

Sur la couleur des alcools comparée à la couleur de l'eau.

(Bulletins de l'Académie royale de Belgique, 3^e sér., t. XXXI, n^o 3, pp. 246-256, 1896.)

Nos connaissances sur les relations de la structure chimique d'un corps à sa couleur laissent encore beaucoup à désirer. Si, à la vérité, on a pu constater que certains groupements atomiques, nommés, pour ce motif, groupements *chromogènes*, communiquent à des corps organiques une coloration plus ou moins intense, on doit reconnaître que l'on sait encore bien peu de chose, sinon rien, sur les phénomènes de coloration que peuvent présenter les termes des séries homologues organiques les plus simples. Cette lacune de nos connaissances est due sans doute à ce que l'on a regardé la plupart des corps organiques comme incolores. Ils nous apparaissent ainsi si on les observe sous les épaisseurs d'usage dans les manipulations courantes; mais rien ne dit qu'une couleur ne pourra se révéler si l'on examine les corps sous une épaisseur assez grande pour que l'absorption de la lumière devienne directement sensible. Un examen fait en se plaçant à ce point de vue a cependant le même intérêt scientifique que la détermination de toute autre propriété physique des termes appartenant à une même série chimique homologue. Il permettra, sans aucun doute, d'arriver à des renseignements utiles sur l'évolution des propriétés générales de la matière.

Ces considérations m'ont porté à vérifier si les alcools monoatomiques, de formule générale $C^nH^{2n+1}OH$, sont colorés ou non. Le choix de ce genre de corps est motivé surtout parce que l'ensemble de leurs propriétés chimiques, connues aujourd'hui, les fait regarder comme des homologues supérieurs de l'eau et que cette dernière

substance n'est incolore que sous faible épaisseur. Comme l'eau elle-même, les alcools renferment dans leur molécule un groupe constant : l'oxyhydre OH; ils diffèrent de l'eau parce qu'ils possèdent un groupe hydrocarboné de plus en plus grand d'une espèce à l'autre. C'est ce que les formules suivantes montrent à toute évidence :

H . OH . . .	eau
CH ³ . OH . . .	méthanol
C ² H ⁵ . OH . . .	éthanol
C ³ H ⁷ . OH . . .	propanol, etc.

Un autre motif du choix de ces corps se trouve dans la possibilité de préparer au moins les termes CH³.OH, C²H⁵.OH et C³H⁷.OH en grande quantité et à un degré de pureté irréprochable, sans trop de frais.

Description des expériences.

Je me suis servi, pour la constatation de la couleur des alcools, des deux tubes en verre de 26 mètres de long dont l'installation a été décrite dans mon travail *Sur le rôle des courants de convection dans le phénomène de l'illumination des eaux limpides* (*). Il n'y a donc pas lieu de revenir sur ce point à présent. L'un des tubes a été rempli, à demeure, d'eau pure qui devait servir de terme de comparaison. Cette eau avait reçu quelques millièmes de bichlorure de mercure, afin d'assurer sa conservation. J'ai vérifié, en effet, il y a déjà longtemps, que l'eau distillée la plus pure devient, sans cette précaution, le siège d'une sorte de végétation qui diminue sa transparence (**). L'autre tube recevait successivement les divers alcools. En avant de ce dernier tube se trouvait installé un grand spectroscopie de Duboscq, qui permettait d'observer le spectre des alcools et de le comparer avec le spectre de la source lumineuse.

La purification des alcools a eu lieu en opérant, pour chaque espèce, sur 8 litres de matière. Les procédés généralement en usage

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXXI, pp. 95-110; 1896.

(**) Voir mon travail : *Sur la couleur des eaux*. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e série, t. V, p. 68.)

pour la préparation des produits absolus furent d'abord pratiqués; ensuite chaque alcool a été agité avec 1 kilogramme de noir animal nouvellement calciné et distillé finalement dans un appareil en platine, en rejetant les produits de tête et de queue.

Pour mesurer l'intensité de la lumière que laissait passer, pour l'œil, chacun des liquides, j'ai fait usage du procédé suivant.

