

ALGUNES PRECISIONS SOBRE L'ORIGEN I EVOLUCIÓ DEL COLORÍMETRE: EL PROCEDIMENT D'ANÀLISI DE L'INDI DE HOUTOU DE LABILLARDIÈRE

Lluís Garrigós i Oltra; Carles Millan Verdú; Georgina Blanes Nadal
Escola Politècnica Superior d'Alcoi. Av. Viaducte, 1. 03801-Alcoi

Paraules claus: *colorimetria, matèries tintòries, òptica aplicada.*

Some remarks about the origin and evolution of the colorimeter: Indigo analysis methodology of Houtou de Labillardière

Summary: *The oldest references to the colorimetric analysis date from 1838 (W. A. Lampadius) or 1845 (C. Heine) depending on the authors. Present work points to an earlier introduction (1828) of this technique by Houtou de Labillardière, who used colorimetric analysis to assess the Indigo contents on commercial samples.*

Key words: *colorimetry, dye stuffs, applied optics.*

1. Introducció

La colorimetria, com a tècnica d'anàlisi química, irromp en el panorama científic al segon quart del segle XIX, encara que alguns autors (Szbadváry, 1960, 337; Snelders, 1962) situen el seu origen en la dècada dels trenta. Recentment s'ha deixat constància de l'existència de procediments i utensilis anteriors als considerats fins ara com els primers en aquesta tècnica analítica (Garrigós Oltra, Blanes Nadal, Gilibert Pérez, 1998; Garrigós Oltra *et al.*, 1999).

Amb aquest treball pretenem aportar noves evidències sobre un origen de les tècniques colorimètriques un poc anterior al considerat actualment. Aquestes proves ens permeten trobar, una vegada més, la relació entre la ciència, la tècnica i la societat.

2. Bagatge teòricoexperimental dels inicis de la colorimetria (Malinin and Yoe, 1961)

El 1729, el matemàtic i astrònom francès, Pierre Bouguer (1698-1758), publicà l'obra *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*. A la secció on reflexiona sobre la transparència i l'opacitat, acaba conclouent que la llum que travessa un medi transparent «disminueix», en progressió geomètrica segons la grossària del medi que travessa.

Trenta anys després, el 1760, l'alemany Johann Heinrich Lambert (1728-1777) «va redescobrir» aquestes idees de Bouguer, si bé de manera independent, i publicà l'obra *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum, et umbrae*. Convé, no obstant això, advertir els plantejaments tan diferents que imperen en una obra i en una altra; ja que, mentre Bouguer realitza una anàlisi física, centrada exclusivament en les característiques d'un sistema òptic, Lambert desenvolupa conceptes estructurals relatius a la naturalesa de la matèria, acceptant implícitament la distribució de partícules en un medi, i atribuint l'absorció de la llum a les esmentades partícules. D'altra banda, la interpretació de Lambert aporta major rigor matemàtic (proposicions 876 i 877) de la *Photometria*.

3. El procediment d'assaig colorimètric de l'indi de Houtou de Labillardière¹

Les experiències de Houtou de Labillardière, que precedeixen deu anys a les experiències de Lampadius (1838), s'han de considerar com les primeres de la tècnica colorimètrica, tot i que el descolorímetre de Payen (1825) tenia una aplicació enormement restringida al camp del poder descolorant dels carbons i, d'altra banda, equiparava el matis de color variant el camí òptic i no la concentració de les dues dissolucions a comparar (Garrigós *et al.*, 1999). El fet de tractar-se d'un procediment destinat a l'anàlisi de la riquesa comercial d'un producte natural de gran valor al segle XIX (Wurtz, 1874-1876, entrada INDIGO), però de poca incidència econòmica en l'actualitat, és probablement la causa per la qual ha estat, injustament, relegat a l'oblit.

