

Zeitschrift:	Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali
Herausgeber:	Schweizerische Naturforschende Gesellschaft
Band:	127 (1947)
Rubrik:	Eröffnungsrede des Jahrespräsidenten und Hauptvorträge

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 14.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

A.

Wissenschaftlicher Teil

Eröffnungsrede des Jahrespräsidenten
und Hauptvorträge

Vorträge, gehalten in den Sektionssitzungen

Partie scientifique

Discours d'introduction du Président annuel
et Conférences principales

Communications faites aux séances de sections

Partita scientifica

Discorso inaugurale del Presidente annuale
e Conferenze principali

Comunicazioni fatte alle sedute delle sezioni

Discours du Président annuel de la Société Helvétique des Sciences Naturelles

devant la 127^{me} Assemblée générale, 30 août 1947

Par

PAUL-E. WENGER

Mesdames, Messieurs,
Chers collègues de la Société Helvétique,

Non loin de Genève, en Mornex, le Mont-Gosse nous rappelle les premières assises de la Société Helvétique des Sciences Naturelles, tenues les 6, 7 et 8 octobre 1815. Les fondateurs, ALBERT GOSSE, Genevois, et SAMUEL WYTTEBACH, Bernois, réunissaient alors une trentaine de collègues de Berne, Vaud, Neuchâtel et Genève.

Cette coopération de chercheurs de tous les domaines de la Science, dans le cadre de nos cantons suisses, fut une grande et généreuse initiative; il m'apparaît aujourd'hui, comme premier devoir, de rendre hommage à ces précurseurs qui ont eu foi en l'avenir, créant un organisme qui, depuis 132 ans, rend les plus éminents services à la Science et aux naturalistes suisses.

Chaque année, depuis lors, nous avons le privilège de nous retrouver, tantôt dans un site pittoresque de notre petit pays, tantôt dans un grand centre de culture intellectuelle, et c'est là un précieux réconfort; nous l'avons vivement ressenti durant ces années de guerre.

Miraculeusement épargnés, le cœur compatissant, nous suivions, hélas, le cours des événements, sans qu'il nous fût possible d'intervenir: des pays amis, entraînés dans un abîme de souffrance pour la gloire et l'orgueil de quelques-uns, enfermés nous-mêmes comme dans un étau, quelle joie nous ressentions de nous retrou-

ver entre collègues, d'affirmer notre désir de tenir et de travailler pour apporter notre modeste tribut à la reconstruction du monde, une fois la crise terminée.

Les bombardements ont cessé, mais la misère du monde est grande; puissent nos travaux futurs et notre foi en l'avenir contribuer à ramener cette paix que l'on ressent si douce à l'ombre de nos sapins et sur nos cimes au manteau de candeur. C'est dans ces sentiments, chers hôtes et chers collègues, que je vous souhaite la plus cordiale bienvenue au berceau de la Société.

Mon prédecesseur, il y a dix ans, vous rappelait les noms illustres des savants qui ont présidé aux assises genevoises; je viens à mon tour solliciter votre indulgence pour celui qui n'a pas su refuser la charge de président annuel. La Société de Physique et d'Histoire naturelle et la Section des Sciences naturelles et mathématiques de l'Institut national genevois me semblent avoir eu, cette fois-ci, la main moins heureuse, et le très grand honneur qu'elles me font me rend d'autant plus anxieux que l'organisation d'un Congrès à Genève, à l'heure actuelle, constitue un problème fort délicat à résoudre. Heureusement, plusieurs collègues du Comité annuel m'ont rendu de très précieux services; je les remercie très cordialement de leur profond dévouement.

Je désire exprimer également, au nom du Comité et en mon nom personnel, ma vive reconnaissance aux Autorités du canton et de la ville de Genève, ainsi qu'aux groupements tels que

la Société Médicale,
la Société de Géographie,
la Société Botanique,
la Classe d'Industrie et de Commerce de la Société des Arts,
la Société de Physique et d'Histoire naturelle,
la Section des Sciences naturelles et mathématiques de l'Institut national genevois,

qui nous ont aidé moralement et financièrement.

