

La lumière comme détective de la constitution des corps.

(Publications du Congrès de Chimie et de Pharmacie de Liège, 1905.)

La Société chimique de Belgique et l'Association pharmaceutique de la province de Liège m'ont fait l'honneur de me demander d'entretenir MM. les Membres du Congrès des recherches que j'ai faites, il y a déjà quelques années, sur l'illumination des solutions et des liquides par un faisceau lumineux puissant et de montrer, autant que faire se peut, les résultats acquis au cours de ces investigations.

Je suis d'autant plus heureux de répondre à cet appel que c'est pour moi non seulement un grand honneur, mais encore une bonne fortune de pouvoir répéter quelques-unes de mes expériences devant un auditoire si distingué, qui comprend des notabilités de notre science, venues de divers centres intellectuels.

*
* *

Ce fut Tyndall qui eut le premier l'idée de se servir d'un faisceau de lumière intense pour découvrir la matière invisible contenue dans un milieu gazeux donné. Il ne faisait, en réalité, que répéter, avec des moyens mieux appropriés au but à atteindre, une observation ancienne comme le monde, savoir qu'un éclairage puissant rend visibles les poussières répandues dans l'air, alors même que celles-ci échappent complètement à notre vue dans la lumière diffuse. Tout le monde connaît la trace lumineuse que laisse dans l'air d'une chambre, surtout quand on y circule, un rayon de soleil qui y pénètre par une étroite ouverture. *Le Soleil*, dit Daniel Culverwell, *découvre les atomes que la lumière artificielle ne peut rendre visibles et les montre à nu s'agitant dans ses rayons.*

Tyndall constata que l'air de différents lieux ne s'illumine pas avec la même intensité. L'air de Londres paraît particulièrement

riche en matières décelables dans un rayon fortement condensé, bien qu'invisibles dans la lumière diffuse du jour. Ces *matières flottantes*, comme les nomme Tyndall, sont presque entièrement de la *matière organique*. La preuve en est donnée par le fait qu'en plaçant une lampe à alcool allumée sous le rayon éclairé, « des masses obscures, plus noires que la plus noire des fumées qui soient jamais sorties de la cheminée d'un steamer, tourbillonnaient au-dessus d'elle ». Mais ces tourbillons noirs n'étaient pas de la fumée provenant de la combustion de l'alcool et que la vive lumière aurait rendue visible. Un tisonnier rougi, ou une flamme d'hydrogène pur produisirent des tourbillons beaucoup plus abondants même que la flamme de l'alcool. La fumée était donc hors de cause. Ces tourbillons noirs n'étaient que la noirceur qui résulte de l'absence, sur le trajet du rayon, de toute matière capable de disperser sa lumière. La flamme brûlait la matière flottante, et l'air, privé de particules éclairées, révélait toute l'obscurité due à sa parfaite transparence.

Lorsque Tyndall voulut répéter cette expérience dans différentes salles des États-Unis où il avait été appelé en qualité de conférencier, il n'y réussit jamais. L'air était là-bas incomparablement plus pur qu'à Londres.

Chez nous aussi, l'air est trop pur pour permettre de constater une traînée bien marquée de matières organiques. Vous le voyez, nous ne découvrons que des poussières, d'une matière particulière, caractérisées plutôt par l'ampleur de leur volume, qui disparaissent même tout à fait quand l'air est immobile et très rapidement quand il est humide.

— De tout ceci nous retiendrons que si une lumière intense rend visibles les *particules ultramicroscopiques* qui flottent dans l'air, elle ne rend cependant pas l'air lumineux. Celui-ci se comporte comme un milieu absolument transparent aussi longtemps qu'il reste homogène. Cette conclusion a une grande importance pour l'explication de la lumière diffuse du jour, ainsi que pour celle de la couleur du ciel : on le conçoit facilement.

— Tyndall ne poussa pas plus loin ses observations sur les gaz homogènes, mais il expérimenta encore avec des vapeurs non éloignées de leur point de condensation.

La lumière permet, là aussi, de constater qu'avant l'apparition des nuages visibles dans les conditions ordinaires, il se produit une

hétérogénéité du milieu qui se traduit, dès le début, par une illumination *bleue* plus ou moins intense. Tyndall qualifia de *nuage naissant* cet état particulier du milieu et il admit que le *bleu du ciel* pouvait être dû à un état semblable de la vapeur d'eau dans les régions supérieures de l'atmosphère. Ce n'est pas le moment de discuter ce point, mais je ferai remarquer, toutefois, que les *nuages naissants* de Tyndall étaient caractérisés par leur peu de durée; ils étaient essentiellement éphémères, tandis que l'azur du ciel est aussi permanent que la lumière du jour.

