

## Sur la transparence des solutions des sels incolores.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> sér., t. XXXI, n<sup>o</sup> 6, pp. 640-654, 1896.)

J'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie (\*) le résultat de recherches que j'ai entreprises récemment, *Sur la couleur des alcools*; je désire aujourd'hui faire connaître des observations d'un ordre analogue, auxquelles les solutions des *sels incolores* ont donné lieu.

J'ai examiné, dans l'appareil qui m'a permis de constater la couleur des alcools, c'est-à-dire dans des tubes de 26 mètres, des solutions de concentrations diverses de quelques sels blancs, dans le plus grand état possible de pureté. Cet examen avait plusieurs raisons d'être. On pouvait se demander d'abord si les sels blancs, ou passant pour tels, ont une influence appréciable sur la couleur, si tendre, de l'eau; dans l'affirmative, on pouvait espérer obtenir des renseignements sur la cause des différences de nuance constatées souvent dans les eaux des mers à forte salure ou même dans les courants marins dont la composition se modifie suivant la température. D'autre part, si l'on accepte les théories physico-chimiques modernes, on peut assimiler une solution d'un sel, dans l'eau, à une *gazéfaction* dans le dissolvant, de sorte qu'un rayon lumineux pourrait être affecté comme il le serait par la vapeur du sel, si tant est que celle-ci exerce une influence sensible à la température ordinaire. Enfin, d'après une théorie plus récente encore (\*\*), la variation de la couleur

causée par la dilution de la solution de certains sels chromogènes, par exemple du chlorure cuivrique, serait due à l'*ionisation* provoquée par l'eau: la couleur bleue de ce chlorure serait celle du *cation cuivre*, tandis que l'*anion chlore* n'aurait pas d'influence, ou ne jouerait qu'un rôle effacé. En un mot, les cations des sels des métaux pourraient avoir une couleur propre, différant absolument de la couleur du sel reconstitué à la suite de la décharge électrique réciproque de ses ions. Il n'est donc pas sans motif de s'assurer si des sels qui sont incolores à l'état électrique neutre, intégral, présentent, ou ne présentent pas, des phénomènes optiques en solution étendue, ionisée, lorsque l'on considère celle-ci sous une épaisseur suffisante.

Telles sont les idées qui ont été l'origine des recherches présentes. Quant aux résultats, je les formulerai, dès maintenant, d'une manière générale, afin de faciliter l'intelligence des expériences dont la relation terminera cette note, d'autant que les énormes difficultés pratiques qu'il a fallu vaincre, obligent à entrer dans des détails techniques qui n'ont qu'un intérêt spécial.

Aucune des solutions des sels examinés n'a présenté le moindre vestige de *couleur*, même sous 26 mètres d'épaisseur, quel qu'ait été l'état de la concentration.

Les sels de lithium, sodium, potassium, magnésium, calcium, strontium et baryum sont donc absolument incolores. La couleur bleue pure de l'eau n'a changé, en rien, de *nuance* à la suite de la dissolution des sels. On doit aussi conclure de là que les *cations* de ces éléments ne sont en aucune façon *colorés* et que ceux des éléments alcalins et alcalino-terreux que renferme l'eau de la mer ne jouent pas le rôle de matières colorantes dans le phénomène de la coloration de l'eau. L'augmentation de la nuance bleue doit être cherchée ailleurs, sans doute dans la plus grande illumination qui se produit, comme je l'ai montré récemment (\*), lorsque des différences de température engendrent des courants de convection, ainsi que dans un facteur nouveau dont il va être question.

(\*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, pp. 246-256, 1896.

(\*\*) Voir W. NERNST, *Theoretische Chemie*, p. 321.

(\*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, pp. 93-110 et pp. 256-260, 1896.

Mais si le résultat est négatif en ce qui concerne la *coloration* des solutions, il n'en est plus de même au regard de leur *transparence*.

