

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'illumination de quelques sortes de verres,

PAR M. W. SPRING.

J'ai constaté, il y a déjà quelque temps ¹⁾, qu'un éclairage intense décèle, dans un liquide, non seulement les particules microscopiques qui composent généralement les solutions colloïdales ²⁾, mais encore les particules que le microscope est impuissant à faire voir. Quand on dirige, par exemple, un faisceau parallèle de rayons lumineux dans une solution d'un sel en état de fournir, par hydrolyse, un hydrate insoluble dans l'eau, le faisceau se marque à travers le liquide et prend une couleur en rapport avec celle de l'hydrate dégagé. C'est ainsi que dans une solution de chlorure de chrome basique, qui est de couleur violacée sous faible épaisseur, le faisceau lumineux a la teinte verdâtre de l'hydrate de chrome. Ce résultat n'est pas conforme aux conclusions que Lord RAYLEIGH a tirées de son étude

¹⁾ Ce Recueil T. XVIII, p. 153, et Ibid. p. 234, 1899.

²⁾ Voir: A. J. A. PRANGE (Recueil T. IX, p. 123, 1890) et PICTON et LINDER. Chem. Soc. T. XLI, p. 137; 1892.

théorique de la réflexion de la lumière sur de petites particules. La lumière réfléchie devrait être bleuâtre, d'après cet auteur, quand les dimensions des particules sont moindres que celles des ondes lumineuses; mais il est à noter que nous ne possédons pas de renseignement sur les dimensions des particules en suspension et que, d'autre part, les calculs de Lord RAYLEIGH ont supposé une matière sans couleur propre ¹⁾.

Quelle que soit la raison de ce désaccord, un faisceau de lumière intense est, en somme, un instrument d'investigation qui peut être utile dans certaines questions où les agents et les procédés ordinaires se trouvent en défaut.

Parmi celles-ci se rencontrent, en première ligne peut-être, les questions encore douteuses, relatives à la coloration de certains verres. On sait, par exemple, que les phénomènes de coloration des verres ne peuvent pas toujours être ramenés à une simple dissolution d'une matière colorante. La couleur n'apparaît, parfois, que dans des conditions déterminées de recuit des produits fabriqués. Je me suis proposé de vérifier dans quelle mesure un faisceau de lumière intense peut faire entrevoir la solution du problème? L'objet de cette note n'est donc pas de traiter, d'une manière générale, la question si compliquée de la coloration des verres, mais seulement le cas spécial où la lumière peut servir de moyen d'investigation.

1°. Verre rubis. Le verre rubis, ou verre à l'or, est préparé, comme on sait, en mêlant aux matières destinées à former le verre, ou mieux le cristal, quelques dix-millièmes en poids de chlorure d'or. La fusion, qui est faite à haute température, donne d'abord une masse vitreuse incolore

¹⁾ Ces lignes étaient écrites avant que j'eusse reçu le N. 4 du T. XIX de ce Recueil, qui renferme le très intéressant article de Mr. LOBRY DE BRUYN sur la grandeur des particules dans les solutions colloïdales. Les remarques de Mr. LOBRY DE BRUYN montrent aussi que la théorie de RAYLEIGH n'est pas nécessairement vérifiée pour toutes les solutions colloïdales, ou autres.

après refroidissement; ce n'est qu'à la suite d'un recuit que le verre se colore en rouge rubis. Il garde cette couleur si le recuit n'est pas prolongé; sinon il devient de plus en plus bleu, puis brun et finalement il se remplit de points d'or métallique.

On comprend qu'il est très-difficile, sinon impossible, de déterminer par voie chimique, l'état dans lequel se trouve la faible proportion d'or dans le verre et de s'assurer si les changements de couleur correspondent à des états différents du métal. On ne peut faire que des suppositions, savoir, en résumé: que le verre incolore renfermerait l'or à l'état de silicate (H. ROSE, 1847), mais que ce silicate se décomposerait pendant le recuit, en oxyde aureux (Au_2O), qui causerait la coloration; si le recuit se prolonge, l'oxyde aureux se réduirait et alors apparaîtraient les tons bruns et finalement l'opacité.

