
SPECTRES D'ABSORPTION
DES
CHROMATES ALCALINS ET DE L'ACIDE CHROMIQUE,

PAR M. PAUL SABATIER,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Les solutions ou les cristaux de bichromate de potasse, interposés sur le trajet d'un rayon de lumière blanche, absorbent énergiquement les radiations les plus réfringibles. Le rouge et le jaune passent à peu près complètement; au contraire, même pour une faible épaisseur de l'absorbant, le violet et le bleu manquent à peu près totalement, le spectre se trouvant limité dans le vert au voisinage de la longueur d'onde 545 (millionièmes de millimètre).

L'acide chromique se comporte de même. Pour les chromates neutres alcalins, l'absorption qui paraît s'exercer de part et d'autre du spectre, quoique principalement vers le violet, n'atteint pas les rayons verts, l'extinction ne survenant guère, pour des épaisseurs moyennes, que pour des longueurs d'onde inférieures à 490.

Mode d'observation. — Pour évaluer les absorptions relatives aux diverses radiations, je me suis servi du spectrophotomètre de M. Crova (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXIX, p. 556; 1883). L'appareil a été soigneusement gradué à l'aide de raies spectrales connues, selon les indications de M. Lecoq de Boisbaudran (*Spectres lumineux*, p. 21). J'ai employé celles qui suivent :

	λ.
K	768, rouge.
»	404, violette.
Li	670, rouge.
Na	589, jaune.
Cæ	621,9, orangée.
»	601, id.

	λ.
Cœ.....	566-564, vertes.
»	459,7-456, bleues.
Tl.....	535, verte.
Ca.....	422,6, violette.
St.....	460,7, bleue.
In.....	451, bleue.
H.....	656, rouge.
»	486, bleue.

L'observation attentive de ces raies m'a servi à repérer les positions du vernier micrométrique, et les résultats reportés graphiquement ont donné une courbe continue parfaitement régulière.

J'insisterai en passant sur la nécessité de donner le plus grand soin à la construction du vernier qui, à cette condition, remplace avantageusement le micromètre latéral à réflexion des spectroscopes ordinaires.

J'ai employé, pour l'observation des liquides à étudier, un dispositif spécial très commode, et dont j'ai emprunté le mécanisme aux colorimètres industriels.

La liqueur est placée dans un cylindre vertical C en cristal, fermé à sa partie inférieure par une glace horizontale bien travaillée. Un piston cylindrique P de cristal très limpide, ayant le même axe que le cylindre à liquide, peut plonger dans ce dernier, grâce à un pignon denté K : la position du piston est indiquée à chaque instant par un vernier mobile le long d'une échelle divisée en millimètres, dont le zéro correspond au contact de la base du piston avec le fond plan du cylindre. On peut ainsi à volonté intercepter entre la glace et le piston transparent une colonne liquide de hauteur déterminée (1).

Les rayons issus d'un bec Bengel A (*fig. 1*) arrivent horizontalement sur un miroir ou sur un prisme à réflexion totale M qui les renvoie verticalement sur le cylindre où ils traversent la glace de fond, le liquide et le piston

(1) En vue d'une série de recherches spectrophotométriques qui sont en cours d'exécution, j'ai fait subir à cet appareil une modification assez importante. Le piston plongeur en cristal plein est remplacé par un cylindre creux mobile, semblable au cylindre extérieur, ayant même axe, mais un diamètre environ deux fois plus petit. Il est de même obturé à sa partie inférieure par une glace à faces bien parallèles.

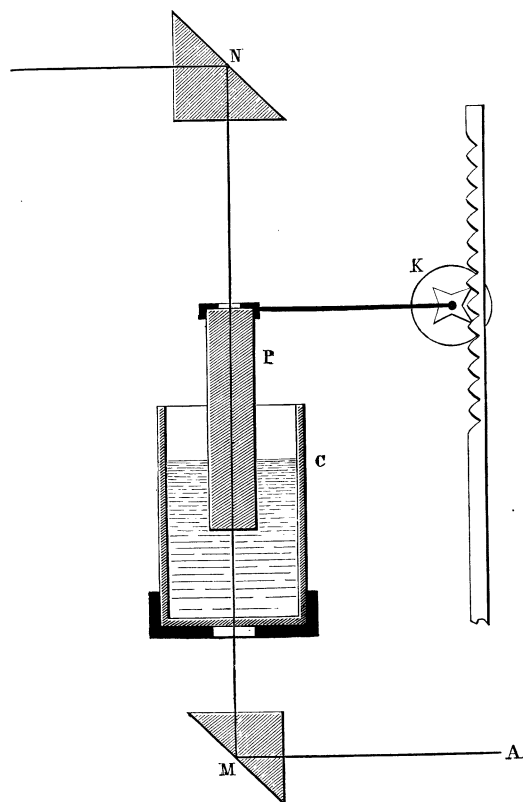
Cette disposition permet de maintenir constante l'épaisseur liquide traversée par la lumière, tout en faisant varier sa nature : par exemple, le cylindre extérieur reçoit une dissolution d'un sel coloré, le cylindre intérieur contenant seulement du dissolvant.

