

Sur la diffusion de la lumière par les solutions.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique [Classe des sciences], n° 4, pp. 300-315, 1899.)

J'ai montré, dans un travail précédent (*), qu'il était possible d'enlever à l'eau distillée toutes les poussières dont elle se charge au contact de l'air ou des vases par lesquels elle passe. Il suffit pour cela de déterminer dans son sein la coagulation d'une solution colloïdale d'un hydrate doué de la propriété de se précipiter en une masse *amorphe, gélatineuse*, et non à l'état *grenu*. Les hydrates de fer, d'alumine, de zinc et de cadmium ont fourni des résultats satisfaisants lorsque, bien entendu, on prenait soin d'éviter d'une façon complète le contact de l'air ambiant. Les particules solides, invisibles, qui étaient suspendues dans l'eau, se trouvaient alors *enrobées* ou *collées* par le précipité et se déposaient avec lui. Un repos absolu durant quelques jours achevait la clarification.

L'eau préparée de cette façon ne produit plus la *diffusion* de la lumière ou sa *réflexion latérale*, comme fait l'eau purifiée par simple distillation; elle se comporte donc à l'égal d'un espace vide dans lequel la trace de la lumière n'est pas non plus visible. On peut la caractériser en disant, pour nous servir d'une expression due à Tyndall, qu'elle est *optiquement vide*.

J'ai fait remarquer, dans le même travail, l'importance physique que ce résultat peut avoir. Il prouve que le milieu élastique dans lequel se propage la lumière, l'*éther*, ne subit pas de condensation

(*) Bulletin de l'Académie royale de Belgique (Classe des sciences), n° 3, p. 174, 1899.

inégale autour des molécules de l'eau, comme l'avait cru L. Lallemand; son homogénéité reste parfaite dans tout le volume du corps transparent. S'il en était autrement, celui-ci serait le siège de réflexions et de réfractions internes dont l'effet serait la *diffusion* de la lumière : l'eau nous semblerait alors lumineuse et non sombre sur le passage de la lumière.

Cette remarque sur l'homogénéité de l'éther dans un milieu matériel réclamait, comme je l'ai déjà dit, un complément de recherches.

Il y avait lieu de s'assurer si dans les liquides formés de molécules d'espèces différentes, l'homogénéité de l'éther ne subirait pas une certaine altération se manifestant dans des conditions spéciales d'éclairage. Dans l'affirmative, l'éther devrait être regardé comme se condensant inégalement autour des molécules d'espèces différentes.

Un milieu formé de deux ou de plusieurs substances chimiques différentes n'est rien autre chose qu'une *solution*. J'ai donc étendu mes observations à des liquides de cet ordre et je me permets de résumer, dans les lignes suivantes, la suite annoncée à mon article précédent.

* * *

On a déjà fait usage de la lumière pour l'étude de la constitution de quelques solutions. A.-J.-A. Pranger (*) s'en est servi pour l'examen de la solution d'argent colloïdal, et peu après, Harold Picton et Ernest Linder (**) l'ont employée, de leur côté, dans l'examen des *colloïdes*, principalement des *solutions de sulfures de métaux*. Ils ont constaté qu'un faisceau lumineux intense, concentré par une lentille, devenait visible dans une solution de ce genre. Ils en concluent que les solutions colloïdales sont à assimiler à des *milieux troubles*, la trace du faisceau devenant visible parce que, comme dans l'expérience bien connue de Tyndall sur les condensations nuageuses, la lumière se réfléchirait sur les particules distinctes suspendues dans l'eau. Picton et Linder n'ont toutefois pas examiné spécialement les solutions pures véritables, c'est-à-dire celles que l'on doit regarder comme dépourvues de particules en suspension; le

(*) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. IX, p. 123, 1890.