Encara que la primera notícia de l'aparell i del procediment es dona el 1827, la descripció que realitza l'autor en un article publicat el 1828 en els *Annales de l'Industrie française et étrangère* és molt més completa, per això serà la que considerem en aquest treball. Aquest article es va reproduir també en l'obra *Traité complet des propriétés, de la préparation et de l'emploi des Matières Tinctoriales et des Couleurs* (Paris, 1829: 376-384) de Johann Carl Leuchs². Per l'interès que representa, l'article original de Houtou de Labillardière s'ha reproduït en un treball publicat recentment (Garrigós Oltra, Blanes Nadal, Gilibert Pérez, 1998)

3.1. Consideracions respecte de l'utilitatge

En la introducció del seu article, Houtou de Labillardière justifica la necessitat de determinar la riquesa en principi colorant de les diferents matèries primeres, a fi de poder establir el seu valor. Després de fer una referència al mètode d'assaig, fonamentat en el temps transcorregut per al descoloriment amb clor d'una certa quantitat de matèria primera, rebutja el procediment per considerar-lo imprecís, ja que el clor pot actuar, no sols sobre els principis

¹ François Joseph Houtou de Labillardière (Alençon 1795-1867) era nebot del naturalista Jacques Julien Houton de Labillardière. Fou preparador de Dulong a l'*École d'Alfort* i de Thenard al *College de France*, encara que la seua activitat, centrada al voltant de l'ensenyament de la Química es va desenrotllar fonamentalment a Rouen (Oursel, 1886).

colorants, sinó també sobre unes altres substàncies que els acompanyen en les matèries primeres.

Per a l'autor, la idea central a partir de la qual es podia dissenyar un procediment d'assaig de la riquesa en principi colorant de les matèries tintòries era la següent: dues dissolucions parelles de matèries primeres diferents produeixen en el tub d'assaig una diferència de coloració o matís idèntica a la que poden produir quan s'apliquen per a tintar teixits o altres objectes. Establida aquesta idea bàsica era necessari idear un sistema pel qual la diferència de coloració en un tub d'assaig poguera ser apreciada i, consegüentment, calibrada. L'autor dissenya amb aquesta finalitat una espècie de caixa negra, a través de la qual poden detectar-se i comparar-se dos tubs amb solucions acolorides:

Aquest instrument es compon de dos tubs de vidre cilíndric d'uns 14 o 15 mil·límetres de diàmetre i d'uns 33 centímetres de llarg, tancats per un extrem, iguals en diàmetre i en gruixària del vidre, dividits en les cinc sisenes parts de la seua longitud a partir de l'extrem tancat, en dues parts iguals en capacitat; la segona duu una escala ascendent dividida en cent parts. Aquests dos tubs es col·loquen en una caixa petita de fusta a través de dues obertures, practicades, l'una al costat de l'altra, a la part superior (de la caixa) i prop del seu extrem. Al costat es troben dues obertures quadrades, del diàmetre dels tubs, practicats per poder observar la part inferior d'aquests, a l'extrem oposat [existeix] un forat [punt de mira] per on es pot veure la part inferior dels tubs quan la caixa es col·loca entre l'ull i la llum, amb la qual cosa es pot valorar amb facilitat la identitat o diferència del matís de les dues dissolucions contingudes en els tubs.

L'aparell hauria de tenir una aparença similar a la que ens mostra la figura 1. Des d'un punt de vista tècnic convé ressaltar algunes precaucions sobre les quals incideix l'autor per tal d'obtenir bones mesures, qüestions que avalen el seu bon fer:

1. Assecament exhaustiu i previ dels tubs.
2. Manipulació de tubs, exclusivament, per la zona superior, ja que la inferior és la que se sotmetrà a observació, i la humitat o el greix de les mans poden pertorbar les conclusions sobre l'observació.
3. Enfosquiment de la caixa, on s'han d'inserir els tubs, bé pintant-la interiorment o bé folrant-la amb paper negre, per tal d'afavorir l'observació.
4. Elecció de la llum adequada a les diferents matèries colorants i provisió, regular i homogènia, en el punt d'il·luminació dels tubs.