Certaines maisons de l'industrie et du commerce genevois ont tenu, elles aussi, à participer à la souscription en faveur de nos assises; qu'elles trouvent ici l'expression de nos remerciements sincères.

L'an passé, notre Assemblée annuelle se tenait à Zurich, qui fêtait le 200^{me} anniversaire de la plus ancienne de nos Sociétés

cantonales d'Histoire naturelle. Ce fut grandiose; le nombre et l'éminence des hôtes étrangers étaient impressionnantes; qu'il nous soit permis, cette année, de revenir à nos anciennes traditions de simplicité. Le berceau de l'« Helvétique » vous accueille dans les locaux de notre Alma Mater qui, durant les décennies écoulées, a contribué au bon renom de notre Genève, siège actuel d'institutions internationales, siège aussi de la Croix-Rouge et de l'Agence des Prisonniers de guerre, dont il est inutile de rappeler l'œuvre bienfaisante. Nous espérons que le passé et le présent de notre petite République créeront l'ambiance favorable à nos travaux, chers collègues; travaux que nous nous permettrons d'interrompre de temps en temps pour vous réunir autour des tables de notre grande famille.

Notre Comité central vient de passer à Berne. Je suis très heureux, Monsieur le Président et Messieurs les membres du comité, d'être le premier président annuel à vous souhaiter la bienvenue; puisse, sous votre haut patronage, notre groupement prendre un nouvel essor. Je sais que vous avez des projets fort intéressants dans vos cartons, notamment en ce qui concerne le rajeunissement des travaux de sections durant nos assises et l'impression des Actes; nous nous excusons de ne pouvoir, cette année déjà, entrer complètement dans vos vues, mais il faut, à la très vieille dame qu'est la Société Helvétique des Sciences Naturelles, beaucoup de ménagements pour qu'elle retrouve une jeunesse qui ne soit pas trop artificielle.

Certaines sections tiendront déjà des séances communes où la science aura tout à gagner d'une collaboration de spécialistes de disciplines qui ne peuvent plus s'ignorer mutuellement.

Nous avons, enfin, cherché dans le choix et la préparation des conférences générales un programme aussi varié que possible; nous entendrons, ce soir et lundi matin, un biologiste, professeur de zoologie à Lausanne, un chimiste éminent de Belgique, et le professeur de botanique à l'Ecole Polytechnique de Zurich.

Evidemment, cet ensemble ne donne pas une image complète de notre activité en tant qu'Académie suisse des Sciences, mais le pouvons-nous au cours d'assises qui ne durent que trois jours? D'autre part, les communications importantes de certaines de nos sections compléteront harmonieusement le programme des conférences générales.

Bien des soucis ont retenu l'attention du Comité annuel. Je m'en voudrais de vous les confier; cependant, permettez-moi de vous dire que le problème des logements a été le plus ardu, et que je demande à chacun la plus grande indulgence : les conférences internationales passent au premier plan des préoccupations de nos Autorités et surtout de l'Association des Intérêts de Genève, qui n'a pu nous assurer qu'un nombre insuffisant de chambres dans les hôtels; c'est pourquoi beaucoup d'entre vous, chers collègues, logerez chez l'habitant; je suis bien persuadé que vous n'aurez pas à vous plaindre de cette collaboration inattendue avec nos familles genevoises.

Enfin, c'est par des souhaits sincères de bienvenue à nos hôtes étrangers que je désireachever ce préambule; que pendant ces trois jours, ils se considèrent de notre grande famille, et qu'ils gardent le meilleur souvenir des assises genevoises!

La tradition veut que le président annuel ouvre la session par l'exposé d'un sujet intéressant directement la discipline qu'il a choisie; cependant, comme mon collègue et ami, Monsieur le professeur Gillis, vous entretiendra lundi d'un sujet de chimie moderne, permettez-moi de faire retour au passé et de vous soumettre quelques réflexions sur la chimie d'il y a cent ans et le rôle de ses représentants à Genève.