J'ai découpé dans une feuille de verre enfumé, tel qu'on l'emploie pour la fabrication des lunettes, un certain nombre de lames de mêmes dimensions. Leur épaisseur étant la même, on pouvait admettre que chacune, prise isolément, absorbait la même proportion de lumière incidente; mais on sait que si on superpose les lames, l'absorption du paquet n'est pas proportionnelle au nombre des lames : elle varie suivant une expression exponentielle. J'ai déterminé celle-ci empiriquement, à l'aide du photomètre de Bunsen, et j'ai dressé un tableau donnant la proportion de lumière absorbée depuis une lame jusque vingt-deux lames. En opérant de la sorte, il était inévitablement tenu compte aussi des pertes de lumière dues aux réflexions sur les faces successives des lames superposées; aussi est-il permis de regarder l'échelle empirique obtenue comme réunissant les conditions d'exactitude que comportent les mesures photométriques.

Ceci étant acquis, les observations ont été faites comme il suit. On interposait d'abord, entre l'œil et le tube rempli de liquide, autant de lames qu'il en fallait pour éteindre toute sensation lumineuse. Soit n ce nombre. Ensuite, on regardait la source lumineuse directement à travers ces n lames et l'on ajoutait de nouveau des lames, de manière à reproduire l'obscurité. Soit m ce nombre. Il est évident alors que si l'intensité I de la source lumineuse (c'était la lumière du soleil réfléchie par un mur blanc) reste constante pendant la durée des observations, on pourra admettre que la résistance des m lames sera égale à la résistance du liquide contenu dans le tube.

La comparaison des résistances de deux liquides différents revient donc à la comparaison des grandeurs m . Par exemple, si A et B expriment les résistances de deux liquides, on aura :

$$\begin{array}{ll} A + n_1 = 0 & \text{puis} \quad m_1 + n_1 = 0 \\ B + n_2 = 0 & \text{puis} \quad m_2 + n_2 = 0 \end{array}$$

donc

$$A = m_1 \quad \text{et} \quad B = m_2$$

ou

$$\frac{A}{B} = \frac{m_1}{m_2}$$

Il est par conséquent possible de déterminer commodément la résistance ou l'absorption relative d'une série de liquides, si l'on prend la résistance de l'un d'eux comme unité.

Résultat des observations.

Aucun des trois alcools examinés n'est incolore sous une couche de 26 mètres d'épaisseur.

L'alcool méthylique s'est montré bleu verdâtre, l'alcool éthylique également, mais de nuance moins chaude; l'alcool amylique est de couleur jaune verdâtre. La couleur bleue très pure que montre l'eau se modifie donc régulièrement en se compliquant de plus en plus de jaune à mesure que l'on passe d'un terme de la série homologue à un autre.

Pour donner, autant que possible, une indication sur la dégradation du bleu de l'eau, j'ai préparé une solution de chlorure cuivrique d'un titre constant, et à l'aide d'un colorimètre, j'ai déterminé l'épaisseur de cette solution qui produirait sur l'œil la même sensation de couleur que chacune des substances soumises à l'examen. On trouve qu'il faut une solution contenant, pour cent parties, 16.52 de CuCl_2 , pour reproduire la couleur de l'eau, et que la nuance d'une épaisseur d'eau de 26 mètres est donnée par une épaisseur de 0^m314 de la solution cuivrique, tandis que celle des alcools méthylique et éthylique se reproduit avec des épaisseurs respectives de 0^m012 et 0^m006. L'alcool amylique échappe à la comparaison à cause de sa teinte jaune verdâtre, qui ne peut être rapprochée de celle du chlorure cuivrique, quelle qu'en soit l'épaisseur. On voit donc qu'il y a entre la nuance bleue de l'eau et celle de l'alcool méthylique une différence de niveau colorimétrique bien plus grande qu'entre cet alcool et celui qui le suit immédiatement. Sans doute saisit-on déjà ici l'influence de la présence du chaînon carboné sur l'intensité du

bleu de l'eau. On l'observe mieux encore si l'on procède à l'analyse spectrale de la lumière que laissent passer les alcools et si l'on compare leur spectre avec celui de l'eau pure.