Peu de temps après que les expériences de Tyndall furent connues, un physicien français, le professeur A. Lallemand, de Lyon, eut la curiosité d'appliquer le moyen d'investigation employé par Tyndall à un certain nombre de liquides soigneusement distillés, tels que *l'eau, les acides azotique et chlorhydrique, une solution d'ammoniaque* et beaucoup de liquides d'origine organique : *sulfure de carbone, hydrocarbure, etc.* Chaque fois, il put constater une *illumination* : ces liquides ne laissaient pas passer complètement la lumière; ils en *réfléchissaient* une partie dans toutes les directions autour de l'axe du faisceau, car cette lumière renvoyée se montrait toujours *polarisée*. Se refusant à croire qu'un liquide distillé avec tous les soins qu'il y avait mis pût renfermer encore des matières en suspension, Lallemand pensa, qu'ici, on ne pouvait invoquer un effet de *réflexion particulière*, comme dans les expériences de Tyndall sur les gaz et les nuages naissants, mais qu'il fallait nécessairement attribuer l'illumination constatée à une propagation latérale du mouvement vibratoire de la lumière au sein de l'éther condensé du milieu réfringent. En somme, d'après Lallemand, les liquides ne seraient pas absolument transparents, même sous faible épaisseur; ils se comporteraient tous, plus ou moins, à la manière des substances fluorescentes, en ce sens, tout au moins, qu'ils renverraient latéralement les rayons lumineux, quelle que soit leur longueur d'onde, du moment que l'intensité de la lumière serait suffisante.

Ces conclusions étaient de la plus haute importance pour la théorie de la lumière et, partant, pour l'interprétation de certains phénomènes lumineux observés dans la nature, particulièrement les phénomènes de coloration des eaux des mers et des lacs.

Je me hâte de dire que les conclusions de Lallemand ont été

combattues par J.-L. Soret (*). L'éminent physicien de Genève ne nia en aucune façon la réalité des faits observés par Lallemand, d'autant moins même qu'il ne parvint pas plus que Lallemand à préparer un liquide quelconque privé de la propriété de renvoyer la lumière latéralement, mais, pour des raisons plutôt théoriques, il regarda l'apparition du faisceau lumineux dans les liquides comme la preuve de la présence de particules solides, mises en évidence par la lumière, comme c'est le cas pour les poussières de l'air dans l'expérience de Tyndall. Sa conclusion finale, à lui, était « qu'il est très difficile, sinon impossible, de préparer un liquide absolument privé de corpuscules en suspension ».

La grande question, si souvent touchée déjà, de l'illumination et de la coloration des eaux dans la nature restait alors indéterminée : on devait se demander si l'illumination des eaux est le propre des liquides ou bien si elle a une origine accidentelle.

Quelque vingt années après les recherches que je viens de rappeler, deux savants anglais, H. Picton et E. Linder (**), ont fait usage, à leur tour, de la lumière intense pour étudier les solutions dites colloïdales. Ils paraissent ne pas avoir connu la discussion qui avait eu lieu entre Lallemand et Soret au sujet de la transparence des liquides, car ils ont admis, comme hors de question, que l'eau pure était absolument transparente, et ils ont regardé la traînée estompée produite dans les solutions colloïdales par un faisceau lumineux comme démonstrative de la nature de ces solutions; celles-ci ne seraient que des liquides troubles produits par la suspension de corpuscules solides ultramicroscopiques.

On sait aujourd'hui que cette conclusion est l'expression de la vérité, mais, en réalité, elle ne ressortait pas des faits à l'époque du travail de Picton et de Linder, parce qu'on ne savait pas encore si de l'eau pure donnait, par elle-même, oui ou non, lieu au phénomène de l'illumination.

Après les recherches que j'avais entreprises sur la couleur des eaux, depuis plus de vingt ans, il m'était à cœur de résoudre, si possible, les questions que je viens d'esquisser; d'autant plus que

L'explication que j'avais proposée des phénomènes de coloration des eaux était opposée à celle de physiciens de la force de Tyndall, de Soret et d'autres encore, qui voyaient l'origine de la couleur bleue de l'eau dans le jeu des phénomènes optiques des milieux troubles, tandis que, pour moi, elle était simplement la couleur de l'eau pure. Les points encore obscurs dans ces problèmes ne pouvaient donc être éclaircis définitivement que si l'on parvenait à préparer une eau *vraiment optiquement vide*, c'est-à-dire ne donnant plus à voir cette traînée estompée dont il a été question, et si l'on constatait que l'eau était néanmoins *bleue*. Alors aussi pouvait s'ouvrir un champ nouveau d'exploration : celui de la couleur des solutions des divers sels passant pour incolores et de leur constitution physique, ainsi que nous allons le voir par quelques exemples.

L'ensemble de ces considérations historiques montre, une fois de plus, que les résultats scientifiques ne sont pas des créations successives, sans liens et sans relations, mais qu'elles sont, comme toute chose dans la nature, le produit d'une évolution lente, qu'elles passent par des *formes transitoires* que nous nommons *des erreurs* quand elles ont disparu, pour arriver, finalement, à une forme définitive en apparence indépendante du milieu dans lequel elle se trouve. Ceci nous donne à penser également que beaucoup de faits que nous acceptons comme vrais aujourd'hui sont destinés peut-être à disparaître, à passer à l'*état fossile*, dans les couches que le travail scientifique accumule les unes au-dessus des autres. Nous devons donc nous garder tout autant de coter trop haut nos connaissances d'aujourd'hui que de dédaigner les travaux des pionniers qui nous ont précédés, même quand nous ne comprenons pas comment ils ont pu rester si longtemps prisonniers de l'erreur.

