

Sur l'illumination de quelques verres.

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique [Classe des sciences], n° 12, pp. 1014-1027, 1900.)

J'ai constaté, il y a déjà quelque temps (*), qu'un éclairage intense décèle, dans un liquide, non seulement les particules microscopiques qui composent les solutions colloïdales, mais encore les particules que le microscope est impuissant à faire voir. Par exemple, quand on dirige un faisceau parallèle de rayons lumineux intenses dans une solution d'un sel pouvant fournir, par hydrolyse, un hydrate insoluble dans l'eau, le faisceau lumineux se marque à travers le liquide et prend une couleur en rapport avec la couleur propre à 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 prend la teinte verdâtre de l'*hydrate de chrome*. Les solutions *optiquement vides* ne peuvent être préparées qu'à l'aide de sels dont les bases, aussi bien que les acides, sont véritablement solubles dans l'eau.

Ce résultat ne concorde pas avec les conclusions que lord Rayleigh a tirées de son étude théorique de la réflexion de la lumière sur de petites particules. La lumière réfléchie doit 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 renseignements sur les dimensions des particules en suspension

(*) Bulletin de l'Académie royale de Belgique (Classe des sciences), nos 3-4, pp. 174-300, 1899.

dans l'eau et que, d'autre part, les calculs de lord Rayleigh supposent une matière sans couleur propre.

Un faisceau de lumière intense est, en somme, un instrument d'investigation qui peut être très utile dans certaines questions où les procédés ordinaires sont en défaut.

Parmi celles-ci se trouvent, 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, en effet, que dans des conditions déterminées de *recuit* des produits fabriqués.

Je me suis proposé de vérifier dans quelle mesure un faisceau de lumière 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 de toucher seulement le cas spécial où la lumière peut servir de moyen d'investigation.

*
* *

Verre rubis.

Le *verre rubis*, ou *verre à l'or*, est préparé, comme on sait, en mêlant aux matières devant former le *verre*, ou mieux le *crystal*, quelques dix-millièmes, en poids, de chlorure d'or. La fusion, qui doit avoir lieu à haute température, donne d'abord une masse vitreuse incolore quand elle est refroidie. Ce n'est qu'à la suite d'un *recuit* à une température déterminée, 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 bleuâtre, puis brun, et se remplit, finalement, 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 l'or dans le verre et de s'assurer si les changements de couleur correspondent à des états différents. On ne peut faire que des suppositions, savoir : le verre incolore renfermerait l'or à l'état de silicate (H. Rose, 1847), mais ce silicate se décomposerait, pendant le *recuit*, en oxyde aureux (Au_2O) qui causerait la coloration; dans le cas d'un *recuit* trop pro-

longé, l'oxyde aureux se réduirait et alors apparaîtraient les tons bleus, puis bruns, et enfin l'opacité.

Toutefois, les sels d'or connus se décomposant tous à une température inférieure à la fusion du verre, ces suppositions manquent 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, tel qu'il apparaît dans la réduction lente du chlorure par le phosphore (Faraday, 1857; Müller, 1871; Ebell, 1874), ou par pulvérisation sous l'eau par l'arc électrique (Bredig), colorait l'eau en rouge violacé. On n'expliquait pas, cependant, 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 produit par un arc électrique de 110 volts dans la lanterne de Duboseq.

Les essais ont été faits sur de petits cylindres de 0^m10 de long et 0^m03 de diamètre, que je dois à l'obligeance de M. le Dr A. Lécrozier, chef de fabrication à la Cristallerie du Val-Saint-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 *bleu-pourpre*.

Le cylindre *incolore* laissait passer le faisceau lumineux 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 et rappelait alors les traces que donnent, 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 fût tangent à la surface intérieure, c'est-à-dire de façon qu'il ne fût plus couvert de la matière rouge, on constatait aisément qu'il avait une couleur propre. Il n'était pas *rouge*, comme on aurait pu le penser, mais *jaune d'or*, et donnait à croire que la lumière se trouvait effectivement réfléchie par de petites particules d'or. Ce phénomène était de plus en plus accusé 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 le cylindre de verre et la source lumineuse, des écrans colorés. L'intensité de la trace lumineuse, ainsi que sa couleur, se sont montrées absolument indépendantes de la longueur d'onde de la lumière incidente.

On le voit donc, le faisceau lumineux 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.