Avec LAVOISIER et ses disciples, la primauté en matière de chimie passe en France dès le début du XIX^{me} siècle. Grâce aux méthodes scientifiques, introduites dans l'industrie et dans la vie sociale, on assiste à un développement considérable de notre science, qui entre ainsi définitivement dans sa période héroïque. Il est donc naturel de concevoir les savants tournés vers un positivisme que la philosophie d'Auguste Comte stigmatisera plus tard. C'est alors que l'on proclame et que l'on préconise une science orgueilleuse et dominatrice. Mais vous savez aussi les mécomptes de cet idéal scientifique où tout est absolu, et que caractérisa un déterminisme toujours accessible. On peut s'étonner, à juste titre, actuellement, alors que nous allons vers un relativisme dont on parle fort, que l'idéal de cette science positive à l'extrême, et qui rejette les causes premières et les causes finales des phénomènes sous prétexte de métaphysique, ait pu escompter si fort sur l'avenir.

DUMAS, dans ses leçons sur la philosophie chimique, professées

au Collège de France en 1836, nous donne un tableau vivant des tendances de notre science, il y a cent ans: tandis que Scheele, Priestley et Lavoisier, par la découverte ou l'étude des composés binaires oxygénés, acides ou basiques, établissent les bases des grandes lois de la chimie moderne, les composés plus compliqués, les sels, attirent l'attention des émules de Lavoisier. Regardons cependant un peu en arrière : déjà en 1777, WENZEL publie son ouvrage classique : *Leçons sur l'affinité*. A l'aide d'analyses d'une admirable précision, il prouve que la permanence après la décomposition mutuelle de deux sels neutres provient de ce que les quantités de base, qui saturent un même poids d'un acide quelconque, saturent aussi des poids égaux de tout autre acide.

Wenzel partait du principe que les éléments de deux sels employés doivent se retrouver dans les deux sels produits; rien ne peut se perdre, rien ne peut se créer dans la réaction. Ce principe, celui de Lavoisier, permit à Wenzel de reconnaître les premières lois de la statique chimique. En Allemagne comme en France, il mit la balance en honneur. D'ailleurs, il a ouvert la route aux analyses de précision par voie humide.

C'est très peu après que RICHTER, chimiste de Berlin, fait une étude approfondie, mais assez confuse, sur les mêmes sujets (parue en 1792) : *Considérations sur les nouveaux objets de la chimie*. Il crée, en Allemagne, la stoechiométrie, en admettant les quantités équivalentes des bases et des acides se neutralisant.

Le nom de Richter est lié pour toujours à l'histoire des sels, par la découverte de la précipitation des métaux, les uns par les autres, de leurs dissolutions salines.

Néanmoins, les erreurs qui accompagnaient les découvertes positives de Richter durent susciter de la défiance; la confusion régnant dans les esprits, entre l'affinité et la capacité de saturation, devait exercer une influence des plus fâcheuses.

Elle fit croire à BERTHOLLET que les mêmes causes qui faisaient varier l'action chimique des corps pouvaient en faire varier la composition, et il fut amené à généraliser et à établir que les combinaisons de la chimie se font dans toutes les proportions, quand la cristallisation ou toute autre cause physique ou mécanique ne vient pas limiter le pouvoir de l'affinité.

Il fut combattu par Proust, élève de Rouelle, qui admit que partout en chimie, les composés distincts étaient invariables dans

leurs proportions, et que dans les combinaisons tout se faisait par sauts brusques.

Placés à des points de vue si opposés, Proust et Berthollet ne pouvaient demeurer longtemps en présence sans discussion; aussi s'engage-t-il bientôt une longue et savante querelle, remarquable par le talent, l'urbanité et le bon goût — un des plus beaux exemples de discussion scientifique. Bien qu'il eût fait la plupart de ses travaux en Espagne, Proust était français, né à Angers en 1755, d'un père pharmacien. Professeur à Madrid, il reçut du roi d'Espagne un laboratoire magnifique et des collections du plus grand prix, qui furent malheureusement détruites par l'armée française.