Toutefois, tous les composés d'or connus se décomposant à une température inférieure à la fusion du verre, l'explication précédente manque de base. On a préféré admettre que l'or se trouvait à l'état élémentaire dans le verre rouge parce qu'on avait appris que l'or excessivement divisé colorait l'eau en rouge violacé (FARADAY, 1857; MÜLLER, 1871; EBELL, 1874). On n'expliquait pas, toutefois, pourquoi le verre était incolore à l'état fondu et ne se colorait que par le recuit.

Voyons, à présent, comment le verre à l'or laisse passer un faisceau lumineux intense (arc électrique de 110 volts et lanterne de DUBOSQ).

Les essais ont été faits sur de petits cylindres de 0.10 de long et 0.03 de diamètre. Je les dois à l'obligeance de Mr. le Dr. A. LECRENIER, Chef de fabrication de la cristallerie du Val St. LAMBERT. L'un d'eux n'était pas recuit: il était donc incolore; les autres, au nombre de quatre, reproduisaient les divers types de couleurs caractéristiques, depuis le rose jusqu'au brun, en passant par le rubis et le bleuâtre.

Le cylindre incolore laissait passer le faisceau lumi-

neux sans produire d'autre illumination que celle des petites bulles d'air que le cristal renfermait encore. Le cylindre rose accusait, au contraire, une trace estompée; dans le cylindre *rubis*, celle-ci était à son complet développement; elle rappelait alors les traces que montrent, dans les mêmes conditions, les solutions de sels non optiquement vides, ou les solutions colloïdales. En plaçant le cylindre de façon que le faisceau lumineux fut tangent à la surface intérieure, c'est à dire de façon qu'il ne fut plus couvert par de la matière rouge, on constatait aisément que ce faisceau avait une couleur propre. Il n'était pas rouge, comme on aurait pu le penser, mais jaune brunâtre et donnait à croire que la lumière se trouvait effectivement réfléchiée par de petites particules d'or brillantes. Ce phénomène était plus évident dans les autres cylindres.

Qu'il ne s'agissait pas ici d'un phénomène de fluorescence, c'est ce qu'il a été facile de constater, en interposant entre les cylindres de cristal et la source lumineuse, des écrans colorés. L'intensité de la trace lumineuse et sa couleur se sont montrées indépendantes de la longueur d'onde de la lumière incidente.

On le voit donc, le faisceau engendre dans le verre rubis une illumination dont la couleur est en rapport avec celle de l'or; il met, en somme, cet or en évidence, comme dans une solution de chlorure de chrome basique, il dévoile l'hydrate de chrome, vert-gris, invisible dans d'autres circonstances. Il paraît donc que la couleur rubis est effectivement donnée au verre par de l'or élémentaire et que les tons plus bleus et plus bruns sont dûs, de leur côté, à la présence de particules moins fines.

Si l'on atténue la puissance lumineuse du faisceau en interposant des piles de lames de verre foncé, neutre, tel qu'on l'emploie pour la fabrication des lunettes conserves, on constate que l'extinction du faisceau dans le cristal à l'or n'a pas lieu, dans chaque cylindre coloré, pour le même degré d'atténuation de la lumière. Pour

éteindre le faisceau dans le cylindre bleuâtre, il fallait 11 à 12 lames (une observation précise n'est pas possible), tandis que le cylindre rouge en exigeait 8 à 9 et le cylindre rose, seulement 3. En déterminant empiriquement, à l'aide du photomètre de BUNSEN, le pouvoir absorbant de chacune de ces trois piles de lames, on arrive à ce résultat que si l'on pose la lumière de la lanterne égale à 100, la lumière ayant passé par 3 lames sera 45, celle qui a passé par 8 ou 9 lames 14 à 11 et enfin celle qui a passé par 11 ou 12 lames, sera 8 à 7; c'est à dire que pour que le trouble des verres à l'or se marque, il faut un éclairage de plus en plus intense à mesure que le recuit a moins duré. Ceci n'a rien que de très-naturel et je n'en aurais rien dit si le fait n'était pas de nature à entraîner l'idée d'une conséquence qui peut avoir une certaine portée.