(**) *Chem. Soc.*, t. XLI, pp. 137 et 148, 1892.

moyen de préparer un liquide optiquement vide n'était d'ailleurs pas connu à l'époque où ils ont opéré. Néanmoins, les auteurs ont conclu que la *diffusion* de la lumière pouvait se produire aussi dans les solutions proprement dites lorsque les molécules du corps dissous occupaient un volume assez grand, parce que certaines solutions non colloïdales leur avaient rendu visible la trace du faisceau lumineux. Aussi admettent-ils qu'il n'y a pas de démarcation radicale entre les colloïdes et les solutions parfaites. Entre les cas limites bien caractérisés viendraient s'échelonner des cas intermédiaires et former une suite continue de modifications de transition.

Le travail des savants anglais apporte une contribution précieuse à la solution du problème qui nous occupe; il demande néanmoins à être étendu, car il est resté dans le cercle spécial de solutions colloïdales dont il se proposait de pénétrer la structure. Il y a lieu aussi de vérifier si véritablement la *diffusion* a sa cause dans la grandeur des molécules des corps dissous plutôt que dans un défaut de combinaison avec le dissolvant. On verra, pour ce dernier point, dans les lignes suivantes que telle substance qui produit la diffusion de la lumière dans un liquide donné, ne la produit pas dans un autre. Il semble donc que la réflexion latérale de la lumière dépende moins de la grandeur moléculaire de la substance dissoute que de la perfection de la solution.

Il est entendu toutefois que l'on n'a pas en vue, pour le moment, les phénomènes de *fluorescence* que nombre de corps, surtout les corps carbonés, peuvent présenter. Ceux-ci semblent avoir véritablement leur cause dans la composition ou la structure de la molécule chimique, et non dans le fait de la dissolution, puisque beaucoup de substances, liquides ou solides, sont fluorescentes par elles-mêmes.

Il est d'ailleurs très aisé de distinguer la diffusion et la fluorescence. La diffusion, ou réflexion interne de la lumière incidente sur des particules en suspension, est provoquée par un défaut d'homogénéité du liquide; elle a lieu avec tous les rayons lumineux, quelle que soit leur longueur d'onde; il suffit uniquement que l'intensité de la lumière soit assez forte. La fluorescence, au contraire, cesse sitôt qu'on a éliminé de la source lumineuse les rayons à *ondes courtes*, par interposition d'un écran absorbant ou autrement. C'est que la fluorescence est le résultat de la conversion d'ondes lumineuses courtes en plus longues au sein de la matière fluorescente : il est

donc évident qu'une lumière dépourvue d'ondes courtes ne pourra occasionner une conversion de l'espèce.

*
**

Les matières qui ont été soumises à l'examen sont de trois catégories : 1° des sels de métaux alcalins et alcalino-terreux; 2° des sels de métaux terreux et de métaux lourds; 3° des colloïdes proprement dits.

Les solutions, préparées comme il sera dit plus loin, étaient contenues dans un petit ballon sphérique en verre et recevaient la lumière de l'arc électrique (110 volts et 12 ampères) d'une lampe de Duboscq; un système de lentilles concentrait la lumière en un cône dont le sommet se trouvait au centre du ballon. Dans le cas de l'irradiation, toute la trace du cône lumineux devenait visible dans le liquide.

Solutions de sels de métaux alcalins et alcalino-terreux.

La préparation de solutions optiquement vides des chlorures, bromures, chlorates et nitrates de sodium, potassium, ammonium, calcium et baryum, ne présente aucune difficulté, mais elle demande un certain temps. Il suffit d'ajouter à la solution des sels dans l'eau distillée quelques gouttes d'une solution colloïdale d'*hydroxyde ferrique*, ou mieux encore d'*hydroxyde de cadmium* ou de *zinc*, et de boucher définitivement le ballon (*). La solution colloïdale se coagule aussitôt au contact du sel; on agite vivement et on laisse déposer. On répète l'agitation un certain nombre de fois, puis on abandonne au repos absolu. L'hydrate gélatineux formé entraîne complètement toutes les matières suspendues primitivement dans les solutions.