La hauteur effective des cylindres est 250^{mm}.

plongeur. Un second prisme à réflexion totale N les dirige horizontalement sur la branche directe du spectrophotomètre.

Un second bec Bengel, convenablement diaphragmé, est disposé latéralement vis-à-vis de l'appareil à nicols mesureur d'intensité. Les deux Bengel se rattachent à une même conduite de gaz sur le trajet de laquelle se trouve

Fig. 1.



un régulateur de pression : on évite ainsi les soubresauts dus à des variations brusques du débit dans la conduite. Quant aux variations lentes de pression, elles étaient négligeables pendant le jour, c'est-à-dire aux heures où la consommation urbaine était faible et régulière. Aux heures crépusculaires, la variation de pression à l'usine et de consommation devient au contraire énorme et m'a obligé à alimenter les lampes exclusivement avec des gazomètres de laboratoire.

Le spectrophotomètre étant réglé à l'ordinaire, le nicol au zéro, la fente oculaire fixée à une largeur convenable, on introduit dans l'appareil à

liquides de l'eau pure limpide, en hauteur égale à la hauteur qu'on veut donner au liquide à étudier ⁽¹⁾. On s'arrange de manière à obtenir l'égalité lumineuse des deux spectres. Ce réglage est assez facile à réaliser si l'intensité du spectre latéral est plus grande tout d'abord : il suffit de diminuer par un mouvement lent de vis l'accès du gaz dans le bec correspondant.

Les lumières étant semblables, si l'égalité est atteinte pour une couleur, elle l'est aussi pour toutes les autres. Pour des intensités assez vives, il vaut mieux effectuer le réglage dans les portions moins brillantes du spectre, c'est-à-dire dans le bleu ou le vert : le *vert* m'a paru réunir tout à la fois les avantages d'une moindre fatigue de l'œil et d'une sensibilité plus grande.

Néanmoins, l'égalisation initiale des deux lumières demeure une opération fort délicate : le plus souvent, on n'arrive qu'à une égalité approchée, et il en résulte une erreur légère, d'ailleurs systématique, qui diminue ou accroît tous les résultats dans une même série de mesures. Ces erreurs se produisant tantôt au détriment, tantôt au profit de la lumière directe, seront évidemment éliminées si l'on prend la moyenne des valeurs fournies par de nombreuses expériences ⁽²⁾.

Le liquide coloré étant placé dans la cuve cylindrique, on règle à l'aide du pignon l'épaisseur traversée par les rayons; puis on amène le vernier circulaire à une division choisie pour laquelle la table ou la courbe de l'appareil font connaître la longueur d'onde du rayon qui tombe sur la fente oculaire. Une absorption plus ou moins énergique s'exerce sur le spectre direct. Il faut tourner le nicol sur le cercle divisé, de manière à obtenir l'égalité des deux lumières. Si ω est l'angle de rotation, nous aurons, en désignant par I_λ l'intensité initiale, par I'_λ l'intensité transmise après l'absorption,

$$I'_\lambda = I_\lambda \cos^2 \omega;$$

d'où l'on déduit

$$\frac{I'_\lambda}{I_\lambda} = \cos^2 \omega,$$

rapport qui donne la proportion de lumière transmise pour la longueur d'onde λ .

⁽¹⁾ Cette précaution n'est pas d'une nécessité absolue, l'eau pure bien filtrée en épaisseur faible ne produisant qu'une absorption très petite.

⁽²⁾ On atteint plus de précision quand on opère avec une fente (objectif) très étroite donnant un faible éclaircissement; mais un tel point de départ ne saurait convenir dans le cas de liqueurs à pouvoir très absorbant.