Pour une intensité donnée d'éclairage, il y a, d'après ce qui précède, un degré de coloration du cristal pour lequel la trace lumineuse ne se marque pas. Plus l'intensité de la lumière est grande, plus ce degré de coloration recule; on peut donc se demander si le cristal à l'or incolore, non recuit, ne laisserait pas voir une trace lumineuse dans un rayon extrêmement intense? Plus généralement encore, on peut se demander si les milieux dits optiquement vides, qu'il s'agisse de solides, de liquides ou de gaz, ne paraissent pas vides seulement par suite d'une circonstance accidentelle et si, à la limite, la lumière ne se réfléchirait pas sur les molécules elles-mêmes, avec une facilité d'autant plus grande, bien entendu, que les dimensions des molécules seraient plus grandes. Dans ces conditions il ne serait plus possible de distinguer optiquement, c. à d. par la réflexion de la lumière, un milieu contenant des molécules, d'un autre contenant des particules: les dimensions des unes et des autres formant, selon toute probabilité, une progression continue.

La portée de cette remarque atteint l'explication qu'on a donnée de l'illumination du ciel. Elle fait disparaître, tout

au moins, une des difficultés du problème. Si, en réalité, l'illumination du ciel prouve que notre atmosphère n'est pas optiquement vide, on doit nécessairement se demander quelle est la nature de son trouble? Cette question est embarrassante. Il est, en effet, sans fondement d'admettre que des particules solides troublent l'air jusqu'aux plus hautes régions. La présence de l'eau ne fournit pas non plus une réponse sans objection possible; car, de deux choses l'une: ou l'eau est à l'état de vapeur complète, de gaz, et alors elle aussi doit être optiquement vide, ou bien elle est à l'état de brouillard et l'on ne comprend pas pourquoi le ciel est illuminé au-dessus des nuages. On a proposé d'admettre, à la vérité, un état intermédiaire de l'eau, celui de nuage naissant (TYNDALL), mais on ne s'explique pas comment il peut se faire que partout, dans l'atmosphère sereine, ce nuage naisse continuellement avec une intensité constante, quels que soient les événements physiques et météorologiques qui l'atteignent. Mais si vraiment l'intensité de la lumière supplée l'insuffisance des dimensions des particules dans la production d'une réflexion latérale, ou d'une illumination, il n'est pas impossible que la lumière du soleil, au degré d'intensité qu'elle doit avoir au moment où elle pénètre dans notre atmosphère, c. à d. au moment où elle n'a encore subi aucune atténuation par suite de son passage par un milieu absorbant, puisse être réfléchiée par les molécules de gaz raréfiés des couches supérieures de l'atmosphère et causer l'illumination du jour. Ce n'est, toute fois, pas le moment de traiter, en plus de détail, cette question spéciale, d'autant qu'il est temps de retourner au véritable sujet de cet article ¹⁾.

Les observations précédentes nous conduisent donc à regarder l'or comme véritablement dissous dans le cristal

¹⁾ Voir ma note sur „l'origine de la couleur bleue du ciel”. Bulletin de l'Académie royale de Belgique (3), T. XXXVI, p. 502—518; 1898 et ibid. T. XXIX, p. 333; 1895.

fondu Si l'on fait attention que le verre ordinaire, à base de chaux, ne convient pas pour la fabrication du verre rubis, tandis que le cristal, à base de plomb, donne les meilleurs résultats, il ne sera pas sans objet de rappeler la facilité avec laquelle l'or se dissout dans le plomb. Dans le verre fondu, l'or se trouve sans doute, à l'état de division extrême; sa solution est incolore et elle reste incolore quand le cristal est rapidement solidifié. Le recuit, qui doit d'ailleurs être poussé jusqu'au ramollissement du verre pour être efficace, détermine le passage de l'état de l'or dans lequel ses particules sont trop petites pour réfléchir la lumière non intense, à un état colloïdal plus gros. Un phénomène semblable s'observe souvent pendant la chauffe de certaines pseudo-solutions; par exemple, lors de la préparation des plaques sensibles au gélatino-bromure d'argent comme l'a rappelé récemment Mr. LOBRY DE BRUYN ¹⁾. Lorsque la formation du bromure d'argent a lieu au sein de la gélatine, on obtient, d'abord, une masse assez transparente, mais peu sensible à la lumière. En maintenant cette masse, quelque temps, à une température convenable, on voit qu'elle devient plus opaque et en même temps elle gagne de la sensibilité. Cette opération est la maturation des plaques sensibles. On peut sans doute admettre aussi que l'or dissous dans le cristal à la faveur d'une température élevée, se condense à la température du recuit pour passer à l'état de solution de moins en moins parfaite et reprendre, à la longue, l'état métallique proprement dit.