Pour ne pas abuser de votre bienveillante attention, je ne parcourrai pas toutes les phases par lesquelles les investigations qui nous occupent ont passé; je me bornerai à mettre en évidence les résultats définitivement acquis, ainsi que les conclusions générales qu'on en peut tirer.

*
*

La première question à résoudre est celle de savoir si un liquide, l'eau par exemple, peut être rendue *optiquement vide*, c'est-à-dire privée absolument des corpuscules qu'elle tient en suspension. La

(*) *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 1192; 1869.

(**) *Chem. Society*, t. XII, pp. 137 et 148; 1892.

solution de cette question terminerait la discussion qui s'était élevée entre Lallemand et Soret; elle démontrerait que l'illumination latérale des corps est la suite d'un défaut d'homogénéité et, en somme, que la lumière ne se réfléchit pas sur les *molécules* des liquides.

Examinons d'abord de l'eau qui a séjourné au contact de l'air pendant quelques jours, en y faisant passer un rayon de lumière électrique. Nous voyons qu'elle est loin d'être transparente : le cône lumineux blanchâtre qu'elle révèle nous renseigne sur ce que nous avons à lui enlever pour la rendre optiquement vide.

Voici de l'eau alimentaire tirée au robinet. Elle est plus transparente. Rien que cette constatation démontre déjà que la non-transparence n'a pas un caractère essentiel, mais celui d'un accident.

Comme il y a tout lieu de penser que les corpuscules non dissous dans l'eau ne sont pas volatils, on peut espérer s'en débarrasser à l'aide d'une distillation bien faite.

L'expérience montre qu'il n'en est rien. Voici de l'eau alimentaire qui vient d'être distillée : elle est moins transparente à la lumière électrique que la précédente. C'est que la condensation des vapeurs a englouti, bien certainement, les poussières flottantes de l'air.

La distillation restant sans effet, essayons la filtration sur papier ou sur coton; c'est par ce moyen que les bactériologistes privent l'air de ses germes.

Le résultat, ici, est pire que celui de la distillation.

Sans doute, quand on agit à sec, dans le cas de l'air, se produit-il une adhérence électrique des poussières avec le coton ou le papier, tandis que l'eau détache, au contraire, les poussières dont le coton se trouvait déjà chargé.

Changeons la nature du filtre. Une colonne de noir animal suffisamment épaisse et récemment calcinée produit une amélioration notable de la transparence; mais l'effet est loin d'être complet.

Force est donc de chercher autre chose. J'avais observé, au cours d'un travail entrepris sur les eaux noires des tourbières, eaux qui ne se clarifient jamais par le repos, comme on sait, qu'en établissant une différence de potentiel électrique entre deux points du liquide, il se produisait une floculation de la matière humique dissoute, ou suspendue dans l'eau.

Depuis, j'ai su que Picton et Linder, et d'autres physiciens (*Chem.*

Soc., t. XII, pp. 148 et 157; 1892) avaient déjà constaté que les solutions colloïdales étaient détruites par l'électricité, les matières suspendues dans l'eau s'accumulant à l'anode ou à la cathode selon leurs propriétés spécifiques. Mais on n'avait pas encore vérifié si l'action de l'électricité était complète ou non, c'est-à-dire si elle s'exerçait également sur les corpuscules inconnus qui produisent la traînée lumineuse, estompée, quand le liquide est fortement éclairé. En un mot, il était curieux de vérifier si le courant électrique pouvait rendre de l'eau optiquement vide.

Voici de l'eau dans laquelle se trouve un peu d'hydrate de fer colloïdal.

Versons-en dans un tube en verre ainsi disposé que les gaz résultant de la décomposition de l'eau puissent se dégager librement. Au bout d'un certain temps, on peut constater que la région de l'anode est clarifiée. Si nous l'éclairons, à présent, comparativement avec le liquide non clarifié, nous constatons que le premier est devenu *optiquement vide*, ou peu s'en faut. On observe encore des points lumineux dans le liquide, mais il n'y a plus de bande estompée. Ces points lumineux ne sont plus des corpuscules solides, mais, comme nous le verrons plus loin, des vésicules de gaz qui apparaissent et disparaissent continuellement. Nous devons donc dire que nous avons pu éliminer de l'eau les corpuscules solides avec le concours de l'électricité.