Avec chacune des solutions on observe que la transparence dépend non seulement de la nature du sel dissous, mais encore du titre de la solution; elle augmente quand la concentration diminue, *mais non proportionnellement à cette diminution*; par exemple, quand une solution de chlorure de lithium au titre de 166 pour mille absorbe environ deux fois autant de lumière (exactement : 2,14 ou 1 : 0,4654; voir plus loin) qu'une épaisseur d'eau pure, une solution du même sel au titre de 1 pour mille absorbe encore 1,295 fois (ou 1 : 0,7722) autant de lumière que l'eau pure. Si l'absorption avait diminué aussi vite que la concentration, elle aurait dû tomber de 2,14 à 1,0052, ainsi qu'il est facile de le calculer. Il est donc évident que l'absorption d'une solution saline n'est pas la somme de l'absorption due au dissolvant et de l'absorption due au sel dissous; en un mot, ce n'est pas une propriété *additive*. La dilution fait naître un facteur qui contrarie la diminution du pouvoir absorbant qui serait la suite rationnelle de l'abaissement du titre, si celui-ci jouait seul un rôle dans le phénomène optique.

Il est, sans doute, difficile de pénétrer la véritable cause de ces variations de transparence; mais, si on les rapproche de certains faits offrant, dans leur allure générale, une ressemblance frappante avec elles, il devient possible d'entrevoir la solution du problème.

La conductibilité électrique spécifique des *électrolytes* dépend, elle aussi, de la concentration; elle diminue également moins vite que celle-ci. On a conclu de là que la *conductibilité moléculaire* d'une électrolyte *augmente* avec la dilution jusqu'à atteindre un certain maximum au delà duquel une dilution plus grande ne produit plus de changement.

La théorie électrochimique moderne rend compte de cette particularité, en admettant que l'électricité est véhiculée, dans une électrolyte, exclusivement par les *ions* libres du sel dissous. Un sel qui, en solution, serait absolument à l'état *intégral*, c'est-à-dire *non divisé dans ses ions*, ne serait pas conducteur de l'électricité; si, au contraire, il se trouvait totalement *ionisé*, il offrirait le minimum de résistance au passage de l'électricité.

S'appuyant ensuite sur divers faits, particulièrement sur la variation des pressions osmotiques des solutions des sels selon leur degré

de dilution, la théorie électrochimique trouve la cause de l'ionisation dans le dissolvant : *eau*.

En solution concentrée, les sels sont peu ionisés, mais à mesure que la dilution devient plus forte, l'ionisation progresse, de sorte que, pour une dilution suffisante, elle peut même être complète chez des sels déterminés. C'est alors qu'a lieu le *maximum de conductibilité électrique moléculaire*.

En résumé, une solution concentrée renferme relativement peu d'ions; mais leur nombre augmente avec la dilution.

On le voit, le parallélisme est complet entre les faits que j'ai observés et ceux dont s'occupe l'électrochimie. S'il est permis d'attribuer aux uns et aux autres la même cause, on pourra dire que l'absorption de la lumière dans la solution d'un sel dépend, à la fois, de l'absorption du dissolvant, de l'absorption propre à la nature du sel et, enfin, *surtout de la présence des ions libres*. L'absorption de la lumière ne serait donc pas nécessairement en relation simple avec la quantité absolue du sel dissous dans un poids d'eau donné, mais des liquides *isotoniques* devront différer moins dans leur transparence : c'est bien là ce que j'ai vu.

Je désire appeler encore l'attention sur un fait d'ordre assez général. On sait que les conducteurs électriques de première classe — les métaux et quelques autres corps simples ou composés — présentent tous une très grande résistance au passage de la lumière : ils sont le plus souvent opaques, même sous une très faible épaisseur. Les conducteurs de seconde classe, les électrolytes, ont passé pour transparents. D'après les observations actuelles, ils le seraient d'autant moins que leur conductibilité est plus grande. Ils se rapprocheraient, à cet égard, des conducteurs de première classe. La conductibilité des métaux étant, en somme, de dix à cent millions de fois plus grande que celle des électrolytes, on peut admettre que la transparence d'une solution doit dépasser dans la même proportion celle des métaux. On peut donner une forme tangible à cette estimation en calculant qu'un métal serait probablement aussi transparent qu'une couche de 26 mètres d'une solution saline si son épaisseur était réduite à 26 dix-millièmes ou à 26 cent-millièmes de millimètre. Or, il a été établi, surtout par Quincke en 1866 (\*), puis par

(\*) *Annalen der Physik* (5), Bd IX, 44, 177.

les recherches que M. le Prof<sup>r</sup> van Aubel a communiquées à l'Académie en 1885<sup>(\*)</sup>, que sous des épaisseurs de cet ordre extrême les métaux laissent effectivement passer de la lumière.