² No és del tot evident que la inclusió de l'article de Labillardière fóra decisió de Leuchs, ja que l'obra a què fem referència és la versió francesa de l'obra original publicada en alemany el 1825 (Ron, 1991). D'altra banda, l'edició francesa indica en la portadella que la part química de l'obra ha estat revisada per M. E. Pecllet, Maître de conférences de Physique a l'École Préparatoire. Sembla lògic pensar, doncs, que la inclusió de l'article que considerem ací fou decisió de Pecllet.

3.2. Ús del colorímetre

D'acord amb les instruccions que ens dona l'autor, la manera d'utilitzar l'aparell era la següent:

Després de tractar o dissoldre comparativament en aigua, o en qualsevol altre líquid adequat, quantitats iguals de matèries tintòries, s'introdueixen les dissolucions en els tubs colorimètrics fins el zero de l'escala superior; seguidament es col·loquen a la caixa per les dues obertures practicades a aquest efecte, i després d'haver comparat la tonalitat de color, si existeix diferència entre elles, s'afegeix aigua a la més fosca, seguidament s'agita el tub, després de tancar amb el dit l'extrem obert d'aquest; si després d'aquesta addició d'aigua es distingeix encara diferència, continuem afegint aigua fins que els dos tubs tinguen la mateixa tonalitat de color. A continuació, es lliga en el tub, al qual se li ha afegit aigua, la quantitat de parts de líquid que conté. Aquesta quantitat comparada amb el volum del líquid contingut en l'altre tub (que és igual a 100), indica la raó entre el poder colorant o la quantitat relativa de les dues matèries tintòries; i si per exemple, cal afegir al líquid més intens 25 parts d'aigua, per tal d'aconseguir la mateixa tonalitat de color que l'altra, la raó entre els volums dels líquids continguts en els dos tubs serà 125:100 i la qualitat relativa de les matèries colorants estarà representada per la mateixa proporció, ja que la part alíquota d'aquestes matèries és proporcional al seu poder colorant.

3.3. Consideracions sobre l'assaig dels indis

Cal destacar, en primer lloc, que les idees que va utilitzar Houtou-Labillardière per a dissenyar el procediment d'assaig dels indis, segons es desprèn en la seua introducció, no eren, ni més ni menys, que les mateixes idees raonables que va utilitzar Bouguer cent anys abans i, posteriorment, Lambert; si bé cal assenyalar que Houtou de Labillardière (i també Payen) es va anticipar a Bernard i Beer³ en la idea que el concepte de transparència o opacitat es pot aplicar també a solucions líquides. No és estrany, doncs, que un tècnic avesat en el maneig de substàncies acolorides, volguera aplicar aquestes idees a objectius pràctics.

³ El 1852, independentment, i amb una diferència de pocs mesos, dos autors, un francès, Felix Bernard, i un altre alemany, August Beer (1825-1863), publiquen les seues tesis doctorals on amplien, a la llum de tota l'experiència pràctica que es tenia sobre la qüestió, la validesa de les conclusions de Lambert sobre l'absorció de llum per dissolucions de substàncies acolorides, de manera que en aquests casos la concentració juga un paper similar al de l'amplària o gruix del medi sòlid transparent. En tots dos treballs s'introdueix la noció de coeficient d'absorció, que depèn del tipus de substrat estudiat.

