pure ou traitée par divers agents.

- f) **Hypericum perforatum** en dissolution alcoolique : raies spécifiques accompagnées de 3 ou 4 autres bandes.

C. Expériences de contrastes entre des liquides doués de la même coloration, ou à peu près, et produisant des raies différentes.

Rouge.

- a) **Fuchsine**, le rouge seul apparaît.
 b) **Fuchsine** avec une ou deux gouttes de chlorophylle (bande spécifique).

Rouge moins foncé tirant sur l'orangé.

- a) **Chlorure de cobalt** : léger voile dans le rouge moyen.
 b) **Hypericum perforatum**.

Rose.

- a) **Fuchsine étendue** : une bande à chaque extrémité du vert.
 b) **Manganate de potasse**.

Vert clair.

- a) **Chlorure de nickel** : pas de bande.
 b) **Chlorophylle fraîche** plus ou moins étendue : bandes variables.
 c) **Chlorophylle traitée par KO** : dédoublement de la raie spécifique.

Vert foncé.

- a) **Chlorophylle** en dissolution dans l'**huile d'amandes** (huile de belladone).
- b) **Chlorophylle** en dissolution dans la **benzine**.

Vert-olive.

- a) **Chlorophylle traitée par HCL.**
- b) Résistance de la chlorophylle à l'action de l'**iode**.

Jaune.

- a) **Huile de colza** : bande spécifique de la chlorophylle plus une autre dans l'indigo.
- b) **Xantophylle** par le procédé allemand : deux bandes, l'une dans le bleu, l'autre peu distincte, mais visible dans l'indigo à l'aide d'un bon éclairage.
- c) **Azotate d'urane** : deux raies distinctes dans le bleu.

Incolore.

Pour compléter la série des contrastes, on peut comparer une dissolution **incoloré** de sels de lanthane ou de didyme avec une autre très-étendue et **presque incolore** de chlorophylle ou de sang.

Explication des spectres chromolithographiés et correspondance des figures avec le texte.

Nous avons dessiné sur une planche distincte la disposition de l'appareil tel qu'il doit être employé pour l'observation des raies de la chlorophylle et, généralement, pour l'étude des bandes d'absorption fournies par les liquides colorés. La source de lumière est une lampe modérateur qui peut être remplacée par une lampe à gaz en couronne. En avant, et à une distance facile à trouver par tâtonnement, se trouve une lentille de 15 à 20 centimètres de distance focale. Les rayons sont concentrés sur la fente du spectroscopie ; tout près de l'instrument est placé le flacon contenant le liquide à essayer. Une bougie ou un bec à gaz éclaire le micromètre; un second bec permet d'obtenir successivement deux raies de repère, celle du sodium et celle du thallium et de régler la position du micromètre en conséquence. (Voir § II et § IV, pages 10 et 20.)

PLANCHE A.

Les spectres nos 1, 2 et 3 représentent l'aspect prismatique d'une dissolution fraîche de chlorophylle sous diverses épaisseurs ou différents degrés de concentration. (pages 15, 16 et 24).

La bande qui se voit dans le rouge du spectre n° 4 correspond à une dissolution fort étendue; c'est cette bande que j'ai désignée sous le nom de *spécifique*. On l'aperçoit encore fort distinctement lorsque la dissolution est diluée au $\frac{1}{100000}$ (page 18); quelquefois on distingue simultanément dans le bleu deux bandes qui échappent lorsque la concentration est trop forte. Ces bandes correspondent à la matière jaune de la chlorophylle (pages 17, 21 et 25).

Les spectres nos 5, 6 et 7 sont ceux d'une solution de chlorophylle altérée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et

vue sous diverses concentrations ou sous une épaisseur variable (page 57).

Enfin, le spectre n° 8 de la même planche, obtenu avec une dissolution de chlorophylle traitée par un excès d'acide chlorhydrique, est décrit page 58.

PLANCHE B.

La solution alcoolique de chlorophylle préalablement traitée par un alcali donne, selon l'épaisseur et la concentration, les spectres n°s 1, 2 et 3. Le dernier est le plus important dans les recherches médico-légales, attendu qu'il caractérise nettement la chlorophylle (pages 62 et suiv.).

Le spectre n° 4 est fort remarquable par suite des circonstances diverses qui président à sa production. Tel qu'il est représenté, il correspond à une solution alcoolique de chlorophylle de récente formation traitée par un acide. Les bandes surnuméraires ordinaires sont très-affaiblies; à gauche, au contraire, dans le rouge extrême, on voit deux bandes très-fines, qui finissent par se réunir et finalement viennent se confondre avec la bande spécifique au bout d'un certain temps (pages 53 et suiv.).