Il se pose à présent une question nouvelle : celle de savoir si l'ionisation d'une électrolyte n'est pas favorisée, dans une certaine mesure, par la lumière. C'est un point à vérifier. Dans le cas où le résultat de l'expérience serait positif, la conductibilité des électrolytes rappellerait celle d'une certaine variété de sélénium pour laquelle il a été montré que la résistance électrique diminue dans la lumière, encore que le fait ait été mis en doute et attribué plutôt à l'élévation de la température provoquée par l'absorption de la lumière.

Enfin, on peut se demander si les ions des sels incolores ne sont pas, en réalité, doués d'un certain degré d'opacité, comme W. Nernst admet que les ions des métaux chromogènes sont colorés. S'il en était ainsi, la lumière tombant dans une grande masse d'une solution saline, par exemple dans les eaux de la mer, ne tomberait pas nécessairement dans un milieu optiquement vide; elle pourrait subir, non seulement une absorption ayant pour effet une transformation de l'énergie lumineuse, mais aussi une réflexion plus ou moins grande dont le résultat serait de contribuer à l'illumination des eaux. Cette cause nouvelle s'ajouterait à celles que l'on connaît déjà sur l'origine de la différence optique de certains courants marins et plus généralement sur la différence d'illumination des eaux des mers et des eaux douces.

#### DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES.

##### A. — Des sels employés dans les observations.

Les sels à employer dans ces recherches devaient être stables et se prêter à une purification complète, même en grandes masses. Le choix s'est porté sur les chlorures de lithium, de sodium et de potassium, sur le bromure de potassium, sur les nitrates de sodium et de potassium et sur les chlorures de magnésium, de calcium, de strontium et de baryum; il comprend, on le voit, la plupart des sels de la mer.

(\*) Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3<sup>e</sup> série, t. XII, p. 665.

On a mis en œuvre de 5 à 8 kilogrammes de produits *purs* du commerce. Chaque sel a été dissous dans 10 à 20 litres d'eau, puis il a reçu une dizaine de grammes de sulfure de même nom que le métal du sel et il a été porté pendant deux jours à une température voisine de l'ébullition. La précipitation des sulfures insolubles étant achevée, le liquide froid a été filtré, et il a été additionné d'acide du même nom que le sel, pour détruire le sulfure en excès. La masse a été soumise à l'action de la chaleur jusqu'à rassemblement complet du soufre, puis filtrée. Une prise d'essai a été versée ensuite dans une quantité suffisante de sulfocyanure de potassium et examinée dans un tube en verre, sous une épaisseur de 5 mètres. Lorsque l'on percevait alors une coloration brun rougeâtre, le traitement au sulfure a été recommencé. Pour les sels de magnésium et de calcium, il a fallu répéter les opérations deux et cinq fois pour obtenir un produit absolument exempt de composés ferriques.

Après élimination du fer, on a procédé à la cristallisation des sels pour achever la purification.

Les produits *purs* n'ont pas donné néanmoins une solution limpide. Par un repos, même prolongé, le léger trouble qui rendait le liquide opaque sous grande épaisseur ne disparaissait pas. La filtration sur le papier s'est montrée insuffisante; on sait d'ailleurs que même l'eau pure perd de sa transparence en passant par un filtre de papier. Les choses étant telles, le travail eût dû être abandonné si je n'avais trouvé dans le *noir animal* une substance d'une efficacité complète.

Chaque solution a donc été agitée avec environ 1/2 kilogramme de noir animal récemment calciné et lavé à l'acide chlorhydrique, puis filtrée sur une colonne de noir de 10 centimètres de haut, couvrant une couche de perles de verre de plus en plus petites.

Dans ces conditions, on obtient un liquide d'une limpidité parfaite. Je me suis assuré de la chose en comparant la limpidité d'eau pure filtrée de cette façon, avec de l'eau distillée; sur une épaisseur de 26 mètres, on ne saisit aucune différence dans la transparence des deux liquides.