Des d'un plantejament actual podríem dir que la síntesi de les experiències de Bouguer, Lambert, Beer i Bernard, es resumeixen en l'expressió següent:

$$-\log \frac{P}{P_0} = a \cdot b \cdot c \quad [1]$$

Convé, no obstant això, assenyalar que el plantejament d'aquest autor ve condicionat per l'interès cap als productes naturals d'origen vegetal, mentre que els treballs de Lam-padius (1838) i de Heine (1845), per citar dos dels pioners en l'anàlisi colorimètrica, tenen, clarament, un component miner i metal·lúrgic. Aquest fet explicaria, en part, per què el mètode de Houtou de Labillardière no apareix en manuals de química i, no obstant això, si que es descriu el seu procediment i el seu colorímetre en manuals d'emporeumografia (reconeixement de productes comercials), tal com ocorre amb el *Nuevo Diccionario de Falsificaciones y Alteraciones* de J. Leon Soubeiran, editat el 1874 i traduït per Gómez Pamo el 1876, que descriu el funcionament d'una versió modificada del colorímetre en qüestió⁴. Aquest aparell segueix considerant-se com l'instrumental idoni per a l'assaig dels indis comercials en l'*Emporeumografia* del farmacèutic alacantí José Soler López, editada a Alacant el 1898, data, evidentment, un poc tardana.

El procediment d'assaig descrit per Houtou de Labillardière es fonamenta en la ca-

on P/P_0 es denomina transmitància, $-\log P/P_0$, absorbància, densitat òptica o extinció, a és el coeficient d'absorció, que depèn de les condicions experimentals i de la naturalesa del material absorbent, b és el gruix del camí òptic que ha de recórrer i c és la concentració de la mostra.

El raonament de Labillardière s'interpreta des d'un punt de vista actual (és a dir, considerant l'equació [1]) de la següent manera: si dos mostres d'idèntic solut presenten la mateixa intensitat i matis de color quan la llum travessa un idèntic camí òptic (recorre en ambdós casos els tubs de forma transversal al seu eix), les concentracions són idèntiques:

$$\begin{array}{ll}
 a) & b) \\
 -\log \frac{P}{P_0} = a_1 \cdot b_p \cdot c_p & -\log \frac{P}{P_0} = a_2 \cdot b_x \cdot c_x
 \end{array}$$

on b és el diàmetre dels tubs ($b_p \approx b_x$).

Si dividim l'una per l'altra, i suposem $a_1 \approx a_2$ (idèntics soluts), s'obté l'expressió:

$$c_p = c_x \quad [2]$$

per tant si tant de la solució patró com de la solució problema s'ha partit d'un volum V_0 , si la massa continguda en aquest volum V_0 de solució patró és m_p , i si el volum d'aigua afegit és V_x , suposant una aditabilitat de volums, la massa continguda en el volum V_0 de la mostra problema, m_x , es relacionaria amb les variables descrites d'acord amb l'equació:

$$\frac{m_p}{V_0} = \frac{m_x}{V_0 + V_x} \quad [3]$$

expressió que justifica el càlcul proposat per Labillardière.

⁴ És interessant assenyalar que les millores que s'introdueixen en la versió primitiva fan referència a tres qüestions bàsiques, tal i com s'aprecia a la fig. 2.

El sistema d'afegir aigua a la solució més concentrada es realitza en aquest cas mitjançant una bureta, la qual cosa fa més exacte el mesuratge.

L'homogeneïtzació de la mostra, una vegada se li ha afegit una gota d'aigua, que en la versió modificada es fa extraient el tub i agitant-lo amb la mà, en aquest cas es fa mitjançant el procediment d'insuflar aire a la mostra amb un tub que controla l'observador.

El sistema d'il·luminació en la versió modificada introdueix un espill per tal de poder controlar la llum incident.

pacitat que té l'indi natural per a combinar-se amb l'àcid sulfúric, en una temperatura d'uns 50°C, cosa que dona lloc a l'àcid sulfíndigòtic, o a l'àcid sulfofenícic o a una mescla d'aquests dos (Wurtz, entrada INDIGO), producte final que es coneix amb el nom de sulfat d'anil, composició blava o blau de Sajonia.