Il fut plus tard soutenu par Napoléon, et devint membre de l'Académie des Sciences. Les mémoires de Proust ont été publiés dans le Journal de Physique, de 1798 à 1809. Il reste si éloigné des idées qui auraient dû se présenter d'elles-mêmes à son esprit, d'après ses travaux, que, s'arrêtant à la notion de la fixité des combinaisons, il ignore ou méconnait la loi de Wenzel comme celles de Richter et de DALTON.

C'est à ce dernier, le Nestor de la chimie, comme l'appelle Dumas, que l'on doit les premières bases d'un système complet d'équivalents ou de proportions chimiques, en même temps qu'il donne naissance à la théorie atomique. Ses premières publications à ce sujet remontent à 1807, formant le premier volume du *Nouveau système de philosophie chimique*. Il établit la loi des proportions multiples.

Les observations de Wenzel sur la double décomposition des sels, celles de Richter sur les précipitations métalliques et celles de Dalton sur les proportions multiples, qui en sont l'indispensable complément, servent alors de bases pour la composition des tables d'équivalents chimiques : les équivalents des bases étant des quantités renfermant la même proportion d'oxygène, quel que soit le métal; conformément à la loi de Richter, l'équivalent de chaque base est représenté par la quantité de cette base qui renferme 100 parties d'oxygène. Pour avoir l'équivalent d'un acide, il faut prendre la quantité de cet acide qui, avec l'équivalent de base, forme un sel neutre.

Mais veut-on chercher les équivalents des corps simples, on rencontre des difficultés, surtout lorsqu'il s'agit des métaux qui,

avec l'oxygène — je m'exprime dans le langage d'il y a cent ans — forment plusieurs oxydes salifiables; et l'on est obligé d'admettre des conventions.

Si nous nous reportons à cette époque héroïque de notre science, nous pouvons dire que lorsque la chimie donne les équivalents des acides, des bases ou des sels, elle fournit des résultats expérimentaux; mais quand elle veut donner ceux des métaux ou des éléments non métalliques, elle se trouve obligée de les déduire des précédents, sans règle bien précise.

« C'est là ce qui constitue, nous dit Dumas, la différence et l'unique différence entre les équivalents et les atomes. »

En 1807, dans son nouveau système de philosophie chimique, Dalton admet que la matière est formée de particules infiniment petites et insécables, *les atomes*. Notion aussi vieille que le monde civilisé, et dont je ne puis retracer l'histoire. Il suffit de rappeler que Dalton est le premier à y attribuer un sens quantitatif.

Ces considérations mènent donc plus loin que la théorie des équivalents, car la pensée de Richter ne vise que les sels neutres, tandis que les déductions de Dalton donnent un schéma pour toutes les combinaisons, quelles qu'elles soient.

Toutes les combinaisons chimiques doivent être réglées de telle sorte que les masses pondérales de leurs éléments puissent être représentées par des nombres tout à fait déterminés, propres à chaque élément, à savoir les poids atomiques relatifs à ces éléments.

DALTON ne s'est guère occupé de savoir si les conséquences que l'on avait tirées de ces considérations s'accordaient aussi avec l'expérience, trop convaincu qu'il était de l'exactitude de son hypothèse. Il ne fit la vérification que pour deux composés du carbone et de l'hydrogène, le méthane et l'éthylène. C'est de là qu'on a tiré la loi dite des proportions multiples, et qui fut appliquée également aux sels par Wollaston.

Enfin, Berzelius soumet à une vérification rigoureuse l'hypothèse de Dalton, en ce qui concerne le rapport des poids pour les combinaisons chimiques. Et les résultats de cette vérification sont aussi favorables que possible. Plus tard, il étendit d'une manière tout à fait générale la conception atomique, et repréSENTA la composition des corps par des formules dans lesquelles les atomes des éléments sont désignés par les initiales de leur nom latin, en

accompagnant ces symboles de coefficients qui indiquent le nombre des atomes dans chaque combinaison.