Il importe de vérifier de temps à autre le zéro de l'appareil, c'est-à-dire l'égalité des deux spectres en dehors de toute absorption. On arrive plus pratiquement au même but en intercalant dans une série continue de mesures plusieurs observations d'une même radiation : la valeur trouvée pour ω doit être toujours la même.

Calcul des coefficients de transmission. — On admet que la loi théorique de transmission d'une radiation à travers un milieu absorbant d'épaisseur e s'exprime par la relation

$$I' = I\alpha^e,$$

I étant l'intensité transmise sans absorption, I' l'intensité réduite par l'absorption, α étant une fraction qu'on appelle *coefficient de transmission*. Ce coefficient varie avec la longueur d'onde du rayon considéré. Il est évident que, pour un même corps absorbant, il change avec la concentration. Pour rendre comparables entre elles les mesures de ces coefficients, il faut rapporter à des unités convenablement choisies.

J'ai choisi comme concentration normale celle d'une liqueur renfermant par litre 1^{gr} d'acide chromique $\text{CrO}_3 = 50^{\text{gr}}, 2$, sous n'importe quel état, acide libre, chromate neutre ou bichromate. L'unité d'épaisseur sera le centimètre. En prenant une telle liqueur, on obtiendra immédiatement la valeur des coefficients de transmission en opérant sur une épaisseur de 1^{cm}; on y arrivera de même par un calcul très simple, pour une épaisseur quelconque connue

$$\alpha^e = \frac{I'}{I} = \cos^2 \omega;$$

d'où

$$\log \alpha = \frac{2 \log \cos \omega}{e}.$$

Pour des liqueurs de concentration différente, l'absorption mesurée change et ne dépend évidemment que de la masse du chromate ou d'acide chromique placée sur le trajet du rayon (1). Donc, pourvu que le dissolvant n'introduise aucun changement chimique dans l'état du corps dissous, une certaine épaisseur e d'un liquide contenant 1^{gr} dans n litres exercera la

(1) Les pertes de lumière dues aux réflexions et à la traversée du dissolvant n'interviennent d'aucune façon; car le réglage ayant eu lieu en présence d'une même épaisseur du dissolvant, I et I' sont diminuées dans une même proportion.

même absorption qu'une épaisseur $\frac{e}{n}$ de liqueur normale. La formule générale sera donc

$$I' = Ix^{\frac{e}{n}},$$

e étant l'épaisseur traversée (exprimée en centimètres), n étant le nombre de litres occupés par 1^{er} d'acide chromique sous n'importe quel état.

Acide chromique. — Les mesures ont été faites pour des épaisseurs de 1 et 2^{cm} avec des solutions contenant par litre $\frac{15}{19}$, $\frac{30}{19}$, 1^{er} d'acide chromique.

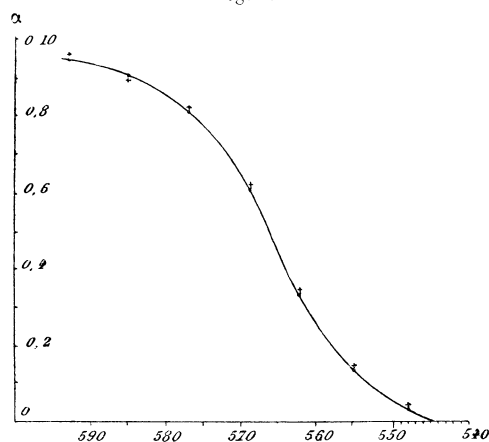
J'ai ainsi trouvé pour les coefficients de transmission (moyenne de cinq expériences) :

λ .	α .
548	0,025
555	0,137
562	0,34
569	0,623
577	0,815
585	0,905
593	0,945

Les rayons rouges sont transmis sans perte appréciable.

La dilution n'a aucune influence. En prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les valeurs de α obtenues plus haut, on trouve qu'elles forment une courbe régulière [fig. 2 (1)] :

Fig. 2.



(1) Les croix indiquent les valeurs données par le bichromate de potasse.

Bichromate de potasse. — La dissolution normale renferme par litre $\frac{1}{2}$ équivalent du sel, soit $\frac{1}{2}$ K Cr² O⁷ = 73^{gr}, 7.