Le titre des solutions a varié dans des limites très larges; il a été fait usage, pour chaque espèce de sel, de solutions concentrées et de solutions étendues.

(*) Voir mon travail précédent Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* [Classe des sciences], n° 3, p. 174, 1899.)

Aucune de ces solutions n'a produit la diffusion de la lumière électrique : la lumière traversait les ballons sans produire de trace visible. On avait donc affaire à des liquides *optiquement vides*.

Solutions de sels de métaux terreux et de métaux lourds.

La clarification des solutions des sels d'aluminium, de chrome, de fer, de manganèse, de zinc, de cobalt, de nickel, de cadmium, de cuivre, de mercure, de plomb par le procédé précédent n'est plus possible par suite de la réaction chimique des hydrates avec ces sels et de la formation de composés basiques. J'ai dû me borner à comparer la diffusion des solutions filtrées avec celle d'un même volume d'eau distillée ayant subi exactement le même traitement. Il n'y avait aucun inconvénient à opérer de la sorte, car un certain nombre de ces solutions donnaient un résultat très différent de l'eau distillée, comme on va le voir.

Le résultat général peut se résumer en disant que les chlorures, chlorates, sulfates ou nitrates de zinc, cadmium, manganèse, cobalt, nickel, quel que soit leur état de dilution, donnent des solutions qui ne diffèrent pas de l'eau distillée sous le rapport de la diffusion. Il est très probable, sinon certain, que *par elles-mêmes* elles sont optiquement vides. Il en est autrement des sels d'aluminium, de chrome, de fer, de cuivre, de mercure, de plomb, surtout des chlorures des premiers de ces métaux. Leur solution *neutre* fait apparaître vivement le *cône* de la lumière électrique pour un degré donné de dilution; elle se comporte, par conséquent, comme un liquide trouble, bien que, dans les conditions normales d'éclairage, elle paraisse parfaitement limpide. Dans le cas du chlorate de plomb, la dilution seule finit déjà, à la vérité, par troubler le liquide d'une manière évidente, mais le cône lumineux se marque bien avant ce moment. Il est à présumer que chez ces sels l'*hydrolyse* produite par l'eau est assez avancée pour rompre l'homogénéité de la solution : on se trouverait en présence d'un liquide contenant une solution colloïdale d'un hydroxyde à côté du sel normal et de l'acide libre.

Cette supposition se vérifie d'une manière complète par l'expérience. Si l'on fait rétrograder l'hydrolyse en ajoutant à ces solutions une proportion convenable d'acide chlorhydrique, la diffusion

diminue jusqu'à disparaître complètement. D'un autre côté, si l'on dissout dans les chlorures de fer, d'aluminium ou de chrome un peu d'hydrates du même nom, le cône lumineux se marque d'une manière extraordinaire. Le phénomène est particulièrement instructif avec la solution de chlorure de chrome. Quand ce sel a dissous de l'hydrate de chrome, il est de couleur violacée sous faible épaisseur, tandis que sur une épaisseur plus grande, il est, comme on sait, rouge par transparence; dans la lumière électrique, il montre un cône intense, de couleur *verdâtre*, ce qui tend bien à prouver que la lumière se réfléchit sur une substance spéciale.

Le sulfate de cuivre permet de faire une observation analogue; elle est toutefois plus délicate. La solution concentrée de sulfate de cuivre montre un faible cône lumineux. A la suite de la dilution, le cône s'accuse davantage, et quand la dilution est devenue telle que la solution ne paraît presque plus bleue, le cône se marque cependant et tranche par sa couleur bleu clair, semblable à l'hydrate de cuivre, sur le liquide moins coloré.

En vue d'étendre ces observations, j'ai traité alors les solutions des chlorures des autres métaux cités (hormis le plomb) par leurs hydrates correspondants, bien que ces chlorures ne passent pas pour donner des composés basiques solubles, et j'ai examiné les liquides à la lumière. Le résultat est resté incertain, probablement nul, pour les chlorures de cuivre, de nickel, de cobalt, mais les chlorures de zinc, de cadmium, de mercure ont montré alors un cône lumineux intense. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique faisait disparaître le cône.