3.4. Generalització del procediment colorimètric d'Houtou de Labillardière

Labillardière (1829) pensava que el mètode era generalitzable a l'anàlisi de diferents colorants comercials:

J'ai pensé qu'un moyen simple et précis de reconnaître la valeur réelle de ces matières serait d'une importance majeure, et dans cette intention je me suis livré à des recherches dont les résultats me paraissent déjà assez précis pour les publier, et dans lesquelles j'ai suivi la marche naturelle qu'on doit prendre pour apprécier la qualité de ces matières à la teinture, puisque c'est en comparant l'intensité de couleurs qu'elles fournissent, en les dissolvant comparativement, intensité de couleurs qu'elles reproduisent dans le même rapport sur les objets teints avec ces matières. Quoique la chose soit assez simple par elle-même, elle ne laisse pas d'exiger de nombreuses recherches, que je n'ai encore pu terminer complètement pour toutes les matières tinctoriales, et pour mettre les essais par mon instrument, auquel j'ai donné le nom de **colorimètre**, à l'abri des erreurs qui pourraient résulter du mélange de matières colorantes étrangères avec celles que l'on essaie en mesurant l'intensité de couleur que ces mélanges arbitraires peuvent fournir. Cependant, par quelques contre-épreuves à l'aide du colorimètre et de quelques réactifs, j'ai lieu d'espérer parvenir à reconnaître non-seulement la qualité de ces matières, mais encore leur mélange avec des matières colorantes étrangères. Des expériences sur la garance m'autorisent à penser que ce que j'avance pourra se réaliser en continuant mes recherches sur cet objet.

Aquesta generalització efectivament va tenir lloc, encara que la paternitat del mètode es va atribuir a un altre autor. És interessant assenyalar que Soubeiran, com ja hem dit, descriu concisament, encara el 1874, el mètode de Houtou de Labillardière, atribuint-lo a J. Girardin, la qual cosa no resulta estranya tot i que aquest autor emprà el mètode colorimètric de Labillardière no sols per a l'anàlisi de l'indi (1882, vol IV: 330-331), sinó també per a l'anàlisi de la cotxinilla (1882, vol IV: 268-269) i de la bixa (1882, vol IV: 304-305):

On peut encore recourir avec avantage au procédé qu'un de mes anciens élèves de Rouen, M. Letellier, a proposé en 1843, après en avoir pris l'indication dans mes cours, Voici en quoi il consiste:

On compose des liqueurs d'essai en traitant 5 décigrammes d'une cochenille type et de la cochenille dont on ne connaît pas encore la valeur, par un litre d'eau, à la chaleur de 100°, pendant une heure, après y avoir ajouté dix gouttes de solution concentrée d'alun. On laisse refroidir; on verse dans chaque vase la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume d'un litre, et l'on compare ensuite l'intensité des deux liqueurs au moyen du colorimètre d'Houtou de Labillardière.

Per una altra banda, es l'únic text conegut que descriu l'aparell i en dona una representació gràfica (figura 3).

Evidentment, el procediment no era un model de precisió, i més si tenim en compte la complexitat dels productes considerats. Per això, l'assaig dels indis evolucionà molt ràpidament cap a mètodes més exactes (Wurtz, entrada INDIGO). El mateix Girardin afegeix una crítica de Chevreul sobre l'exactitud del procediment en comparar dissolucions que poden diferir en la gamma i no en el to:

M. Chevreul a fait remarquer, avec raison, que les résultats de l'essai au moyen du colorimètre ne sont précis qu'autant que les liqueurs à comparer ne diffèrent que par le ton, et non par la gamme. Lors donc que les deux décoctions de cochenille n'offrent pas la même gamme de rouge, il faut les y amener soit par quelques gouttes d'alcali, soit par quelques gouttes d'acide.

4. Conclusions

D'acord amb allò exposat en aquest treball podem concloure que les primeres experiències sobre anàlisi colorimètrica van ser dutes a terme per Houtou de Labillardière, professor de Química de Rouen el 1827, i va ser ell mateix l'inventor del primer colorímetre, tot i que el descolorímetre de Payen es fonamenta en criteris paral·lels i és uns anys anterior al muntatge de Houtou de Labillardière, però té una aplicació enormement més restringida.

