

### 141. Sur l'absorption ultra-violette et la fluorescence du luminol aux différents $p_H$

par E. Briner et E. Perrottet.

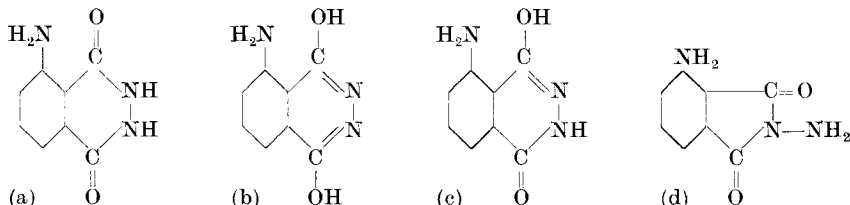
(5. IX. 40.)

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du luminol (hydrazide de l'acide 3-aminophtalique), corps qui se distingue, comme on sait, par une forte luminescence lorsqu'il est mis en présence de certains oxydants. Sans vouloir discuter ici les différentes théories<sup>1)</sup> proposées pour expliquer le mécanisme — sur lequel on est loin d'être d'accord — de production de la luminescence, nous désirons apporter, dans cette note, une contribution expérimentale à l'un des aspects du problème posé.

Comme *Albrecht*<sup>2)</sup> l'a relevé, le luminol manifeste des propriétés différentes suivant qu'il est en solution acide ou alcaline. Dans le premier cas, il est fortement fluorescent, mais son oxydation n'est pas accompagnée d'émission de lumière; au contraire, dans le second cas, il n'est pas fluorescent mais présente une luminescence très intense lors de son oxydation.

Selon *Albrecht*, les teintes caractérisant la fluorescence des solutions acides de luminol et la luminescence des solutions alcalines en présence d'un oxydant sont bleues, mais la fluorescence accuse un maximum à une longueur d'onde ( $\lambda = 4370 \text{ \AA}$ ) un peu inférieure au maximum observé pour la luminescence ( $\lambda = 4570 \text{ \AA}$ ).

Toujours selon *Albrecht*, la constitution du luminol en solution acide répondrait à la formule (a) et la solution alcaline à la formule (b) ou (c), ces dernières expliquant la solubilité du luminol dans les alcalis par la présence d'un ou deux groupes OH.



D'autre part, *Gleu et Pfannstiel*<sup>3)</sup>, qui ont bien étudié la préparation du luminol, admettent l'existence de deux isomères; l'un

<sup>1)</sup> On trouvera des indications sur ce sujet, notamment dans les mémoires d'*Albrecht* (Z. physikal. Ch. **136**, 32 (1928)) qui, le premier, a soumis ce corps à une étude systématique de *Harris et Parker* (Am. Soc. **57**, 1939 (1935)), de *Stross et Branch* (J. org. Chem. **3**, 385 (1928)), de *Drew* (n° spécial des Trans. Farad. Soc., consacré à la luminescence (sept. 1939)) et de *E. Baur* (Helv. **23**, 451 (1940)).

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **146**, 137 (1936).

répondant à la formule (a) est blanc et donne des solutions incolores; son chlorhydrate, également blanc, est beaucoup plus stable (d'où avantage à utiliser le luminol sous cette forme) que le luminol lui-même. L'autre, auquel les auteurs attribuent la formule (d), cristallise en aiguilles jaunes. Il se distingue de l'isomère blanc par sa solubilité beaucoup plus forte dans l'eau chaude et sa très faible solubilité dans les solutions alcalines. Ainsi, ce serait le luminol blanc qui, lors du passage d'un milieu acide à un milieu alcalin, subirait les modifications de constitution expliquant la disparition de la fluorescence et l'apparition de la luminescence au contact d'un oxydant.

A côté des données caractérisant la fluorescence et la luminescence du luminol, il y a lieu de considérer celles qui concernent une troisième propriété optique: l'absorption ultra-violette; c'est cette propriété qui a retenu plus spécialement notre attention dans les présentes recherches.

L'absorption ultra-violette du luminol a été examinée par *Harris* et *Parker*<sup>1)</sup> au cours du travail d'ensemble qu'ils ont consacré au luminol. Mais ces auteurs ont étudié l'absorption en solution aqueuse du sel de sodium du luminol et celle des mélanges de ce sel avec l'eau oxygénée. Dans leur publication précitée, ils ne donnent pas la courbe d'absorption et se bornent à dire, à propos de celle-ci, qu'elle accuse deux maxima, l'un à 3500 Å, l'autre à 2900 Å; ils envisagent encore l'existence d'un autre maximum à des longueurs d'onde inférieures à 2500 Å. Ces données méritent donc d'être précisées et surtout complétées par des mesures d'absorption ultra-violette du luminol à différents  $p_H$ ; car, comme on l'a relevé, le passage de l'acidité à l'alcalinité de la solution détermine de profondes modifications dans les propriétés du luminol.