Il se pose, toutefois, une question importante : On peut se demander si c'est vraiment l'électricité qui a chassé devant elle toute matière solide, sans faire de distinction entre la substance colloïdale, ou gros trouble, et la matière plus fine. Eh bien, si l'on soumet à l'action électrique une eau donnant la traînée estompée, sans addition préalable d'hydrate ferrique colloïdal, le résultat est loin d'être net; il est plutôt incertain. On en peut conclure que l'action clarifiante principale appartient à l'*hydrate ferrique*, qui, au moment de sa coagulation par l'action électrique, enrobe, sans doute, les corpuscules suspendus dans l'eau, les agglutine et en débarrasse le liquide. Si c'est ainsi que les choses se passent, l'électricité devient inutile et l'on doit pouvoir atteindre le but plus rapidement, en agitant le liquide avec un peu d'hydrate ferrique récemment précipité et le laissant ensuite au repos jusqu'à dépôt complet du précipité. Ce procédé permettra la préparation commode de grandes quantités d'eau optiquement vide.

Plus généralement, on peut se demander si tous les précipités solides ne sont pas doués de cette propriété d'agglutiner les fins corpuscules de l'eau. A cet égard, l'expérience a conduit à des résultats extrêmement nets, que voici en deux mots : tous les précipités agglutinent les corpuscules de l'eau aussi longtemps qu'ils sont eux-mêmes à l'état *gélatineux liquide*, mais dès qu'ils sont passés à l'état grenu ou cristallin ils n'ont plus cette faculté au même degré.

L'expérience montre, par exemple, que le chlorure d'argent floconneux entraîne les corpuscules contenus dans l'eau quand on l'agite avec l'eau à froid et dans l'obscurité; mais si, par suite d'une élévation de la température, ou bien du temps, il est devenu grenu, il n'y a plus rien à en attendre. Cette expérience ne se prête guère à une démonstration d'auditoire, à cause du temps que réclame le dépôt du précipité. Quoi qu'il en soit, comparons deux flacons qui ont été agités, l'un avec du chlorure floconneux et l'autre avec du chlorure grenu : le résultat est évident.

Voici, à présent, des liquides qui ont été traités par des précipités gélatineux d'hydrate de zinc ou d'hydrate de cadmium. Ils sont dans le même état que s'ils avaient été traités par l'électricité : l'eau ne montre plus la traînée estompée quand on l'éclaire vivement, mais on y découvre encore des points brillants qui se déplacent, apparaissant et disparaissant successivement.

Nous allons nous occuper à présent de leur examen.

J'ai appliqué le premier, en 1899, le microscope à leur observation. Comme il était difficile de suivre, alors, les particules dans leurs déplacements, de manière à conserver leur image au point, j'ai fait usage d'une forte loupe dont le maniement se prêtait mieux à l'objet en vue. Je tiens à rappeler le fait avec sa date, parce que plusieurs années plus tard, deux savants étrangers ont fait connaître une méthode, qu'ils ont donnée comme nouvelle, pour rendre visibles et examiner les corpuscules ultramicroscopiques. Cette méthode, qui est susceptible d'applications nombreuses dans plusieurs domaines, est connue exclusivement aujourd'hui sous le nom de Sidentopf et Zsigmondy, sans que nulle part il n'ait été fait allusion à sa première origine. Il est loin de ma pensée de méconnaître les perfectionnements apportés par Sidentopf et Zsigmondy au procédé que j'ai employé d'abord, mais je dois à la vérité de dire que l'examen au microscope des corpuscules ultramicroscopiques a

eu lieu ici plusieurs années avant qu'il fût pratiqué ailleurs. J'ajouterai même que mes publications sur la matière ne sont pas restées inconnues de l'un des auteurs que je viens de citer, car c'est sur sa demande que je les lui avais envoyées.

Ne nous égarons pas, cependant, dans des questions oiseuses : le sort des petits et des faibles a été réglé de toute éternité et il n'est au pouvoir de personne de changer l'enchaînement des choses. Revenons donc à nos corpuscules. Vus au microscope, ou à la loupe, un certain nombre apparaissent comme des paillettes irisées de toutes les couleurs, continuellement en mouvement, disparaissant et reparaisant tour à tour ainsi que je l'ai déjà dit. Il est évident qu'on ne se trouve plus exclusivement en présence de corpuscules solides, mais bien de particules à indice de réfraction différent de celui de l'eau, dans lesquelles la lumière donne lieu à des phénomènes de coloration des lames minces. La disparition et le retour de ces particules donnent à penser qu'elles se dissolvent, à certains moments, dans le liquide. L'ensemble de ces caractères nous dit assez que nous sommes en présence de *vésicules ultramicroscopiques de gaz* (air dissous?) qui restent suspendues dans l'eau, malgré leur faible densité, sans gagner la surface, de la même manière que les corpuscules solides ne se déposent pas au fond du liquide. La preuve de l'existence réelle de cette *poussière de gaz* peut être donnée bien aisément. En effet, si c'est l'exiguïté extrême de ces vésicules qui suspend, en apparence, l'effet de la pesanteur, nous n'aurons qu'à augmenter leur volume pour leur rendre la liberté et les voir éclater à la surface du liquide. Faisons le vide au-dessus du liquide et aussitôt nous voyons les points brillants dépouiller leurs couleurs variées, grossir à vue d'œil et monter dans le liquide comme de vulgaires bulles (*).