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 lumineux 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 onze à douze lames (une observation précise n'est pas possible), tandis que le cylindre rouge en exigeait huit à neuf et le cylindre rose seulement trois. Une détermination empirique, à l'aide du photomètre de Bunsen, du pouvoir absorbant de chacune de ces piles de lames, a donné les relations suivantes :

Si la lumière de la lanterne vaut	100
La lumière ayant passé par 3 lames sera	45
— — 8 à 9 —	14 à 11
— — 11 à 12 —	8 à 7

On le voit donc, le trouble des cylindres de cristal demande un éclairage de plus en plus intense, pour devenir visible, à mesure que le *recuit* a moins duré. Ceci n'a rien que de très naturel; je n'aurais certes pas mentionné le fait s'il n'était de nature à suggérer l'idée d'une conséquence qui peut avoir une certaine portée.

Puisque, pour une intensité donnée d'éclairage, il y a un degré de coloration du cristal pour lequel la trace lumineuse ne se marque pas, on peut 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 corps solides, de liquides ou de gaz, ne sont 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 molécules seraient plus grosses. Dans ces conditions, il ne serait plus possible de distinguer optiquement, c'est-à-dire 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 apparence, une progression continue.

La portée de cette remarque atteint l'explication qu'on a donnée de l'*illumination du ciel*. Elle fait disparaître une des difficultés du problème.

L'illumination du ciel prouve, incontestablement, que notre atmosphère n'est pas optiquement vide; mais quelle est la nature de son *trouble*? Voilà la question embarrassante. Il n'est, en effet, pas admissible que des particules *solides* troublent l'air jusqu'aux plus hautes régions. La présence de l'eau dans l'air ne fournit pas non plus une réponse sans objection possible; car, de deux choses l'une: ou l'eau est *vaporisée* et alors elle doit être optiquement vide comme un gaz, ou elle est à l'état de brouillard et alors on ne comprend pas pourquoi le ciel est illuminé au-dessus des nuages. On a proposé, à la vérité, d'admettre un état intermédiaire, celui de *nuage naissant* (Tyndall), mais on ne s'explique pas comment il se fait que partout dans l'atmosphère ce nuage naisse continuellement avec la même intensité, quels que soient les événements physiques et météorologiques qui se déroulent. Mais si vraiment l'intensité de la lumière supplée l'insuffisance des dimensions des particules dans la réalisation 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 l'atmosphère, c'est-à-dire au moment où elle n'a encore subi aucune atténuation du chef des milieux absorbants, puisse être réfléchi par les molécules des gaz raréfiés des couches supérieures de l'atmosphère et causer ainsi l'illumination du jour.

Ce n'est toutefois pas le moment de traiter en détail cette question spéciale, d'autant qu'il est temps de revenir au sujet véritable de cette note (*).

Il paraît donc que la couleur rubis est effectivement donnée au cristal par de l'or libre, et que les tons plus bleus et finalement les tons bruns sont dus, de leur côté, à la présence de particules d'or de moins en moins fines.

(*) Voir mes notes: Sur l'origine de la couleur bleue du ciel. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. XXXVI, pp. 504-518, 1898, et *Ibid.*, t. XXIX, p. 383, 1895.)

En résumé, ces observations nous font regarder l'or comme véritablement dissous dans le cristal 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 inutile de rappeler la facilité avec laquelle l'or se dissout dans le plomb.

Dans le verre fondu, l'or se trouve à l'état de division extrême et sa solution est incolore, surtout quand le verre est rapidement solidifié. Le recuit, qui doit d'ailleurs être poussé jusqu'au ramollissement du verre pour être efficace, détermine le passage de la solution d'or dans laquelle les particules sont trop petites pour réfléchir la lumière, à la solution colloïdale, sans doute par suite d'une condensation des molécules du métal (*). 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. 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 en même temps qu'elle gagne de la sensibilité. Cette opération est la *maturation* (*Reifen*) 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 pour reprendre, à la longue, l'état métallique proprement dit.

2^o 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. Elle a une intensité beaucoup plus forte. Les verres colorés dans la profondeur

(*) Ceci était écrit lorsque a paru dans le *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* un très intéressant article de LOBRY DE BRUYN, Sur la grosseur des particules des solutions colloïdales, t. XIX, p. 250, 1900.

(**) Voir l'article de M. LOBRY DE BRUYN, Sur les solutions colloïdales. (*Recueil de chimie*, t. XIX, p. 236, 1900.)

ne contiennent que peu de cuivre, les autres ne sont colorés que dans une couche superficielle d'environ 0^{mm}1 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 lumineux très difficiles. Pour arriver à un résultat non douteux dans les cas de couches colorées superficiellement, il faut rendre d'abord le faisceau aussi fixe que possible, puis amener la lame de verre 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 profondeur, la trace lumineuse paraît brun mat; elle rappelle la poudre de cuivre telle qu'on l'obtient par réduction de l'oxyde à l'aide de l'hydrogène. L'opacité relative de la couche 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 traînée lumineuse d'une couleur grise, c'est-à-dire se rapprochant de celle de l'argent divisé.