Au sujet de la variation en intensité ou en couleur de la fluorescence avec le  $p_H$ , on a reconnu depuis longtemps l'intérêt de ce phénomène qui a fait l'objet de nombreuses études<sup>2)</sup>. Il a même été proposé comme indication de  $p_H$  dans le cas où, les solutions étant colorées, l'emploi des indicateurs ordinaires est impossible.

Les mesures d'absorption ont été faites selon la méthode classique, fondée sur la comparaison de deux spectres juxtaposés se rapportant l'un à la solution du corps étudié, l'autre au dissolvant; le faisceau lumineux traversant ce dernier a son intensité réduite à un degré déterminé par un secteur tournant. On obtient ainsi le coefficient d'extinction absolu  $\epsilon$ , mesure du pouvoir absorbant, qui est donné par l'expression:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

dans laquelle  $I_0$  représente l'intensité de la lumière incidente,  $I$  l'intensité de la lumière à la sortie de la solution,  $c$  la concentration absolue (mol-gr. par litre) du corps dissous,

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> On trouvera des indications bibliographiques sur le sujet dans l'ouvrage de *Dankwort* (*Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht*, Leipzig 1934). Plus récemment, *H. Gotó* a consacré une série de recherches à cette question (*Sc. Rep. Tohoku Imp. University*, **28**, 465 (1940)).

l'épaisseur de la couche absorbante. Les appareils employés comprennent un spectrographe (modèle *Zeiss*), un prisme de *Hüfner*, un jeu de cuves de *Scheibe*. Pour l'éclairage, nous avons utilisé concurremment l'étincelle au tungstène et une lampe à hydrogène fournissant un spectre continu. La concordance des résultats par ces deux méthodes s'est montrée très satisfaisante.

Nous avons procédé à trois séries de mesures: La première a porté sur des solutions aqueuses de chlorhydrate de luminol. La solubilité du corps étant très faible, nous avons préparé une solution à peu près saturée; elle renfermait 0,027 gr. de chlorhydrate de luminol pour 1 litre. Pour les besoins des mesures, nous avons opéré sur cette solution et sur une solution plus diluée (0,007 gr. au litre) préparée à partir de la première. Le  $p_H$  de cette solution (le  $p_H$  a été mesuré au moyen des indicateurs colorés) correspondait à l'intervalle 4,6—6; il s'agit donc de solutions acides. Pour la seconde série, nous avons neutralisé la solution de chlorhydrate de luminol renfermant 0,027 gr. au litre par de la soude caustique 0,1-n., et nous avons soumis aux mesures cette solution ainsi qu'une solution plus diluée, préparée à partir de la première (concentration 0,00125 gr. au litre). Le domaine de  $p_H$  correspondant à ces solutions est 6,8—7,2, donc voisin de la neutralité. Pour la troisième série, nous avons utilisé des solutions présentant des  $p_H$  alcalins de 8,8 et au-dessus, que l'on obtient en dissolvant le chlorhydrate de luminol dans des solutions de carbonate de sodium à 10 et 20 %.

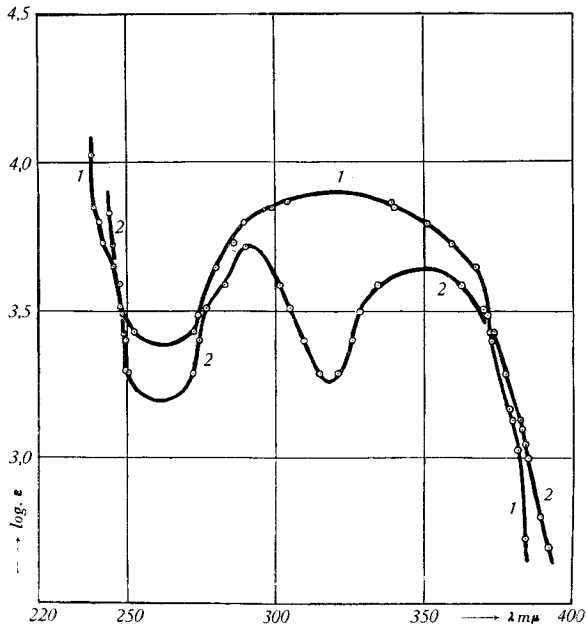


Fig. 1.

Les résultats ont servi à tracer trois courbes en portant, en abscisses les longueurs d'ondes exprimées en Ångström, et en ordonnées les logarithmes de  $\epsilon$ . Dans la fig. 1, nous nous bornons à donner deux de ces courbes: celle relative au domaine alcalin (courbe 1) et celle relative au domaine acide (courbe 2), car la courbe concernant les solutions au  $p_H$  neutre se confond complètement avec la courbe relative au domaine alcalin.