Sembla que raons extracientífiques han relegat a l'oblit aquestes primeres aportacions. A més a més, cal considerar la pervivència al llarg del segle XIX de la separació entre productes naturals i productes de laboratori, la qual cosa va contribuir, possiblement a aquest oblit.

Per últim, cal destacar que el progrés tecnològic en el camp de la colorimetria va anar per davant del progrés científic, i la praxis industrial va ser la que realment va impulsar el desenvolupament de les noves tècniques d'anàlisi química.

Bibliografia

- BEER, A. (1852). «Bestimmung der Absorption des roten Lichts in färbigen Flüssigkeiten», *Ann. Physik Chem.*, 86 (2), 78-90.
- BERNARD, F. (1852). «Thèse sur l'absorption de la lumière par les milieux non cristallisés», *Ann. Chim. et Phys.*, 35 (3), 385-438.
- BOUGUER, P. (1729). *Essai d'optique sur la gradation de la lumière. Section II De la Transparence et de l'opacité. II de la proportion selon laquelle la lumière diminue en traversant les milieux*. Paris.
- GARRIGÓS OLTRA, LI.; BLANES NADAL, G.; GILABERT PEREZ, E. (1998). *Rev. Química Textil*, 139, 58-74.
- GARRIGÓS OLTRA, LI.; MILLÁN VERDÚ, C.; BLANES NADAL, G.; GILABERT PEREZ, E. (1999). A: *Actas V Congreso Nacional del Color*, Terrassa, en premsa.

- GIRARDIN, J. (1880-1882). *Leçons de chimie élémentaire appliquée aux arts Industriels*, 5 Vol, 6^a edición, Paris, G. Masson, ed.
- HEINE, C. (1845). «Quantitative Bestimmung des Broms in Mineral-wässern», *J. Prakt. Chem.*, 36, 181-185.
- HOUTON-LABILLARDIERE, F.J. (1827). *Description d'un colorimètre, et du moyen de reconnaître la qualité relative des indigos*, Rouen, Imp. N. Periaux.
- HOUTON-LABILLARDIERE, F.J. (1827). «Description d'un colorimètre, et du moyen de connaître la qualité relative des indigos», *Journal de Pharmacie et des Sciences Acc*, XIII, 610-613.
- HOUTON-LABILLARDIERE, F.J. (1829). «Description d'un colorimètre, et du moyen de reconnaître les indigos». *Annales de l'Industrie française et étrangère*, mars. A: LEUCHS, J.V CH. (1829), *Traité complet des propriétés, de la préparation et de l'emploi des Matières Tinctoriales et des Couleurs*, Paris, Malher et Cie., 376-384.
- LAMBERT, J.H. (1760). *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum, et umbræ*. Augsburg. A: ANDING, E. (trad. alemany). *Lambert's Photometrie*. (1891). W. Olswald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Vol 31-32, Leipzig, W. Engelmann
- LAMPADIUS, W. A. (1838). «Ueber die Verfälschung der Koballsaflore (Zaffer) und deren tecjnisch-chemische Prüfung», *J. Prakt Chemie*, 13, 385-397.
- MALININ, R. YOE, J.H. (1961). «Development of laws of Colorimetry», *J. Chem. Ed.*, 38 (3), 129-131.
- OURSEL, N.N. (1886). *Nouvelle Biographie Normande*, Vol II, Paris, A. Picard, Ed., 5.
- RON, M. (1991). *Bibliotheca Tinctoria*, Jewish National and University Library, Jerusalem, 251-252.
- SNELDERS (1962). «Korte Geschiedenis Van de Absorptiemetrie», *Chemie und Technik*, 17, 495-502 .
- SOLER LOPEZ, J. (1898). *Emporeumografia o Historia y reconocimiento de los productos comerciales*, Alicante, Tip. Vicente Botella, 311-314.
- SOUBEIRAN, J.L. (1874). *Nuevo Diccionario de Falsificaciones y Alteraciones*, Paris, J. B. Baillièere et fils, A: GÓMEZ PAMO, J.R. (1876), Madrid, Moya y Plaza, València. Edició facsímil de Librerías París-Valencia (1992).
- SZBADVARY, F. (1960). *History of Analytical Chemistry*, Gordon and Breach Science Publishers, 2^a Edició (anglès).
- WURTZ, A. (1874-1876). *Dictionnaire de Chimie Pure et Appliquée*, Paris, Librairie Hachette et Cie.