En somme, ces verres se comportent aussi comme des solutions colloïdales à des degrés de condensation plus ou moins prononcés. La grande opacité de ces verres, y compris le verre rubis, est d'ailleurs aussi en rapport avec les propriétés optiques des solutions colloïdales en général. On sait qu'il suffit souvent de très petites quantités de matières à l'état colloïdal pour enlever la transparence à un liquide.

5° *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 M. 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 dirai seulement 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 suite de l'absence de silicates chromogènes, ou bien décolorés par un composé de manganèse, selon l'usage courant.

Aucun des échantillons examinés ne s'est montré optiquement vide, mais la trace du faisceau lumineux n'avait pas l'aspect qu'il prend dans un milieu colloïde. La réflexion latérale de la lumière était incomparablement plus faible et causée, visiblement, par la présence de bulles de gaz plus ou moins microscopiques, ou de particules solides étrangères au verre. Si l'on fait abstraction de cette cause de réflexion qui est d'ailleurs tout accidentelle, on reconnaît que la dissolution des silicates colorés, dans le verre, est une dissolution véritable et non une solution colloïdale. La chose s'observe le mieux avec les verres colorés en *vert-bleu* à l'aide du silicate ferreux. L'un de ces échantillons donnait si peu de réflexion latérale qu'il paraissait optiquement vide.

Les verres incolores, d'autre part, ont permis de faire une observation particulière. Les verres incolores par eux-mêmes (le cristal, comme il a été dit) font voir une légère trace *bleuâtre* quand ils sont éclairés par la lumière électrique *blanche*. Cette trace bleuâtre change de couleur si l'on interpose des milieux colorés entre la source de lumière et le verre, de façon à demeurer 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. Celui-ci renvoie aussi, comme on sait, plus facilement les ondes plus réfrangibles et paraît *bleuâtre* par réflexion, tandis que par transparence il paraît jaune, orangé ou rouge, selon son épaisseur. Les cylindres de verre dont je disposais, longs de 0^m60, étaient jaunâtres par transparence.

Tout autre est le résultat que fournissent les verres décolorés à l'aide de composés du manganèse. Ils donnent tous lieu, dans la lumière électrique, à un phénomène de *fluorescente verte* d'une grande intensité. Qu'il s'agit ici d'une fluorescence véritable et non d'un phénomène de coloration de milieux troubles, 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 traînée fluorescente, tandis que les 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 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* dans le cas d'un éclairage ordinaire.

Je me suis assuré que des solutions de sels ferreux et de sels manganéux, 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 teintés par des combinaisons ferreuses ou manganéuses doit être essentiellement différente, malgré la similitude des teintes, de la cause 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 quelconque 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 Fe, sous l'unité de volume, qu'un verre déterminé, on peut voir qu'une épaisseur de 27 millimètres de ce verre équivaut, sous le rapport de l'intensité de la couleur, à une épaisseur de 1^m50 de la solution.

L'illumination du verre à vitre a déjà été constatée par D. Brewster en 1848 (*); A. Lallemand (**) et Lommel (***) la signalent aussi, respectivement en 1869 et 1878. Toutefois, ces auteurs n'ont pas distingué les cas où il se produisait une illumination proprement dite, due à un trouble du verre, de celui où la fluorescence verte avait lieu. Les observations présentes prouvent que ce dernier phénomène est loin d'être général, et elles font voir, en outre, que celui-ci est en relation étroite avec la composition chimique du verre.

(*) *Pogg. Ann.*, t. LXXIII, p. 531.

(**) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1294.

(***) *Ann. phys.* (2), t. III, p. 443.

En résumé, un faisceau de lumière intense peut servir de moyen d'investigation dans le cas des solutions solidifiées comme dans le cas des liquides. Il permet de reconnaître avec facilité que le verre, comme l'eau, admet deux sortes de solutions bien distinctes dans une lumière d'une intensité déterminée : les solutions colloïdales et les solutions non colloïdales. Les métaux, tels que l'or, l'argent, le cuivre, donnent des solutions colloïdales dans les verres qu'ils colorent. Les silicates chromogènes, au contraire, donnent des solutions proprement dites qui ne sont troublées qu'accidentellement.

Enfin, dans le cas de l'association des silicates ferreux et manganéux, le milieu manifeste une *fluorescence particulière*.

Il y aurait lieu de vérifier si l'association d'autres silicates conduit aussi à cette propriété optique.