Cette expérience montre donc que la nature du trouble de l'eau n'est pas simple; il n'est pas toujours constitué par des corpuscules solides, mais il peut être formé d'une poussière gazeuse. La manière dont celle-ci se comporte démontre qu'on ne peut pas regarder

(*) Il est à remarquer que l'expérience ne réussit pas bien quand le liquide contient trop de gaz dissous. Une solution concentrée d'acide carbonique, par exemple, donne des bulles trop grosses dès le début, qui bouleversent le liquide et rendent l'observation impossible.

la solution d'un gaz comme homogène dans les environs de son point de saturation. Il existe des mouvements du gaz à l'intérieur de l'eau qui ont pour conséquence d'accumuler, à un moment donné, le gaz en certains points et de lui permettre de se libérer, tandis que les parties du liquide appauvries en gaz dissous l'absorbent de nouveau, lorsque la vésicule naissante ne fonctionne pas *catalytiquement* sur la solution sursaturée qui l'entoure et ne gonfle pas de manière à pouvoir s'échapper.

* * *

Puisque l'eau pure est *optiquement vide* il en résulte que le milieu élastique *ether* dans lequel se propage la lumière ne subit pas de condensations inégales autour des molécules de l'eau, comme l'avait cru Lallemand. Le liquide est un milieu parfaitement homogène, dans lequel des réflexions ou des réfractions internes n'ont pas lieu. En un mot l'eau se comporte comme un gaz sous le rapport optique, quand elle est pure; elle est d'une homogénéité parfaite.

* * *

Nous passons, à présent, à l'examen d'un domaine entièrement nouveau.

Il se pose, en effet, une question complémentaire : celle de savoir si une solution peut aussi être rendue optiquement vide ou si, peut-être, la lumière n'éprouve pas des réflexions du chef de l'inégalité des molécules.

Cette question a de l'importance tant au point de vue chimique qu'au point de vue physique, car sa solution nous apprendra si nous devons regarder une dissolution comme un tout homogène dans lequel le solvant et le corps dissous fonctionnent comme un corps unique, ou bien s'il reste dans la dissolution encore quelque chose la rapprochant d'un mélange du solvant et du corps dissous (*). Je rappellerai, ici, que les solutions *colloïdales* ont déjà été examinées, sous ce rapport, par Pranger (**), par Picton et par Linder (**);

(*) Voir mon travail : *Sur la diffusion de la lumière par les solutions*. (BULL. DE L'ACAD. DE BELGIQUE, Classe des sciences, pp. 300-315, 1899.)

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

(***) *Loc. cit.*

celles-là se sont révélées comme essentiellement inhomogènes; nous en examinerons quelques-unes tout à l'heure.

Nous aurons à porter notre attention sur trois catégories différentes de sels : 1° les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux; 2° les sels des métaux terreux et des métaux lourds; 3° les solutions colloïdales proprement dites. Ces trois catégories répondent aux trois manières d'être différentes des solutions que l'observation a permis de constater.

PREMIÈRE CATÉGORIE.

La préparation de solutions optiquement vides de *chlorures, bromures, nitrates, sulfates de sodium, potassium, ammonium, calcium, etc.*, ne présente pas de difficulté. Il suffit d'ajouter à la solution des sels dans l'eau quelques gouttes d'une solution colloïdale d'*hydroxyde ferrique*, ou mieux encore d'hydroxyde de zinc ou de cadmium et de boucher définitivement le flacon. La solution colloïdale se coagule aussitôt par l'action du sel; on agite vivement et on laisse déposer. On répète l'agitation un certain nombre de fois, puis on abandonne au repos absolu pendant quelques semaines au moins.

L'hydrate gélatineux formé entraîne complètement toutes les matières suspendues, à l'origine, dans les solutions.

Voici des solutions de *chlorure de potassium, bromure de potassium, chlorure de magnésium, nitrate de potassium, sulfate de sodium*. Aucune ne montre la trainée blanchâtre due à la diffusion de la lumière électrique; il ne reste plus que les poussières de gaz dont il vient d'être particulièrement question et qui n'ont pas d'importance ici.

On vient donc de le voir, les solutions des métaux alcalins et alcalino-terreux sont des milieux optiquement homogènes.

DEUXIÈME CATÉGORIE.

Remarquons d'abord que la clarification des sels d'aluminium, de chrome, de fer, de manganèse, de cuivre, de mercure, de plomb, etc., n'est pas possible par le procédé précédent, à cause de la réaction chimique des hydrates colloïdaux avec ces sels et de la formation de composés basiques. Nous devons nous borner à comparer la transparence de ces solutions avec celle de l'eau distillée optiquement vide

à l'origine, qui a servi à les faire. Il n'y a aucun inconvénient à opérer de la sorte, car l'effet produit par la lumière est ici souvent très différent de celui qu'elle donne avec l'eau distillée.

Comparons d'abord les *chlorures, sulfates et nitrates de zinc, de cadmium, de manganèse, de nickel*, avec l'eau distillée. On voit que la traînée lumineuse n'est guère plus forte, dans ces solutions, que dans l'eau distillée; il est donc très probable que ces solutions sont optiquement vides par elles-mêmes.