La formule de transmission pourra être écrite

$$I' = I\beta^{\frac{2e}{m}},$$

m étant le nombre de litres occupés par 1^{éq} de bichromate, soit 147^{gr}, 4.

Les expériences ont été faites pour des épaisseurs comprises entre 1 et 4^{cm} sur les dissolutions ayant par litre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ d'équivalent de bichromate. Leurs résultats et aussi des comparaisons directes ont montré que la dilution n'exerce aucune influence sur la loi de transmission par le bichromate. Voici les moyennes de quinze expériences :

λ .	β .
548	0,03
555	0,15
562	0,35
569	0,63
577	0,82
585	0,894
593	0,955

La loi de l'épaisseur est vérifiée par la concordance des valeurs issues d'expériences distinctes.

Puisque la dilution ne change rien au phénomène, il y a tout lieu de croire que les coefficients sont les mêmes pour le bichromate cristallisé. J'ai vérifié cette conclusion sur deux lames de bichromate provenant des ateliers de Laurent. Leurs épaisseurs étaient 0^{cm},024 et 0^{cm},027. Dans la formule de transmission, on a

$$m = \frac{0,1474}{2,7} = 0,0546,$$

2,7 étant la densité des cristaux de bichromate; l'expression devient

$$I' = I\beta^{\frac{2e}{0,0546}}.$$

J'ai trouvé ainsi

λ .	β .
548	0,024
555	0,143
562	0,36
569	0,63

valeurs très concordantes avec celles qu'ont données les dissolutions de bichromate.

Si l'on compare les coefficients que nous venons de trouver à ceux de l'acide chromique, nous remarquons qu'ils sont sensiblement identiques. On peut s'en assurer en repérant sur la courbe de la *fig. 2* les résultats fournis par le bichromate de potasse; les points correspondants sont sensiblement confondus avec la courbe. J'en conclus à l'identité rigoureuse des deux spectres.

J'ai vérifié ce résultat par une expérience directe en disposant dans le cylindre vertical un volume quelconque d'acide chromique, puis ajoutant par portions successives moins de 1^{er} de potasse : on constate que le spectre d'absorption demeure identique. *Donc le bichromate de potasse absorbe comme l'acide chromique qu'il contient.*

Les dissolutions de *bichromate d'ammoniaque* ont les mêmes coefficients de transmission que le bichromate de potasse. J'ai trouvé :

$\lambda.$	$\beta.$
548	0,04
555	0,16
562	0,36
569	0,64
577	0,82
585	0,91

C'est toujours le spectre d'absorption de l'acide chromique.

La chute de lumière γ est extrêmement rapide du côté du vert, le bleu et le violet subissant une extinction à peu près totale. J'ai tenté d'évaluer la valeur très petite de quelques coefficients de transmission pour les rayons bleus, en opérant sur une liqueur très diluée ne contenant par litre que $\frac{1}{200}$ d'équivalent (1).

La formule donne

$$\frac{I'}{I} = \cos^2 \omega = \beta^{\frac{2c}{200}} = \beta^{\frac{c}{100}},$$

d'où

$$\log \beta = \frac{200 \log \cos \omega}{c}.$$

(1) Une telle dissolution est jaune orangé, assez semblable aux dissolutions de chromate neutre.

J'ai ainsi trouvé pour β des valeurs extrêmement petites; j'en citerai deux parmi les plus grandes :

$$\begin{array}{ll} \text{Pour } \lambda = 518, & \text{j'ai obtenu } \beta = 0,000013, \\ \lambda = 524, & \text{» } \beta = 0,00377. \end{array}$$

On peut donc admettre sans erreur sensible que, sous une épaisseur même petite, le bichromate arrête toute radiation plus réfrangible que $\lambda = 518$ millièmes de μ .

Chromate neutre de potasse. — La dissolution normale renferme par litre 1^{éq}, soit $\text{KCrO}^4 = 97^{\text{gr}}, 2$.