Il est donc démontré que des solutions limpides dans les conditions ordinaires d'éclairage apparaissent *troubles* dans un éclairage linéaire intense, par suite de la modification physique et chimique de la solution. Ce fait peut servir à découvrir des solutions imparfaites là où on ne les soupçonnait pas. Ainsi, on sait que le chlorure ferrique donne avec l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique une solution parfaite, de couleur *jaune clair*. Si on ajoute de l'eau, la solution brunit malgré la dilution, car elle devient colloïdale, comme on vient de le dire; mais si, au lieu d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique, la solution brunit également, et alors elle irradie aussi la lumière. La solution du chlorure ferrique dans l'acide

chlorhydrique pur n'est donc pas parfaite (*); elle se comporte comme une solution colloïdale.

Solutions colloïdales proprement dites.

On l'a rappelé plus haut, Picton et Linder ont déjà examiné un certain nombre de solutions colloïdales dans un *éclairage linéaire* puissant, savoir : les sulfures d'arsenic et d'antimoine, les hydrates d'alumine, de chrome, de fer, les acides silicique et molybdique, les solutions de cellulose, d'amidon, de rouge Congo, d'hémoglobine et de rouge Magdala. Ils ont observé que chacune de ces matières donnait un cône lumineux prononcé pendant l'*éclairage linéaire*.

J'ai examiné, de mon côté, des solutions étendues, bien limpides, de substances dont le caractère *colloïdal* ne fait pas de doute, savoir : des solutions aqueuses de gélatine, de gomme arabique, de dextrine; des solutions de diverses résines ou laques dans l'alcool (colophane, baume de Canada, mastic, gomme laque); des solutions de savon de soude, reposées depuis plus de deux ans, et des solutions étendues de silicates alcalins (**); en outre, des solutions de bleu de Williamson, de bleu de Prusse, de bleu de phényle (bleu BBS). Toutes ces solutions ont donné un cône de lumière intense, généralement blanc. Le bleu de Williamson donne cependant un cône *bleuâtre*, quand sa solution est concentrée, et qui devient d'un *très beau violet* à la suite de la dilution. On n'a toutefois pas affaire à un phénomène de fluorescence, car le cône persiste quand la lumière traverse un milieu jaune, de manière à perdre ses ondes les plus réfrangibles; seulement la couleur du cône devient alors *verdâtre*.

Les observations de Picton et de Lindner se confirment donc. Cependant, il s'agit de s'assurer, autant que possible, si la diffusion de la lumière a pour cause l'*imperfection* des solutions ou si elle est

(*) Ceci est à rapprocher du fait de l'insolubilité de $AlCl_3$ dans l'acide chlorhydrique saturé à froid.

(**) Les savons sont dissociés par l'eau en base et en solution (colloïdale) d'acides gras; voir *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. XXVII, p. 552, 1899. Quant aux silicates alcalins, on sait depuis longtemps, par les travaux de Kohlrausch, qu'ils sont complètement dissociés sitôt que la proportion de l'eau dépasse environ 150 fois celle du silicate.

plutôt une conséquence de la *grandeur* des molécules des corps solubles. Or il existe des substances qui se comportent comme des colloïdes vis-à-vis d'un dissolvant donné et comme des corps solubles vis-à-vis d'un autre; il est donc intéressant de vérifier si la diffusion de la lumière se modifie avec la nature du dissolvant. Dans l'affirmative, on peut être porté à regarder l'état colloïdal comme la cause principale de la diffusion; la conclusion serait certaine s'il était prouvé que la grandeur des molécules est véritablement la même dans les deux dissolvants. C'est pour prévenir autant que possible une objection de ce côté qu'il a été fait usage d'abord des substances suivantes :

La *fuchsine* est soluble dans l'eau et dans l'alcool, bien qu'à des degrés inégaux. On peut faire deux solutions ayant la même intensité de couleur, quoique la solution alcoolique soit toujours de nuance un peu plus pourpre. La différence est cependant si faible qu'il ne paraît guère possible d'en attribuer la cause à une inégalité dans la grandeur des molécules de fuchsine dans les deux liquides. Eh bien, la solution aqueuse provoque une diffusion intense de la lumière, tandis que la solution alcoolique ne produit pas un cône lumineux plus fort que l'alcool lui-même.