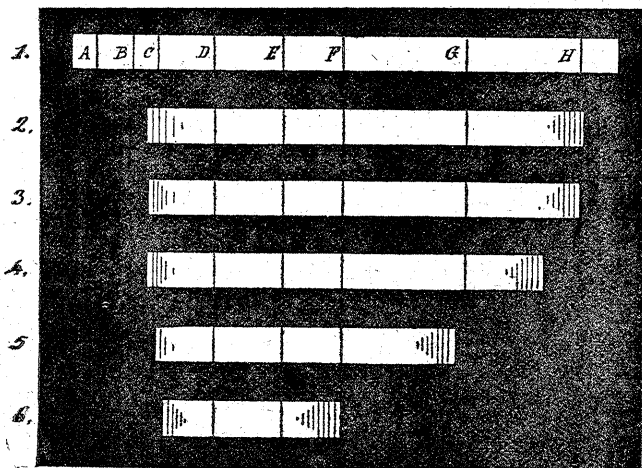
Le spectre de l'eau pure est bien connu. Il a été étudié surtout par Vogel (*), par J.-L. Soret et E. Sarasin (**), ainsi que par F. Boas (***). Ces observateurs sont d'accord pour reconnaître que le rouge est peu prononcé, le jaune obscurci, le vert très lumineux; que le bleu paraît complet, mais que le violet est entamé. En un mot, l'eau exerce son action surtout sur les extrémités du spectre solaire, tout en affaiblissant l'intensité du jaune. Le même caractère s'observe dans le spectre des alcools, mais l'absorption de la partie la plus réfrangible devient de plus en plus grande à mesure que le chaînon carboné domine davantage, tandis que la diminution du rouge ne fait que des progrès peu sensibles. Les choses paraissent se passer comme si le groupe oxhydryle (OH) avait pour effet d'absorber l'extrémité rouge du spectre et les chaînons carbonés l'extrémité opposée (le violet et le bleu) en fonction du nombre des atomes de carbone. L'eau, H.OH, qui est privée de carbone, laisse passer beaucoup de violet, l'alcool méthylique en laisse passer moins et l'alcool amylique donne la première teinte visible dans le spectroscope, dans le bleu: il n'y a plus de violet. Le rouge reste sensiblement le même chez les quatre corps. Ces observations rendaient intéressant l'examen d'un hydrocarbure, c'est-à-dire d'un corps privé d'oxhydryle. J'ai donc rempli le tube de 26 mètres de *ligroïne* préalablement purifiée au sodium et distillée deux fois. Son point d'ébullition a passé de 60° à 110°, ce qui correspond à un mélange d'hydrocarbures depuis C^6H^{14} jusqu'à C^8H^{18} . Ce liquide était *jaune sombre* sans la moindre pointe de vert. Son spectre se composait de trois couleurs seulement: le vert, l'orange et un peu de rouge. Ce résultat corrobore par conséquent les observations faites à l'aide des alcools; il permet même de dire que les alcools supérieurs à l'étage C^5 comprendront aussi des espèces éteignant complètement le bleu de la lumière solaire.

(*) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVI, p. 325.

(**) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 624.

(***) *Ann. Phys.*, Beiblätter, t. V, p. 797.

Voici, à titre de renseignement, la reproduction graphique des cinq spectres observés; elle permet de se faire commodément une idée de leur décroissance successive.



Le n° 1 est le spectre solaire avec les raies principales de Fraunhofer, à fin de comparaison. Le n° 2 est le spectre de l'eau; les n° 3, 4 et 5, ceux des alcools méthylique, éthylique et amylique; enfin le n° 6 est le spectre de la ligroïne. Dans chacun des cinq derniers spectres, l'intensité du jaune est fortement affaiblie; la plus grande clarté se trouve dans le vert. La figure ne reproduit pas cette particularité importante.