Cette théorie atomique, remise en valeur par les savants dont je viens de parler, n'a pas eu tout de suite l'importance qu'elle prit plus tard, après les travaux de Berzélius.

Pour s'en convaincre, il suffit de rappeler ce qu'en dit le chimiste Dumas dans ses leçons sur la philosophie chimique : « Rien de plus naturel en effet que de considérer les masses moléculaires équivalentes du cuivre et de l'argent, du fer et du cuivre, de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, de la baryte et de la potasse, comme étant les représentants des atomes de ces corps, si tant est que les corps soient formés d'atomes. »

« Mais cela suppose l'existence de ces atomes, et pour admettre ce principe, vous devez désirer des preuves. N'en demandez pas à M. Dalton, il n'en propose pas. »

Tous les phénomènes de l'analyse qualitative ont été expliqués ou prévus, en partant du principe de l'existence des atomes; mais la base même de ces vues n'a pas été démontrée.

« Pour expliquer les lois de la chimie quantitative, est-il indispensable au surplus de recourir à la supposition des atomes. »

Et là-dessus, Dumas de se baser sur les combinaisons des gaz en volumes, sur les rapports réels des volumes et des atomes, sur la loi de Dulong et Petit, sur la thermochimie et l'isomorphisme, pour chercher à affirmer ou à infirmer la valeur de cette théorie atomique.

Il faut se souvenir qu'à cette époque, en effet, l'hypothèse atomique était une pure vue de l'esprit, que l'on confondait souvent atomes et molécules, ce qui a permis de longues discussions, surtout lorsque Gay-Lussac, dans son nouveau système, étendit à tous les gaz la loi des rapports simples.

Dumas fait d'ailleurs la distinction entre des « atomes relatifs aux formes physiques » et des « atomes relatifs aux formes chimiques », c'est-à-dire des masses insécables pour les premières et d'autres masses insécables pour les secondes.

Il est donc possible de couper avec les unes ce qui résiste aux autres; dans le cas du chlore et de l'hydrogène, la chimie coupe les atomes que la physique ne peut pas couper, et nous sommes tout de même étonnés de la clairvoyance de ce savant lorsqu'il nous dit :

« On se flattera peut-être alors, et non sans raison, de parvenir un jour à fouiller les entrailles des corps, de mettre à nu la nature de leurs organes, de reconnaître les mouvements des petits systèmes qui les constituent. On croira possible de soumettre ces mouvements moléculaires au calcul, comme Newton l'a fait pour les corps célestes. Alors les réactions des corps, dans des circonstances données, se prédiront comme l'arrivée d'une éclipse, et toutes les propriétés des diverses sortes de matière ressortiront du calcul. Mais d'ici là quel chemin à faire, que de travaux à exécuter, que d'efforts il reste à tenter aux chimistes, aux physiciens, aux géomètres¹ ! »

Nous savons le développement pris par la théorie des atomes lorsque les poids atomiques furent déterminés en grand nombre. Il est bien évident que nous n'avons pas ici à nous occuper de cette détermination des poids atomiques.

Je voudrais toutefois vous rappeler brièvement que dès 1825, on établit un rapport entre les valeurs de ces poids atomiques (que d'autres appelaient des équivalents), et des parentés chimiques. Mais on ne trouva de régularités décisives que lorsque l'on rangea les poids atomiques de tous les éléments, sans exception, dans l'ordre de leur valeur numérique. Le Français de Chancourtois et l'Anglais Newlands furent les premiers à trouver quelque chose de général sur ce sujet, puis ce furent Lothard Meyer et Mendeleieff qui publièrent leurs résultats en 1869, indépendamment l'un de l'autre, trouvant tous les deux que la série des poids atomiques, rangés par ordre numérique, peut se décomposer en tranches telles que dans chacune d'elles, les places correspondantes soient occupées par des éléments offrant une certaine similitude. Il fallait pour cela faire des transpositions dans l'ordre, en introduisant certains multiples de poids équivalents que l'on admettait auparavant. Mendeleieff, se basant sur des analogies existantes, put prévoir les positions d'un certain nombre d'éléments encore inconnus; le système périodique des éléments était alors trouvé.