Comme on le voit, en passant des solutions acides aux solutions alcalines, l'allure de la courbe change complètement. La courbe des solutions acides comporte deux maxima très marqués à 2900 et 3500 Å, alors que les solutions neutres et alcalines n'accusent qu'un maximum arrondi vers 3200 Å. En-dessous de 2600 Å, l'absorption s'accroît fortement; peut-être y a-t-il encore un maximum aux longueurs d'ondes faibles, mais nous ne pouvons en affirmer l'existence, car nos mesures s'arrêtent aux longueurs d'ondes 2300 Å.

La constatation essentielle porte sur la différence indiquée plus haut: deux maxima aigus pour les solutions acides et un maximum arrondi pour les solutions neutres et alcalines. En-deçà de 2600 Å et au-delà de 3800 Å, toutes les solutions se comportent d'une manière identique en ce qui concerne l'absorption.

Malgré les deux maxima qu'elles présentent, on ne peut dire qu'au total les solutions acides de luminol absorbent davantage que les solutions alcalines, car la fraction de l'énergie lumineuse absorbée entre 2600 et 3800 Å est plus forte pour ces dernières que pour les premières. En effet, comme le montre l'inspection des courbes, la surface représentant l'intégrale

$$\int_{2600 \text{ \AA}}^{3800 \text{ \AA}} \log \epsilon d \lambda$$

— laquelle peut être considérée, à titre comparatif, comme une mesure de cette fraction<sup>1)</sup> — est plus étendue pour les solutions alcalines.

La différence porte donc sur la répartition de l'absorption en deux bandes ou en une bande. D'après ces observations, la fluorescence est liée à la structure de la molécule de luminol caractérisée par un spectre d'absorption comprenant les deux maxima. Au point de vue chimique, le changement dans la répartition de la lumière absorbée, de même que la disparition de la fluorescence et l'apparition

<sup>1)</sup> En réalité, la valeur de cette fraction serait donnée par l'expression:

$$\int_{2600 \text{ \AA}}^{3800 \text{ \AA}} (1 - 10^{-\epsilon l c}) d \lambda, \text{ car } \frac{I_0 - I}{I_0} \text{ représente la fraction absorbée à la longueur d'onde } \lambda \text{ et } \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon l c}.$$

de la luminescence par oxydation, doivent correspondre, comme l'a relevé *Albrecht*, au passage de la forme a) à la forme b) ou c) comportant un ou deux groupes OH.

On a relevé plus haut l'emploi qui peut être fait de certains corps comme indicateurs fluorescents. A ce titre, le luminol, en raison de l'intensité de la fluorescence qu'il présente, même à des teneurs très faibles, peut aussi être utilisé comme indicateur fluorescent de  $p_H$ . D'après nos essais, la zone de virage correspondant à l'apparition et à la disparition de la fluorescence se situerait aux  $p_H$  6—7, cette apparition et cette disparition correspondant aussi, comme on vient de le montrer, à la modification éprouvée par le spectre d'absorption.

Du fait de l'émission de lumière qui caractérise l'oxydation du luminol en solution alcaline, on pourrait aussi se servir de ce corps comme indicateur luminescent de  $p_H$ ; à condition évidemment d'avoir recours à un oxydant (ozone<sup>1</sup>) ou autre) n'altérant pas, par son addition, le  $p_H$  du système. Ces utilisations du luminol sont naturellement subordonnées à l'absence, dans le système, de corps fonctionnant comme inhibiteurs de fluorescence ou de luminescence<sup>2</sup>).

#### RÉSUMÉ.

L'absorption ultra-violette du luminol est différente en solution acide et en solution alcaline. Dans l'intervalle 2600—3800 Å, on a reconnu, pour les solutions acides ( $p_H < 6$ ) deux maxima aigus à 2900 et 3500 Å; pour les solutions neutres et alcalines ( $p_H > 7$ ), un seul maximum arrondi à 3200 Å.

D'après les constatations faites, il faut admettre que la modification du luminol, qui est fluorescente, est celle dont le spectre d'absorption comporte deux maxima entre 2600 et 3800 Å.

Les limites bien tranchées, pour des teneurs très faibles en luminol, auxquelles apparaît et disparaît la fluorescence (apparition à  $p_H < 6$ ), disparition à  $p_H > 7$ ) suggèrent la possibilité d'employer le luminol comme indicateur fluorescent de  $p_H$ .

Laboratoire de Chimie technique, théorique et  
d'Electrochimie de l'Université de Genève.

Août 1940.

---

<sup>1</sup>) A propos de l'action de l'ozone sur le luminol, voir *E. Briner* (Helv. **23**, 320 (1940)).

<sup>2</sup>) Dans l'article que nous avons cité plus haut, *E. Baur* a relevé le parallélisme qui existe entre l'action des inhibiteurs dans les deux phénomènes.