J'ai opéré sur des épaisseurs comprises entre 0,5 et 5^{cm}, pour des dissolutions tenant par litre 1^{éq} et 2^{éq} de chromate neutre. La loi de l'épaisseur s'est trouvée sensiblement vérifiée, les valeurs obtenues pour les coefficients γ étant fort voisines pour les diverses épaisseurs. J'indique ci-dessous les résultats moyens pour les deux concentrations; les expériences ont été faites au voisinage de 20° :

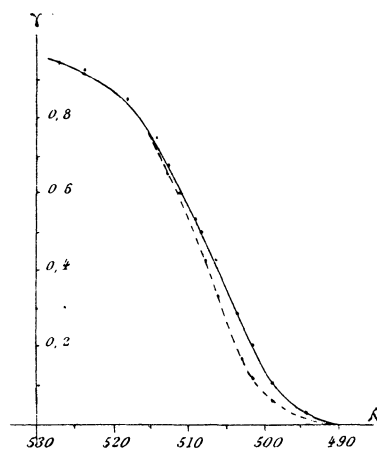
λ .	2 ^{éq} = 1 ^{lit} .	1 ^{éq} = 1 ^{lit} .
494	0,024	»
499	0,108	0,06
501	0,207	0,12
503	0,298	0,18
506	0,437	0,325
508	0,505	0,44
509	0,54	»
511	0,613	»
513	0,69	0,69
514	0,741	»
516	0,798	»
518	0,845	0,85
521	0,91	»
524	0,935	0,92
528	0,947	0,955

En prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les coefficients de transmission, on forme, pour chaque série, une courbe régulière. La courbe pleine (*fig. 3*) correspond à la concentration 2^{éq} = 1^{lit}; la courbe ponctuée se rapporte à une dilution deux fois plus grande.

Les deux courbes ne sont pas tout à fait confondues. La dilution a pour effet de diminuer les coefficients de transmission, principalement pour les

longueurs d'onde les plus courtes. C'est assurément l'indice d'une légère dissociation du chromate neutre en bichromate et alcali libre, le bichromate

Fig. 3.



formé exerçant une absorption énergique sur les rayons les plus réfrangibles.

L'addition d'un excès de potasse aux solutions de chromate neutre empêche cette dissociation et relève un peu toute la courbe, en accusant pour la liqueur une teinte générale plus verdâtre. Toutefois les différences ainsi introduites peuvent être considérées comme négligeables.

Mélanges de chromate neutre et de bichromate. — Soit une radiation simple traversant un mélange de chromate neutre et de bichromate de potasse dissous dans l'eau à concentration normale (Γ^{lit} contient $\Gamma^{\text{éq}}$ d'acide chromique); soient p la proportion d'acide chromique contenue à l'état de chromate neutre, q celle qui s'y trouve à l'état de bichromate; l'absorption exercée sera la même que si le rayon traversait successivement les deux liquides superposés en deux couches, au lieu d'être mélangés. Donc, si E est l'épaisseur traversée, nous aurons

$$I' = I \gamma^{\frac{pE}{p+q}} \beta^{\frac{qE}{p+q}} \quad (p + q = 1);$$

γ et β étant connus, on pourra, à l'aide de cette formule, déterminer I' si l'on se donne p et q , ou bien $\frac{p}{q}$ si l'on mesure directement le rapport $\frac{I'}{I}$. Il serait donc facile de déterminer au spectrophotomètre la composition d'un

mélange de chromate et de bichromate. Malheureusement, si l'on compare les spectres d'absorption des deux sels, on reconnaît qu'une telle opération serait loin d'être pratique. La région sensible d'absorption (pour les concentrations normales) est comprise, pour le chromate neutre, entre les longueurs d'onde 525-494; pour le bichromate, entre 590-545. Avec des radiations plus réfrangibles que 545, l'absorption exercée par le bichromate est extrêmement intense, le coefficient β est très voisin de zéro et sa mesure ne peut être effectuée avec précision.

La seule méthode possible consisterait donc à faire sur une série de mélanges connus des mesures directes de transmission. J'en ai fait un assez grand nombre, qui donnent des courbes allongées intermédiaires entre celles du chromate neutre et du bichromate. Pour en donner une idée, j'inscrirai les valeurs des quantités de lumière transmises à travers 1^{cm} de solutions normales :

λ .	$p = 0,99$.	$p = 0,96$.	$p = 0,90$.
499.....	0,03	»	»
503.....	0,08	»	»
508.....	0,18	0,05	»
513.....	0,41	0,14	0,03
518.....	0,64	0,28	0,11
524.....	0,79	0,50	0,27
535.....	0,91	0,72	0,57

On pourrait ainsi établir une Table des transmissions pour des mélanges qui varient progressivement; mais la nécessité de multiplier les expériences pour chacune des déterminations rendrait très fastidieuse une telle série de recherches.