2°. Verre rouge au cuivre et verre jaune à l'argent.

La coloration du verre par le cuivre rappelle celle du verre rubis. Comme cette dernière, elle se développe par la chauffe; mais elle a une intensité beaucoup plus forte. Les verres colorés dans la profondeur ne contiennent que peu

¹⁾ Ce Recueil. T. XIX, p. 236; 1900.

de cuivre; les autres ne sont colorés que superficiellement par une couche cuivreuse d'environ 0.1 m. m. seulement.

La coloration jaune à l'aide de l'argent ne peut guère non plus fournir des verres colorés dans la profondeur; on ne dispose que d'échantillons colorés à la surface.

Cette circonstance rend les observations à l'aide du faisceau de lumière intense très-difficiles. Pour arriver à un résultat non douteux dans le cas de couches superficielles colorées, il faut rendre d'abord le faisceau aussi fixe que possible, puis amener la lame de verre que l'on examine, contre le faisceau, de manière que la couche colorée lui soit tangente. Alors on constate que ni le rouge ni le jaune ne sont optiquement vides: le faisceau se marque comme dans une solution colloïdale en prenant une couleur propre. Dans le verre rouge coloré dans la masse, la trace lumineuse paraît brune, matte; elle rappelle la couleur de la poudre de cuivre comme on l'obtient par réduction de l'oxyde par l'hydrogène. L'opacité relative de la couleur rouge des verres colorés à la surface empêche de reconnaître, avec certitude, si cette couleur est celle du cuivre divisé; mais dans le cas du verre à l'argent, on voit la trainée lumineuse d'une couleur grisâtre, bien différente du jaune.

En somme, ces verres se comportent aussi comme des solutions colloïdales d'argent ou de cuivre, à des degrés de condensation plus ou moins prononcés. La grande opacité de ces verres, sans en excepter le verre rubis, est d'ailleurs aussi en rapport manifeste avec les propriétés optiques des solutions colloïdales colorées en général. On sait qu'il suffit souvent de très-petites quantités de substances colloïdales pour rendre un milieu opaque.

3°. Autres verres, colorés ou incolores.

J'ai examiné ensuite un certain nombre de verres incolores, ou colorés, d'une composition aussi variée que possible. Grâce à l'obligeance de Mr. le Dr. LECRENIER, je disposais, en tout, de quarante échantillons différents dont

la composition chimique était connue. Il est superflu d'entrer dans le détail de cette composition parce que le résultat des observations en est indépendant dans une large mesure, comme on va le voir. Je me bornerai à dire que les matières colorantes étaient des silicates de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt, en proportions diverses et que les verres incolores étaient, ou bien incolores par eux-mêmes, ou bien décolorés par un composé du manganèse.

Aucun des échantillons examinés ne s'est montré optiquement vide, mais la trace du faisceau lumineux n'avait pas l'aspect qu'elle prend dans un milieu trouble colloïde. La réflexion latérale de la lumière était beaucoup plus faible et causée, visiblement, par la présence de bulles de gaz plus ou moins petites ou de particules solides étrangères au verre. Si l'on fait abstraction de cette cause de réflexion qui est d'ailleurs tout accidentelle, on reconnaîtra que les silicates colorés, dissous dans le verre, se comportent comme des milieux optiquement vides pour l'intensité lumineuse dont on disposait.

Les verres incolores, d'autre part, ont permis de faire une observation particulière.