Nous arrivons à un tout autre résultat avec les sels *d'aluminium, de fer, de cuivre, de plomb, de mercure*; surtout avec les *chlorures* des deux premiers métaux. La lumière électrique marque son passage, d'une manière évidente, par une traînée laiteuse.

Ces solutions se comportent donc comme des liquides troubles, bien que, dans les conditions normales d'éclairage, elles paraissent parfaitement limpides.

Quelle peut être l'origine de ce trouble? On doit la chercher, me paraît-il, dans cette circonstance que ces sels sont *hydrolysés* par l'eau plus ou moins complètement. Au lieu de donner simplement une solution de leur substance dans l'eau, ils fournissent encore un hydrate et de l'acide libre; ils représentent donc aussi une solution *colloïdale* de l'hydrate du métal, en équilibre chimique avec l'acide devenu libre sous l'influence de l'eau.

A la vérité, les sels précédents, savoir les sels de *zinc, de cadmium, de manganèse, etc.*, sont également hydrolysés par l'eau, mais, sans doute, chez eux l'hydrolyse n'est pas assez avancée pour rompre l'homogénéité de la solution.

Cette supposition se vérifie par l'expérience. Prenons, en effet, une solution de *chlorure d'aluminium*, qui donne la traînée estompée dans la lumière; si nous ajoutons de l'acide chlorhydrique, nous ferons rétrograder l'hydrolyse et, dans la même mesure, nous voyons disparaître la *traînée*.

Inversement, si l'on dissout dans les *chlorures de fer, d'aluminium, de chrome* un peu d'*hydrates* de même nom, le cône lumineux se marque d'une manière extraordinaire. De même les *chlorures de zinc, de cadmium et de mercure* dissolvent aussi leurs hydrates respectifs et font voir alors une traînée lumineuse intense. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique fait disparaître cette traînée.

TROISIÈME CATÉGORIE.

Les solutions colloïdales proprement dites.

Après ce que nous venons de voir, il ne paraîtra pas étonnant que les solutions colloïdales s'illuminent d'une manière intense sous l'influence d'un rayon puissant. Nous ne ferons pas défiler toutes les solutions connues de ce genre, mais, à titre documentaire, nous constaterons la trace lumineuse que donnent quelques-unes d'entre elles, par exemple les solutions d'*amidon, de gomme arabique, de gélatine, de savon, de bleu de Williamson, de Vésuvine*.

Nous constaterons que nous n'avons pas affaire à un phénomène de fluorescence, car l'interposition d'un écran jaune (acide picrique) n'éteint pas l'illumination, tandis que les solutions d'*éosine* ou de *sulfate de quinine*, qui sont vraiment fluorescentes, donnent un cône coloré en vert ou en bleu, qui disparaît quand la lumière incidente est dépouillée de ses rayons à courtes longueurs d'onde.

Il sera peut-être intéressant aussi d'observer ce que donnent certains verres colorés quand on les soumet à un éclairage intense. C'est en 1900 que j'ai fait connaître ce que nous allons voir; ces observations ont passé inaperçues jusqu'à ce que, trois années après, MM. Siedentopf et Zsigmondy les eussent fait connaître à leur tour. C'est sous le nom de ces savants qu'elles ont été reçues partout, même dans des recueils qui avaient déjà inséré mes observations sur le même sujet.

Le verre rubis, ou verre à l'or, est, comme on sait, incolore après qu'il a été préparé par fusion. Ce n'est qu'à la suite d'un *recuit* à une température déterminée que le verre se colore en rouge. Si le recuit est trop prolongé, le verre devient de plus en plus bleuâtre, puis brun et il se remplit finalement de points d'or métallique. Ces faits tendent à prouver que pendant le recuit l'or reprend graduellement son état métallique et qu'il se condense ou se polymérise en quelque sorte, d'autant plus que la chauffe a duré plus longtemps. Dans ces conditions il faut que le verre incolore soit le plus transparent et que la trace estompée des rayons lumineux s'accroisse avec les progrès de la coloration. C'est bien ce que montre l'expérience. Le verre incolore laisse passer le faisceau lumineux sans presque d'autre illumination que celle qui est due aux

bulles de verre. Le verre rose accuse une trace estompée; dans le verre rubis elle est à son complet développement. On voit de plus, en plaçant le verre de manière que le faisceau lumineux soit tangent à la surface du côté de l'intérieur, que la trainée lumineuse a une couleur propre. Elle n'est pas rouge, mais jaune d'or, et elle donne à penser que la lumière se trouve effectivement réfléchi par de petites paillettes d'or. Un examen de la traversée lumineuse au microscope confirme, au surplus, cette manière de voir :

Les verres colorés au cuivre, à l'argent, montrent un phénomène semblable. Ils se comportent donc comme des solutions colloïdales. Nous ne nous arrêterons pas davantage à ce point particulier; nous retournerons plutôt à l'illumination des solutions et des liquides.