J'ai procédé ensuite à la mesure de la *résistance* opposée par chaque des substances à la lumière du jour, en opérant comme il a été dit ci-dessus.

En prenant la résistance de l'eau comme unité, on arrive au tableau suivant :

Eau	1,00000
Alcool méthylique	0,98629
— éthylique	0,98383
— amylique.	0,96576
Ligroïne	0,96568

On voit que c'est la substance la plus simple de composition, l'eau, qui offre le plus de résistance au passage de la lumière, appréciée à l'aide de l'œil. On la juge moins transparente qu'aucune des quatre matières suivantes.

J'ai essayé d'exprimer la proportion de lumière que laissent passer 26 mètres d'eau, en prenant la lumière du jour pour unité. A cet effet, j'ai interposé entre l'œil et le tube rempli d'eau des lames enfumées jusqu'à production d'obscurité. Il en a fallu six. Alors, regardant la source lumineuse au travers de ces six lames, j'en ai ajouté jusqu'à reproduire l'obscurité. Il en a fallu quinze. Ces quinze lames offrent donc la même résistance que 26 mètres d'eau. A l'aide du photomètre de Bunsen, on détermine que les quinze lames absorbent 99.970 % de la lumière incidente. Ce nombre permet de calculer la résistance optique de chacun des autres liquides. La proportion 99.970 % paraît énorme; néanmoins, la lumière passant par l'eau est encore très visible, par suite de l'exquise sensibilité de l'œil.

Le tableau précédent nous fait voir également qu'il n'y a aucune relation *simple* entre le pouvoir absorbant des liquides examinés et leur poids ou leur volume moléculaire. Hartley et Huntington, qui ont étudié par la méthode photographique la transparence de divers corps organiques de la série aliphatique (*), avaient cru pouvoir conclure de leurs recherches que la transparence va en diminuant à mesure que les molécules se compliquent.

Les résultats que je viens de faire connaître prouvent que cette conclusion est absolument erronée si on l'étend à toute la lumière du spectre.

Il convient, à la vérité, de rappeler que les physiiciens anglais n'ont opéré que sur une épaisseur de liquide bien faible : trois quarts de pouce anglais seulement, soit 19 millimètres, ou 1368 fois moins que l'épaisseur dont j'ai fait usage.

Dans ces conditions, il est admissible que l'indécision des résultats ait porté les auteurs à tirer une conclusion qu'il est impossible, à présent, de regarder comme conforme aux faits. Au surplus, MM. J.-L. Soret et A. Rilliet, dans leur beau travail sur l'absorption

(*) *Phil. Trans. of the Roy. Soc.*, t. I, 1879.

des rayons ultra-violetes par diverses substances (*), ont déjà exprimé l'opinion que la conclusion de MM. Hartley et Huntington ne résulte pas nettement des expériences dont on l'a déduite et qu'on doit l'attribuer plutôt aux impuretés qui limitent la transparence.

On jugera combien la réserve de MM. Soret et Rilliet était fondée. Mais si la transparence générale n'est pas en relation avec la complication des molécules, les corps fournissent néanmoins un spectre plus court quand leur teneur en carbone augmente, sans qu'on puisse observer une proportionnalité bien nette.

Les quelques observations qui sont l'objet de cet article font naître plusieurs questions dont la solution n'est pas dénuée d'intérêt. On peut se demander si la nuance de la couleur bleue d'un alcool est en rapport avec le nombre de groupes oxyhydriques que renferme la molécule, c'est-à-dire si les alcools polyatomiques sont *plus bleus* que les alcools monoatomiques. Quel est le rôle de l'oxygène aldéhydrique ou cétonique dans le phénomène de coloration? Plus généralement, quelle est l'influence exercée par la substitution de l'hydrogène d'un hydrocarbure par des atomes ou des groupes quelconques? La réponse à ces questions ne laissera pas de présenter de grandes difficultés d'ordre chimique; néanmoins je me propose de m'assurer si elle ne dépasse pas mes forces et mes moyens.

(*) *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XXXIII, p. 205, 1890.