On sait tout le parti que la chimie a tiré de cette audacieuse classification, mais on ne peut s'empêcher de penser que si Mendeleieff avait connu l'existence des isotopes, il n'aurait jamais

¹ M. Dumas. Leçons sur la philosophie chimique. Gauthier-Villars. Paris, 1878. Page 255.

établi son tableau, et inversement, il est probable que ne connaissant pas le système périodique, on n'aurait pas pu définir les isotopes. Ce qui prouve, comme le dit Urbain, qu'une théorie n'est pas juste ou fausse, mais qu'elle est utile, si elle peut faire avancer la science. Par contre, elle est nuisible si elle nous mène dans un chemin sans issue.

Berzélius s'occupe très activement de vérifier les conséquences quantitatives de l'hypothèse de Dalton; il saisit avec empressement tous les moyens qui peuvent conduire à la détermination des poids atomiques. Il reconnaît l'importance des lois de Gay-Lussac, et cherche bientôt à les appliquer.

Les gaz se combinent selon leurs poids équivalents, et ils se combinent dans des rapports de volumes simples.

Il rapproche ces deux faits. Il est bientôt amené à penser que les poids de volumes égaux peuvent être regardés comme proportionnels aux poids atomiques. Cependant, des difficultés se manifestent pour la vapeur d'eau: employant le langage du temps, nous dirions qu'un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène donnent un atome d'eau. La vapeur d'eau doit alors occuper le même espace que l'oxygène qui entre dans sa composition, mais elle occupe en réalité le volume de l'hydrogène, c'est-à-dire un volume double. Berzélius abandonne bientôt la théorie des volumes, parce qu'il ne peut admettre la divisibilité de l'atome.

Cependant, deux physiciens, Avogadro et Ampère, indépendamment l'un de l'autre, développent des idées semblables : 2 volumes de vapeur d'eau contiennent un volume d'oxygène, et si l'on ne veut pas de demi-atome d'oxygène, il suffit d'admettre que le gaz « oxygène » est formé d'atomes doubles.

D'autres exemples enfin montrent encore l'existence d'atomes doubles, et ces petites particules, ou molécules, ne sont plus identiques aux atomes. Evidemment, la marche des idées ne s'est pas faite aussi simplement que nous venons de l'exposer.

C'est principalement en chimie organique que se montrent fécondes les vues d'Avogadro et d'Ampère. En effet, nous sommes alors en plein développement, sous l'influence de Liebig, de Dumas et d'autres.

C'est également dans la première moitié du XIX^{me} siècle que l'on se rendit compte que deux corps ayant la même constitution

pouvaient avoir des propriétés différentes; bien vite, le monde chimique dut envisager le fait qu'il pouvait exister des corps de même constitution, doués de propriétés différentes, sans pourtant qu'il fût possible de passer de l'un à l'autre — comme pour l'eau et la glace, par exemple. BERZÉLIUS explique la différence observée par un assemblage différent des mêmes atomes. DALTON signale l'allotropie des éléments, charbon, graphite, diamant; phosphore rouge et phosphore blanc. Mitscherlich montre que fréquemment, le même corps peut exister sous des formes cristallines variées. Enfin, l'isomérie des composés organiques préoccupe les savants.

Dès lors, la chimie organique peut faire, grâce à l'étude de la constitution des corps et à l'application de ces principes, des progrès considérables.

Il ne faut pas croire néanmoins que les notions plus abstraites, telles que l'affinité et l'action chimique, n'aient pas intéressé nos prédecesseurs. Il suffit, pour s'en rendre compte, de reprendre les leçons de Dumas, qui parle déjà d'électricité développée par l'action chimique, de l'action chimique de la pile, de la théorie électro-chimique de Davy, des expériences de Faraday, etc.