Les solutions de chlorophylle traitées par des agents sulfurés donnent également dans le rouge extrême une bande assez fine qui présente de l'analogie avec celle que nous venons d'indiquer (pages 69 et suiv.).

Le spectre n° 5 est celui d'une dissolution alcoolique de feuilles de noisetier rouge (page 60). L'image est identiquement la même avec du vin contenant quelques gouttes d'une solution alcoolique de chlorophylle (page 76).

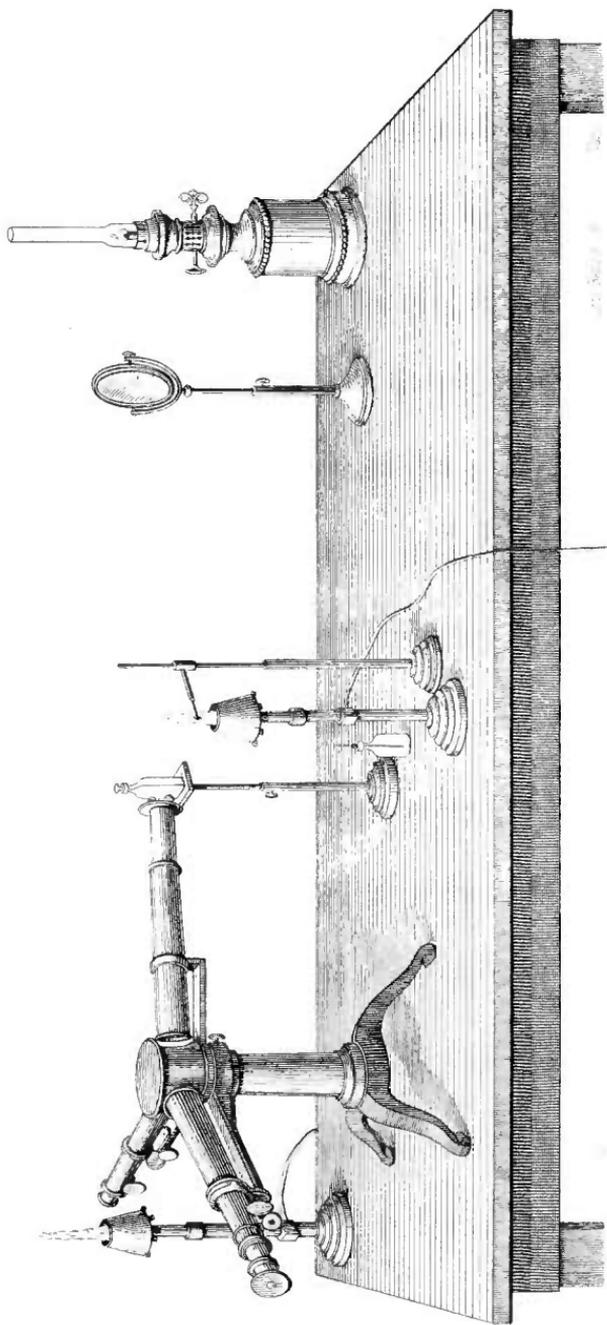
Les feuilles fraîches et les feuilles desséchées d'*Hypericum perforatum* présentent deux images différentes fort remarquables l'une et l'autre, figurées par les spectres n°s 6 et 8 (pages 36 et suiv.).

Le spectre n° 7 est celui de la même plante soumise à l'action de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (pages 38 et 61).

TABLE DES MATIÈRES

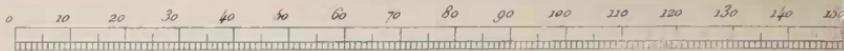
	Pages.
I. Introduction	5
II. Observations générales sur la disposition des expériences.	10
III. Influence de la concentration de la liqueur ou du degré d'épaisseur de la couche observée. — Raie spécifique. — Raies surnuméraires	15
IV. Influence de la source lumineuse.	20
V. Influence du dissolvant.	23
VI. Influence de la portion, de l'âge, de la nature du végétal	30
A. Partie du végétal	31
B. Age du végétal.	32
C. Saison, climat, température, exposition, sol	34
D. Nature du végétal.	35
VII. Altérations spontanées des dissolutions de chlorophylle et modifications qui en résultent dans le spectre.	40
VIII. Modifications produites par la lumière sur le spectre de la chlorophylle.	43
A. Action de la lumière blanche	43
B. Action des rayons de diverses couleurs	46
IX. Modifications produites sous l'influence de la chaleur	49
X. Modifications produites sous l'influence des acides.	51
Nature de l'acide.	51
État de la chlorophylle.	52
A. Raies accidentelles temporaires.	52
B. Raies accidentelles permanentes	56
C. Mélange des raies précédentes à celles de produits colorés autres que la chlorophylle	59
XI. Altérations produites par les alcalis.	62
A. Action de la chaleur.	62
B. Action de la lumière.	65
XII. Raies surnuméraires produites dans les dissolutions de chlorophylle sous l'influence d'agents sulfurés	68