Chacun des dix sels a été examiné d'abord à un état de concentration voisin de la saturation; cet état différait donc, dans une large mesure, d'une espèce de sel à une autre. Après, j'ai préparé des solutions de plus en plus étendues, équimoléculaires entre elles;

pour le sel à poids moléculaire le plus faible, le chlorure de lithium, on avait les titres :

5.17 ‰, 2.86 ‰, 0.71 ‰ et 0.10 ‰;

pour le chlorure de baryum, ces titres devenaient respectivement :

25.3 ‰, 14 ‰, 3.5 ‰ et 0.5 ‰.

B. — *Manière de mesurer l'absorption de la lumière par les diverses solutions.*

L'absorption de la lumière par les diverses solutions a été déterminée comparativement avec l'absorption d'une égale épaisseur d'eau pure.

J'ai donc fait usage des deux tubes en verre de 26 mètres de long dont l'installation a été décrite dans un travail antérieur (\*). L'un des tubes recevait l'eau pure et l'autre, successivement, les diverses solutions. Par suite de la faiblesse extrême de la lumière à la sortie des tubes, il n'a pas été possible de procéder à des mesures photométriques à l'aide d'un appareil utilisant, comme dans le spectrophotomètre d'Arthur Koenig, la polarisation de la lumière et son extinction graduelle par la rotation d'un prisme de Nicol. J'ai dû recourir au procédé des *lames absorbantes*, que j'ai fait connaître dans mon travail sur la couleur des alcools (\*\*).

L'intensité  $I$  de la lumière qui passe par un paquet de lames absorbantes est donnée, comme on sait, par la relation

$$I = Ae^{-na},$$

$A$  étant l'intensité de la source lumineuse;  
 $a$ , l'absorption produite par une lame;  
 $n$ , le nombre des lames.

(\*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, pp. 95-110.

(\*\*) *Idem*, p. 249.

Si nous désignons par  $I_1$  l'intensité de la lumière après son passage par le tube à eau pure, nous pourrions encore écrire :

$$I_1 = Ae^{-n_1a};$$

et si  $I_2$  est l'intensité de la lumière de la même source après son passage par une solution saline :

$$I_2 = Ae^{-n_2a},$$

d'où l'on tire

$$I_2 = I_1 e^{a(n_1 - n_2)};$$

c'est-à-dire que pour déterminer l'absorption de la solution saline *relativement à l'absorption de l'eau*, on n'a qu'à chercher, par l'observation, la différence  $n_1 - n_2$ , ou, ce qui revient au même, combien il faut interposer de lames absorbantes entre le tube à eau et l'œil pour amener l'égalité de sensation lumineuse entre les deux tubes. On possède alors les éléments nécessaires pour résoudre l'équation, car  $a$ , qui est une constante, a été déterminé spécialement au moyen d'un photomètre.

Il est évident que si l'œil pouvait saisir des différences d'intensité lumineuse infiniment petites, la méthode serait d'autant plus précise que  $a$  serait plus petit. En fait, l'œil apprécie mal de petites différences d'intensité, et l'on reste dans des conditions plus pratiques et plus commodes en prenant des lames pour lesquelles  $a$  n'est pas trop petit. A titre de renseignement, je dirai que le verre que j'ai choisi annulait la lumière du soleil réfléchi par un mur blanc jaunâtre, sous une épaisseur de 84 à 86 millimètres, ce qui représente 40 à 41 lames. Les essais photométriques ont donné à  $a$  la valeur 0.255.

Bien que la formule

$$I_2 = I_1 e^{a(n_1 - n_2)}$$

soit indépendante de  $A$ , c'est-à-dire de l'intensité de la source lumineuse, on n'obtient des résultats satisfaisants que si l'on opère lorsque celle-ci a la même valeur ou à peu près. Une même solution

saline fournit d'autres résultats quand la source lumineuse est faible ou quand elle est forte. Les choses se passent comme si la lumière donnait plus d'opacité à la solution saline. La constatation certaine de cette particularité, dont la portée ne peut échapper puisqu'elle prouverait que *la lumière augmente l'ionisation des solutions salines*, ne pourra être faite qu'à l'aide d'appareils précis, en suivant une méthode non sujette à caution et en subissant un contrôle par la variation de conductibilité électrique qu'une électrolyte peut révéler quand on l'examine sur une grande épaisseur. Je me propose de reprendre ce point spécialement; pour le moment, ayant eu en vue d'acquérir des renseignements plutôt *qualitatifs* que *quantitatifs* sur l'opacité des solutions, je pouvais me contenter d'opérer ainsi qu'il vient d'être dit, en bornant toutefois mes observations au moment où le soleil du matin éclairait le mur qui servait de réflecteur.