Et dans la conclusion de sa philosophie, Dumas nous dit entre autres :

« En 1800, Volta découvre la pile, dont on saisit bientôt les applications à la chimie. Un nouveau champ d'action s'ouvre pour les chimistes : Davy s'y jette avec ardeur. Dix ans sont à peine écoulés, que les grandes découvertes, dont la pile devait enrichir la chimie, sont achevées, et que l'immense influence des forces électriques dans cette science est glorieusement établie.

La même décennie renferme également à peu près tout ce qui a essentiellement contribué à l'établissement des proportions chimiques. C'est pendant son cours que furent mis au jour, discutés et classés dans la science, les travaux publiés par Dalton, Gay-Lussac et Berzélius.

En 1810, une nouvelle idée apparaît. Le chlore, pris jusqu'alors pour un composé, fut rangé parmi les éléments et présenté comme un adversaire de l'oxygène. La théorie de Lavoisier sembla renversée. Il n'en était rien; on l'a étendue, mais on ne l'a point altérée. Lavoisier ne connaissait point les nouveaux faits dont il était question, il n'avait pu en tenir compte; mais ils ren-

traiient dans son système, il ne restait qu'à les y classer : le chlore a pris place à côté de l'oxygène, et bientôt le soufre et bien d'autres corps ont figuré auprès d'eux.

De 1820 à 1830, nouveau genre de discussion. Les preuves du dimorphisme et les belles observations de M. Mitscherlich ont été acquises à la science, et la minéralogie en fut révolutionnée. A ces deux doctrines s'est jointe celle de l'isomérie, et toutes trois ont jeté en chimie un jour tout nouveau. Mais arrivez à 1830, et vous trouvez tous ces principes et leurs conséquences universellement reconnus.

Quelle marche suit-on aujourd'hui? On sait très bien que tous les efforts sont portés vers la chimie organique. Les premières tentatives sur la manière dont il convenait d'envisager leur constitution ont déjà bien plus de dix ans de date; aussi voyons-nous les théories de chimie organique approcher rapidement de leur terme. Déjà même, malgré les divergences apparentes, on est sur le point d'être d'accord. On peut donc penser à faire entrer dans un cours supérieur, tel que celui-ci, la discussion des phénomènes appartenant à cette partie de la Chimie¹. »

Il est temps maintenant de revenir à Genève. L'esprit scientifique et le génie de la découverte s'épanouissent dès la seconde moitié du XVIII^{me} siècle. C'est alors qu'apparaissent des lignées de savants tels que les de Saussure, les de Candolle, les Prévost, les de la Rive. On pourrait se demander les causes; vous les trouverez relatées dans la plaquette de notre collègue Revilliod. Je n'y reviens donc pas. Il est évidemment très difficile de vous rapporter les découvertes et les travaux qui se firent à Genève dans un seul domaine, comme celui de la chimie; en effet, à côté du groupe des chimistes, il faudrait encore citer les grands physiciens de l'époque. Auguste de la Rive et de Marignac ont, comme vous le savez, déterminé l'identité véritable de l'ozone, découvert par Schönbein, de même que l'on est redévable à Louis Soret d'avoir, par des méthodes extrêmement précises, déterminé le poids moléculaire de ce gaz.

Je serai donc obligé de m'en tenir à une sorte de parallèle entre l'évolution de la chimie, telle que je viens de vous la rapporter et les travaux de nos chimistes genevois de la même époque.

¹ M. Dumas. Leçons sur la philosophie chimique. Gauthier-Villars. 1878. Page 463.

Lors de l'annexion de Genève à la France, une société civile de 15 membres s'est fondée sous le nom de Société Economique, et dont la mission était de conserver le plus possible les établissements d'instruction publique.

Il s'agissait de maintenir l'Académie dans cette Genève qui était devenue le chef-lieu du Département du Léman.

MARC-AUGUSTE PICTET, en qualité de membre du tribunat, s'employa à atteindre ce but.