	Pages.
XIII. Recherche de la chlorophylle dans des produits colorés divers. — Applications physiologiques et toxicologiques. .	71
XIV. Conclusions.	80
XV. Résumé des manipulations relatives à l'analyse spectrale de la chlorophylle et en général des liquides colorés donnant des bandes dites d'absorption	83
A. Absorption des régions extrêmes du spectre	86
B. Absorption locale par bandes plus ou moins nombreuses	86
C. Expériences de contrastes entre les liquides doués de la même coloration, ou à peu près, et produisant des raies différentes.	87
Explication des spectres chromolithographiés et correspondance des figures avec le texte	89

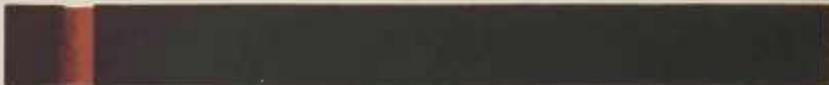


*Recherches sur les bandes d'absorption des liquides colorés
et en particulier des dissolutions de Chlorophylle
par M. J. Chancelard*

SPECTRES DE LA CHLOROPHYLLE.



N° 1 Solution alcoolique de Chlorophylle fraîche (concentrée)



N° 2 idem- (moins concentrée)



N° 3 idem- (plus étendue)



N° 4 idem- (plus étendue)



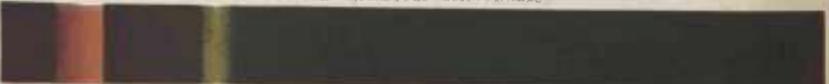
N° 5 Solution alcool de Chlor avec une trace d'acide Chlorhydrique en début de la réaction



N° 6 idem- (à la fin de la réaction)



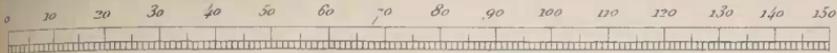
N° 7 idem- (soit une épaisseur convenable)



N° 8 Solution alcool de Chlor. avec traces d'acide Chlorhydrique.



SPECTRES DE LA CHLOROPHYLLE.



N° 1 Solution alcoolique de Chlorophylle traitée par la potasse.
(solution concentrée)



N° 2 -idem- *(moins concentrée)*



N° 3 -idem- *(étendue)*



N° 4 Solution alcoolique de Chlorophylle
de recette française traitée par l'acide Chlorhydrique



N° 5 -idem-
de feuilles de noisetier rouge



N° 6 -idem-
de feuilles sèches d'Hypericum perforatum.



N° 7 -idem-
(traitée par l'acide Chlorhydrique)



N° 8 -idem-
de feuilles desséchées d'Hypericum perforatum.





ORIENTAÇÕES PARA O USO

Esta é uma cópia digital de um documento (ou parte dele) que pertence a um dos acervos que fazem parte da Biblioteca Digital de Obras Raras e Especiais da USP. Trata-se de uma referência a um documento original. Neste sentido, procuramos manter a integridade e a autenticidade da fonte, não realizando alterações no ambiente digital – com exceção de ajustes de cor, contraste e definição.

1. Você apenas deve utilizar esta obra para fins não comerciais. Os livros, textos e imagens que publicamos na Biblioteca Digital de Obras Raras e Especiais da USP são de domínio público, no entanto, é proibido o uso comercial das nossas imagens.

2. Atribuição. Quando utilizar este documento em outro contexto, você deve dar crédito ao autor (ou autores), à Biblioteca Digital de Obras Raras e Especiais da USP e ao acervo original, da forma como aparece na ficha catalográfica (metadados) do repositório digital. Pedimos que você não republique este conteúdo na rede mundial de computadores (internet) sem a nossa expressa autorização.

3. Direitos do autor. No Brasil, os direitos do autor são regulados pela Lei n.º 9.610, de 19 de Fevereiro de 1998. Os direitos do autor estão também respaldados na Convenção de Berna, de 1971. Sabemos das dificuldades existentes para a verificação se uma obra realmente encontra-se em domínio público. Neste sentido, se você acreditar que algum documento publicado na Biblioteca Digital de Obras Raras e Especiais da USP esteja violando direitos autorais de tradução, versão, exibição, reprodução ou quaisquer outros, solicitamos que nos informe imediatamente (dtsibi@usp.br).