La *vésuvine* (*brun de phényle*) se dissout aussi dans l'eau et dans l'alcool; les deux solutions ont la même nuance quand elles sont également diluées. Ici encore la solution aqueuse provoque une diffusion prononcée, tandis que l'autre se comporte, dans la lumière, comme l'alcool lui-même.

L'effet est évident quand la dilution est poussée assez loin; des solutions plus concentrées sont trop opaques pour permettre de saisir avec facilité une différence. L'état colloïdal de la solution aqueuse de vésuvine est démontré d'ailleurs par ce fait que la matière est précipitée de sa solution, comme tous les colloïdes, par addition d'un sel.

Le *tanin* est soluble dans l'eau et dans l'acide acétique. D'après Paterno (*), la solution aqueuse serait colloïdale, car son point de congélation n'est pas abaissé dans la mesure voulue par la loi de Raoult pour une solution véritable.

(*) *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. IV, p. 457.

La solution acétique, au contraire, présente un abaissement normal du point de congélation tel qu'on peut le calculer en partant de la formule $C_{14}H_{12}O_{10}$. Les propriétés colloïdes des corps ne se révèlent donc pas dans tous leurs dissolvants. L'examen des solutions dans la lumière linéaire conduit à la même conclusion.

La solution de tanin dans l'eau, déjà faiblement trouble, quoi qu'on fasse, à la lumière du jour, provoque la formation d'un cône lumineux intense dans la lumière électrique. La solution acétique, d'autre part, d'aspect déjà plus limpide par elle-même, donne néanmoins lieu à un cône lumineux, mais celui-ci bien moins opaque que le précédent.

On est très probablement en présence ici d'un double phénomène d'illumination. En effet, le cône lumineux, un peu bleuâtre, produit par la solution acétique, s'éteignait en grande partie à la suite de l'interposition d'un écran jaune; la solution était donc douée de *fluorescence*. Quoi qu'il en soit de cette complication, la transparence plus grande de la solution acétique ne m'a pas paru douteuse.

J'ai essayé enfin si le *savon de soude*, qui n'est qu'imparfaitement soluble dans l'eau (voir plus haut), ne donnerait pas une solution sans diffusion avec un mélange d'alcool et d'éther. On sait, en effet, que les acides gras supérieurs, insolubles dans l'eau, se dissolvent bien dans l'alcool et l'éther. Le résultat de l'examen est aussi d'apparence indécise, parce que les solutions alcooliques éthérées de savon, bien limpides d'ailleurs, ont présenté une forte et belle fluorescence bleue dans la lumière électrique. À l'aide d'un écran jauné, on la supprimait entièrement et l'on ne voyait plus que le cône dû à la réflexion *particulière* de la lumière, cône qui n'a pas paru plus marqué que celui donné par le dissolvant seul.

Conclusion.

Il résulte des faits précédents que les solutions qui, à la lumière du jour, ne se distinguent pas les unes des autres sous le rapport de la limpidité, forment néanmoins deux classes qui se marquent nettement dans une *lumière linéaire* intense. La première classe comprend les *solutions optiquement vides* quand elles sont dans leur état normal, et la seconde, les solutions incomplètement transparentes.

Les premières représentent nécessairement un milieu transparent parfaitement homogène. Cette condition *physique* est sans doute subordonnée à une *homogénéité chimique moléculaire* également parfaite. S'il en est ainsi, on doit regarder ces solutions comme une *interabsorption* du corps soluble et du dissolvant, et non comme un mélange intime de substances ayant conservé, jusqu'à un certain point, leur caractère propre. L'éther lumineux devra posséder, à la vérité, une densité plus grande dans les solutions parfaites que dans le vide, mais on ne peut admettre qu'il se condense inégalement dans le corps même de la solution, sinon tous les points de la solution ne seraient pas doués du même potentiel.