Nous venons de constater que la lumière est d'autant moins réfléchi latéralement que la solution qu'elle traverse est moins riche en substances colloïdales. Par exemple, une solution de chlorure de potassium est transparente; en effet, fût-elle même hydrolysée jusqu'à un certain point, il ne se produirait pas de solution colloïdale, puisque l'acide nitrique et l'hydroxyde de potassium résultant de l'hydrolyse sont l'un et l'autre électrolytes et ne donnent pas lieu à une dissolution colloïdale. Le chlorure d'aluminium, au contraire, fournissant par l'hydrolyse de l'alumine et de l'acide chlorhydrique, sera l'origine d'une solution colloïdale et il s'illuminera fortement dans le rayon lumineux.

Si l'on s'en tient à ces observations et si l'on se rappelle surtout que, d'après Tyndall, les gaz purs ne s'illuminent pas et que, par conséquent, la lumière n'est pas réfléchi par les molécules des gaz, on peut être porté à conclure que la lumière ne se réfléchit latéralement dans une solution que si elle y trouve des molécules considérablement plus grosses que celles des gaz et même que celles de l'eau, qui sont déjà polymérisées, comme on sait. Cette illumination des solutions pourrait donc servir de critérium des solutions colloïdales, sur la constitution desquelles on a tant discuté en ces derniers temps. C'est ce que j'ai cru dans le principe, mais je ne le pense plus aujourd'hui, à la suite d'observations nouvelles que nous referons à l'instant. Nous devons cependant signaler d'abord un tournant de la question qui nous occupe.

J'avais déjà remarqué que les liquides organiques ne pouvaient être rendus absolument transparents, et je me proposais de poursuivre

l'examen de cette question, lorsque j'ai été devancé par C.-A. Lobry de Bruyn, le savant et sympathique chimiste hollandais dont nous déplorons tous la perte récente. D'après Lobry de Bruyn, il y aurait continuité complète entre les solutions colloïdales et les solutions vraies, et il serait possible que l'illumination des liquides eût pour cause la réflexion de la lumière, non pas seulement sur des corpuscules, mais encore sur les molécules elles-mêmes de la matière.

Voyons sur quelle base s'appuie cette manière de voir :

Les méthodes qui permettent de préparer de l'eau, ou des solutions aqueuses de sels, *optiquement vides*, sont constamment en défaut quand on les applique à d'autres liquides, surtout aux liquides organiques, ou bien quand on les applique à des solutions de matières organiques dans l'eau. Voici, par exemple, du *chloroforme* pur, du *chlorure d'éthène*, les *alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique*; quelques *hydrocarbures* : le *pentane, l'hexane, l'octane et le benzène*. Tous ces corps s'illuminent plus ou moins dans un rayon de lumière.

L'illumination de ces corps dépasse toujours, en intensité, celle que donne l'eau quand on se borne à la purifier par simple distillation. On doit donc admettre qu'elle n'est pas exclusivement le résultat de la présence de corpuscules qui se trouveraient accidentellement mêlés au liquide, mais qu'elle appartient en propre à ces liquides. Alors, il faut bien admettre que la lumière se réfléchit sur les molécules de ces liquides, bien que les dimensions de celles-ci soient de beaucoup inférieures à celles des molécules des substances colloïdales, et l'on est conduit à regarder ces liquides, surtout les solutions, comme des milieux non homogènes. Lobry de Bruyn et van Calcar (*) ont fait des expériences très remarquables qui tendent à prouver que cette conclusion est fondée. Ils ont soumis à la force centrifuge diverses solutions (sucre, ferrocyanure de potassium, iodure de potassium, etc.) et constaté qu'elles se concentraient notablement à la *périphérie* et même que, dans le cas de l'emploi de solutions saturées, il se produisait une cristallisation du corps dissous.

Néanmoins, on ne doit pas regarder comme démontré que la lumière se réfléchit sur les molécules non polymérisées des corps.

(*) *Recueil des Pays-Bas et de la Belgique*, 1904, p. 218.

En effet, les dimensions moyennes des molécules des corps organiques que nous venons d'éclairer sont inférieures à la limite au delà de laquelle, d'après la théorie de la lumière, une réflexion n'est plus possible. Les rayons bleu-violet ne se réfléchiraient plus sur des particules ayant moins de 5 à 6 millièmes de millimètre ($\mu\mu$); on sait que les molécules des corps dont il vient d'être question ont un diamètre inférieur, en tout cas, à $\mu\mu$; celui-ci serait donc au moins cinq fois trop petit pour répondre aux conditions voulues par la théorie de la lumière.

On se trouve vraiment en présence d'une difficulté, c'est-à-dire d'une question à résoudre, et nous pouvons espérer que notre rayon lumineux nous donnera le mot de l'énigme. Nous arrivons ainsi aux observations annoncées plus haut.