Les verres incolores par eux-mêmes font voir une légère trace bleuâtre quand ils sont éclairés par la lumière blanche. Cette trace bleuâtre change de couleur si l'on interpose des écrans colorés entre la source de lumière et le verre, et elle reste isochromatique avec l'écran coloré. En outre, sa lumière est polarisée dans un plan passant par la source lumineuse. Le cristal incolore se comporte donc comme un milieu trouble d'une ténuité extrême. Un tel milieu renvoie aussi plus facilement, comme on sait, les ondes plus réfrangibles et paraît bleu par réflexion, tandis que par transparence, il est jaune, orangé ou rouge, selon son épaisseur. Les cylindres de verre dont je disposais (longs de 0.60 m.), étaient jaunes par transparence.

Tout autre est le résultat que fournissent les verres décolorés à l'aide de composés du manganèse. Ils donnent lieu

à un phénomène de fluorescence verte d'une grande intensité. Qu'il s'agit ici d'une véritable fluorescence et non d'un phénomène de coloration de milieu trouble, c'est ce que démontre l'interposition d'écrans colorés. Les écrans violets (violet de méthyle), ou bleus (bleu de méthyle, ou verre au cobalt), sont sans influence sur la teinte verte de la trainée fluorescente, tandis que des écrans verts (sulfate de nickel), jaunes (acide picrique), rouges (ponceau de xylydine), suppriment immédiatement la trace lumineuse verte. Cette couleur verte provient donc bien d'une transformation des ondes lumineuses courtes de la lumière électrique (ondes du bleu, du violet, etc.) en ondes du vert, plus longues: en somme, c'est la définition de la fluorescence.

Il est à noter que les verres renfermant exclusivement des composés du manganèse, ou des composés du fer, ne donnent pas lieu à la fluorescence; celle-ci n'apparaît que quand il y a association des deux composés, surtout lorsque leurs proportions relatives sont telles que les teintes qui leur sont propres se complètent sous un éclairage ordinaire. Je me suis assuré que des solutions de sels ferreux et de sels manganeux, mêlées de façon à donner un liquide non coloré, ne présentent absolument pas de fluorescence. Il résulte de là que la cause de la couleur des verres teints par des combinaisons ferreuses ou manganeuses, doit être essentiellement différente, malgré la similitude des teintes, de celle de la couleur des solutions aqueuses. On conçoit alors que le pouvoir colorant d'une même quantité de fer, ou de manganèse, puisse être si différent, selon qu'elle se trouve à l'état de sel dissous dans l'eau, ou à l'état de silicate dissous dans le verre. Si l'on prépare, par exemple, une solution de sulfate ferreux renfermant exactement autant de fer sous l'unité de volume qu'un verre déterminé, on peut voir qu'une épaisseur de 27 m. m. de ce verre, équivaut sous le rapport de l'intensité de la couleur, à une épaisseur de 1.30 m. de la solution.

L'illumination du verre à vitre a déjà été constatée par

BREWSTER en 1848 ¹⁾. LALLEMAND ²⁾ et LOMMEL ³⁾ la signalent aussi, respectivement en 1869 et en 1878. Mais ces auteurs ont cru avoir à faire à un phénomène général; ils n'ont pas distingué le cas où il se produit une illumination proprement dite, due à un trouble du verre, et celui où la fluorescence verte a lieu.

En résumé, un faisceau de lumière intense peut servir de moyen d'investigation dans le cas des solutions solidifiées, des verres, comme dans le cas des liquides. Il permet de reconnaître, avec facilité que le verre, comme l'eau, admet des solutions de caractères différents: des solutions colloïdales et des solutions non colloïdales. Les métaux tels que l'or, l'argent, le cuivre, donnent des types de solutions colloïdales dans les verres qu'ils colorent. Les silicates chromogènes donnent des solutions paraissant optiquement vides dans les conditions où les précédentes s'illuminent, ou des solutions qui ne sont troublées qu'accidentellement. Enfin, dans le cas de l'association des silicates ferreux et manganeux, le milieu manifeste une fluorescence particulière.

Liège, Décembre 1900.

¹⁾ Pogg. T. 73, p. 531—548.

²⁾ Comptes Rendus, T. 69, p. 1294.

³⁾ Ann. Phys. (3). T. 3, p. 113.