Une condition de la plus haute importance doit être réalisée, si l'on ne veut s'exposer à de fortes méprises. La température des deux tubes doit être absolument égale dans toute leur étendue, sinon il se produit un obscurcissement sur lequel j'ai déjà eu l'occasion d'attirer l'attention (\*). Aussi faut-il que les tubes soient disposés dans un endroit ne recevant aucun éclairage latéral et les observations doivent-elles avoir lieu le matin, après que la nuit a effacé les inégalités de température.

C. — *Analyse spectrale des solutions salines.*

Pour procéder à l'analyse spectrale des solutions, j'avais disposé un spectroscope Duboscq au-devant du tube de 26 mètres et j'avais eu recours à la lumière d'une lampe à arc alimentée par une force électromotrice de 75 volts.

Aucune des solutions salines n'a donné un spectre différent de celui de l'eau pure; même l'étroite bande d'absorption D,  $\frac{1}{4}$  C, constatée d'abord par J.-L. Soret (\*\*), n'est altérée en rien par la

(\*) Sur le rôle des courants de convection calorifique dans le phénomène de l'illumination des eaux limpides. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, pp. 93-110.)

(\*\*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, 3<sup>e</sup> série, t. XI, p. 276.

dissolution des sels. Ces résultats prouvent bien que les sels sont incolores; aussi n'y a-t-il pas lieu d'insister davantage sur ce point.

D. — *Résultats numériques relatifs à la transparence des solutions salines.*

Ces résultats sont groupés par familles de sels. La transparence de l'eau ayant été prise pour unité, les valeurs se rapportant aux sels sont toutes des fractions.

On se rappelle que l'estimation de la transparence des sels a été faite en interposant entre le tube à eau et l'œil des lames absorbantes jusqu'à amener l'égalité de sensation entre les deux tubes. Les valeurs de I (intensité de la lumière ayant traversé les solutions) varient donc par sauts brusques correspondant à l'addition de chaque lame.

Voici le tableau de la correspondance des nombres calculés suivant

$$I_2 = I_1 e^{n \times 0,255}$$

0,772	correspond à	1	lame.
0,600	—	2	lames.
0,465	—	3	—
0,360	—	4	—
0,279	—	5	—
0,216	—	6	—
0,167	—	7	—

Dans chacun des tableaux, la première ligne est celle des solutions concentrées qui ne sont pas en rapport moléculaire simple; les lignes suivantes portent chacune des concentrations *équimoléculaires*.

1.

LiCl		NaCl		KCl		Kbr	
Titre %	I.						
16,16	0,465	24,50	0,168	22,23	0,216	20,00	0,168
5,17	0,360	7,11	0,279	9,61	0,279	14,47	0,216
2,86	0,360	3,93	0,360	5,01	0,360	8,00	0,465
0,71	0,600	0,98	0,465	1,25	0,600	2,00	0,600
0,10	0,772	0,14	0,600	0,18	0,600	0,28	0,600

2.

NaNO <sub>3</sub>		KNO <sub>3</sub>	
Titre %	I.	Titre %	I.
37,73	0,465	20,00	0,360
10,34	0,279	12,28	0,279
5,72	0,360	6,80	0,465
1,43	0,465	1,70	0,465
0,20	0,600	0,24	0,600

3.

MgCl <sub>2</sub>		CaCl <sub>2</sub>		SrCl <sub>2</sub>		BaCl <sub>2</sub>	
Titre %	I.						
22,04	0,360	26,60	0,279	—	—	—	—
11,60	0,360	13,50	0,279	19,27	0,360	25,30	0,465
6,42	0,465	7,47	0,360	10,66	0,360	14,00	0,465
1,60	0,465	1,88	0,465	2,66	0,465	3,50	0,772
0,23	0,600	0,26	0,600	0,38	0,465	0,50	0,772

Ce dernier tableau prouve que l'eau de cristallisation du sel n'a pas d'influence visible sur le phénomène d'absorption de la lumière par la solution.

Les conclusions générales à déduire des trois tableaux ont été formulées dans les premières pages de cette note.