Examinons d'abord les substances organiques en les plaçant successivement dans le rayon lumineux et d'après l'ordre croissant de leur poids moléculaire. Nous voyons, d'une manière manifeste, que l'illumination a lieu en raison de la grandeur moléculaire. Par exemple, la traînée estompée de l'alcool amylique est plus prononcée que celle de l'alcool méthylique. La structure moléculaire paraît exercer aussi une certaine influence, car le benzène s'illumine bien plus que l'hexane, et cependant celui-ci a un poids moléculaire un peu plus élevé. Mais il y a mieux que cela. Les solutions optiquement vides des sels alcalins ou autres ne gardent pas leur transparence parfaite quand leur concentration augmente. Voici des solutions saturées de nitrate, de chlorure, de bromure de potassium qui donnent, chacune, une traînée lumineuse. On peut sans doute admettre, pour expliquer ce fait, que les solutions concentrées renferment des associations de molécules assez grandes pour rendre possible la réflexion de la lumière.

Si cette explication peut passer dans le cas des sels, elle se trouve néanmoins en défaut dans le cas des liquides organiques, car chez ceux-ci il n'y a pas de différence de concentration, et ce que l'on sait de leur grandeur moléculaire n'est pas en rapport avec les phénomènes observés. Il faut donc chercher ailleurs.

Je me permets d'appeler l'attention sur une circonstance qui est de nature à concilier toutes les observations, aussi bien celles que nous avons faites sur les corps organiques que celles fournies par les corps inorganiques.

On remarquera que la transparence des liquides est d'autant plus grande que leur *pouvoir diélectrique* est plus grand. L'eau a un pouvoir diélectrique énorme relativement à celui des hydrocarbures; aussi la voyons-nous considérablement plus transparente que ceux-là. Ensuite les *solutions* sont, de leur côté, d'autant plus transparentes qu'elles sont meilleures *électrolytes*. Une solution de sucre n'est pas électrolyte; aussi donne-t-elle un cône de lumière. Une solution *concentrée* d'un sel est moins bien électrolyte qu'une solution étendue; aussi y retrouvons-nous le cône lumineux. Il n'est donc pas impossible que la transparence soit en relation plutôt avec les propriétés électriques de la matière qu'avec la grandeur des molécules. Il appartiendra à des recherches ultérieures de préciser ces relations, si elles existent.

* * *

Il me sera permis de citer, à présent, un cas d'application des faits que nous venons de voir.

Si la lumière produit une illumination des liquides autres que l'eau, il n'en est pas moins vrai que les solutions aqueuses étendues ne s'illuminent que si elles sont colloïdales. Nous n'avons encore aucun exemple d'un cas contraire. Alors on peut certainement se servir de la lumière pour découvrir, éventuellement, des solutions colloïdales.

Il y a environ vingt-cinq ans j'ai cru devoir combattre l'existence réelle de l'*acide pentathionique*, parce que, à cette époque, non seulement aucune des analyses ne conduisait à la formule $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$, mais encore parce qu'aucune réaction ne permettait de distinguer ce corps de l'*acide tétrathionique* $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$; il se comportait comme un mélange d'*acide tétrathionique* avec plus ou moins de soufre. Si l'on essayait d'en faire un sel, on provoquait d'abord la précipitation du soufre dissous et il cristallisait un *tétrathionate pur*. Comme à l'époque visée, nos connaissances sur les solutions colloïdales étaient presque nulles, j'ai parlé seulement de la dissolution du soufre dans l'*acide tétrathionique* sans faire état, comme il eût fallu, de la coagulation de cette solution de soufre aussitôt qu'on neutralisait le liquide. Mes conclusions ont été combattues, plus tard, par Debus, qui s'est efforcé de ressusciter l'*acide pentathionique* en prouvant l'existence de *pentathionates*.

En soumettant à l'évaporation une solution incomplètement neutralisée du soi-disant acide par de l'acétate de potassium, il a obtenu un sel contenant environ 5 atomes de soufre dans la molécule, mais ce sel n'a jamais supporté une seconde cristallisation sans passer à l'état de tétrathionate. Le travail de Debus prouve donc aussi que le soi-disant acide pentathionique n'est qu'une solution colloïdale de soufre dans l'acide tétrathionique.

Nous allons examiner maintenant ce liquide, comparativement à une solution de tétrathionate véritable, à l'aide du rayon lumineux. Le résultat est manifeste : l'acide pentathionique est une solution colloïdale de soufre dans l'acide tétrathionique, ainsi que l'étude chimique de ses propriétés l'a prouvé, et il doit être rayé du catalogue des corps en tant qu'espèce chimique définie.

* * *

Tel est, en résumé, l'ensemble de nos connaissances sur la question de l'illumination des liquides et sur les conclusions qu'on peut tirer de ce phénomène au regard de leur constitution.

Il importe, toutefois, de ne pas se méprendre sur la valeur réelle des observations précédentes. Elles ne représentent encore, aujourd'hui, qu'une ébauche. Bien certainement le tableau devra être retouché en maints points ; il aura tout à gagner si des savants, plus versés que je le suis dans la matière, consentent à s'employer à ce travail. Je serais heureux, pour ma part, si mes quelques essais auront pu les engager à y consacrer leur talent et leurs connaissances.