On remarquera que les solutions *optiquement vides* sont des électrolytes, sans que cependant la réciproque soit vraie : beaucoup d'électrolytes manquent de transparence parfaite. D'une manière générale aussi, les solutions *non électrolytes* ne sont pas optiquement vides.

On admet aujourd'hui que les *électrolytes* sont constitués d'une façon particulière : le dissolvant opérerait déjà la division de la molécule chimique en fragments (*ions*), portant chacun une charge d'électricité, et le courant électrique n'effectuerait que l'orientation et la *décharge* des ions, de manière à permettre à la matière de prendre l'état *neutre* sous lequel nous la connaissons.

Si l'on accepte cette hypothèse, on devra regarder la présence des *ions libres* dans le dissolvant comme ne déterminant pas une condensation inégale de l'éther au point d'altérer la transparence du liquide. En réalité, les forces électrostatiques elles-mêmes produiront une distribution homogène des ions dans le liquide, de sorte que l'ionisation exercera, tout au plus, une influence sur l'indice de réfraction de la lumière, mais non sur la transparence proprement dite.

Les solutions de la seconde classe se comportent le plus souvent d'une manière différente. On observera que si elles dérivent d'un sel formant un électrolyte par sa dissolution dans l'eau, celui-ci a toujours pour base un métal dont l'oxyde (ou l'hydrate) est insoluble dans l'eau, par exemple le sulfate de cuivre ou le sulfate d'aluminium. Ensuite, la diffusion de la lumière, ou le défaut de transparence, n'apparaît qu'après une dilution suffisante de la solution. Or, on sait que les sels des métaux lourds subissent de la part du

dissolvant, avec plus ou moins de facilité, selon l'espèce, une *dissociation hydrolytique* qui a pour effet de mettre en liberté une partie de la base sous forme d'hydrate, l'eau se substituant par sa masse à l'action chimique de l'acide devenu nécessairement libre par la même circonstance. On peut donc dire ici que la dissociation hydrolytique, contrairement à la dissociation électrolytique, se révèle dans la lumière linéaire; l'hydrate du métal, bien que tenu encore en solution, a néanmoins repris suffisamment d'*individualité* pour que l'homogénéité de la solution soit rompue et pour que la lumière incidente subisse une réflexion *particulière*.

Quand les solutions de la seconde classe sont vraiment *non électrolytes*, c'est-à-dire *colloïdales*, elles produisent la diffusion de la lumière, quel que soit l'état de la concentration. Elles ne sont donc jamais des milieux complètement homogènes. Les essais qui ont été faits pour connaître la *grandeur moléculaire* des colloïdes ont fait voir que ceux-ci sont toujours des *complexes* moléculaires plus ou moins grands qui ne sont pas en combinaison intime avec le dissolvant. Le faible abaissement du point de congélation d'une solution colloïdale, ou, fait du même ordre, la faible élévation du point d'ébullition, en fournissent une preuve suffisante. La lumière peut donc se réfléchir sur ces molécules, comme sur des particules en suspension, et produire un éclairage latéral du liquide. On conçoit, d'autre part, que des corps dont la molécule est compliquée plutôt par le nombre des atomes intégrants que par l'association de molécules relativement simples par elles-mêmes, pourront se comporter comme des matières colloïdales vis-à-vis de la lumière. C'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer l'illumination de la plupart des corps organiques. Néanmoins, la cause de cette illumination résidant dans une complication atomique plutôt que moléculaire, il pourra se manifester des phénomènes particuliers, les phénomènes de fluorescence, qui s'observent, ainsi que je m'en suis assuré, avec nombre de substances organiques liquides, même en dehors de toute solution.