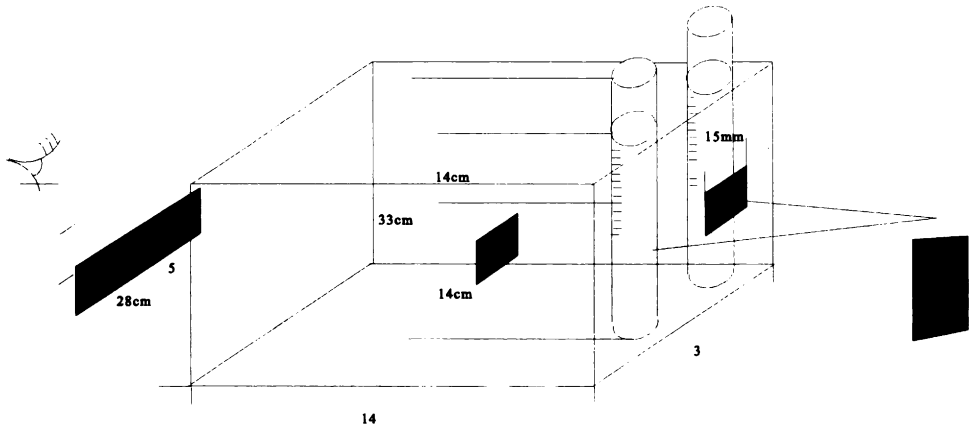


Figura 1. Esquema del colorímetre descrit per Houton-Labillardière.

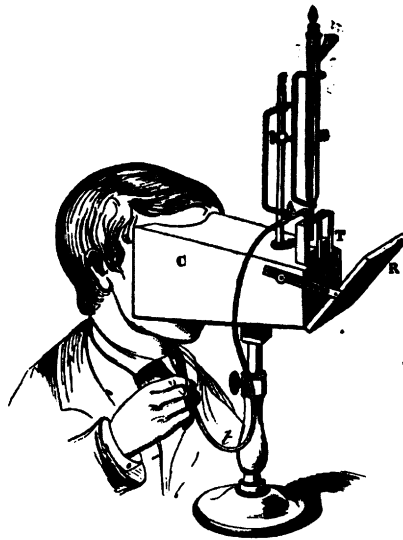


Figura 2. Colorímetre de Labillardière segons Soubeiran.

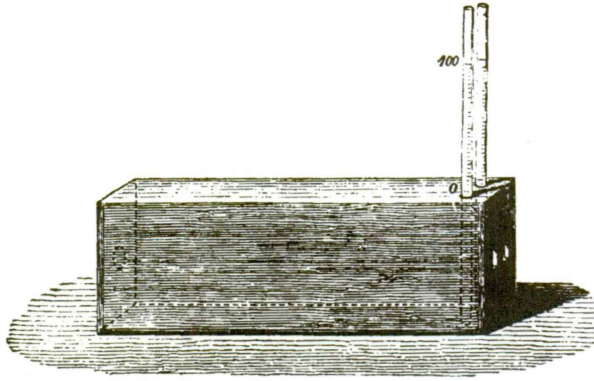


Figura 3. Colorímetre de Labillardière segons Girardin