A ce moment-là, les intellectuels, las des idées spéculatives et de la politique, donnent la préférence aux sciences exactes et positives. Aussi, lorsqu'en 1802 il fut décidé que le nombre des chaires de l'Académie serait doublé, trois d'entre elles sont attribuées à la chimie et l'une à la minéralogie; mais comme les ressources manquent, il est décidé que les nouveaux professeurs seront honoraires, c'est-à-dire qu'ils ne seront pas payés. Ce dévouement assura la vie à notre Académie, et lorsque Napoléon créa en 1808 l'Université impériale de France, l'Académie de Genève y fut incorporée. En 1809, il y avait huit professeurs salariés et quinze honoraires. Le plus favorisé des salariés avait un traitement de fr. 1200.—. Le nombre des étudiants était de 130, nous apprend le Professeur Borgeaud dans son «Histoire de l'Académie de Genève».

A côté de cette institution officielle, il y avait également à Genève une profession qui, au XVIII^{me} siècle déjà, joue un rôle dans la science : c'est la profession de pharmacien. La dynastie des LE ROYER, dans leur officine de la rue des Allemands, et la dynastie des COLLADON, dans celle de la Grand-Rue, notamment. Ces pharmacies deviennent le lieu de rendez-vous de tout le monde scientifique de Genève.

Albert Gosse, fondateur de la Société Hélvétique des Sciences Naturelles, Horace-Bénédict de Saussure, Marc-Auguste Pictet, Pictet de Rochemont, Prévost, Sénebier, Boissier, etc. les fréquentent assidûment.

C'est également dans la pharmacie de la rue des Allemands qu'entre un jour, comme apprenti, un jeune Français montrant de telles dispositions que son patron l'autorise à suivre les cours de l'Académie et à faire des travaux. Cependant, un jour, Alexandre de Humboldt, de passage à Genève et se rendant au Congrès de

Vérone, fait la connaissance du jeune homme, lors d'une visite à la pharmacie Le Royer, s'intéresse à lui et l'emmène à Paris. Ce jeune savant a nom JEAN-BAPTISTE DUMAS, il devait devenir l'un des premiers chimistes de son temps.

Pendant 60 ans il sert de trait d'union entre nos savants et ceux de la France; son affection pour Genève ne s'est jamais démentie.

Et permettez maintenant quelques détails sur ces professeurs aussi désintéressés qu'illustres:

FRANÇOIS TINGRY, né à Soissons en 1743, est venu à Genève en 1770; il s'associe à Augustin Le Royer et fonde la pharmacie Le Royer-Tingry. Tingry se livre, en premier lieu, à l'analyse des eaux minérales et en particulier à celles de St-Gervais. C'est à lui que cette station balnéaire doit sa célébrité. Il s'occupe plus tard de beaucoup de sujets touchant à la chimie pharmaceutique, les médicaments tirés des crucifères, l'action de la lumière sur les huiles, sont des recherches connues; il fut aussi expert des conseils de la République. Il est mort en 1821.

H. BOISSIER, né en 1762, débute dans les lettres, mais passe aux sciences, attiré par la chimie. Il publie des mémoires sur la décomposition de l'eau par les métaux et reçoit en 1802 l'enseignement de la chimie appliquée.

THÉODORE DE SAUSSURE, né en 1767, est le fils d'Horace-Bénédict et le frère cadet de M^{me} Necker-de Saussure. Son père se charge entièrement de son éducation ce qui, malheureusement, lui donne un caractère timide et réservé, sa famille n'ayant pas estimé utile de le mettre en contact avec ses camarades, dans un collège. Quelquefois, Théodore de Saussure accompagne son père dans ses voyages dans les Alpes, mais il ne fit pas l'ascension du Mont-Blanc; il collabore, néanmoins, aux observations faites au col du Géant, au Mont-Rose, au Théodule, il les résume dans une première publication qu'il fit en 1790, à l'âge de 23 ans, sur la densité de l'air aux diverses altitudes.

Pendant la Révolution, il part pour l'Angleterre, où il séjourne quelques années. À son retour à Genève, son père étant mort dans l'intervalle, il ne poursuit pas ses études de minéralogie. Il aborde, dans la solitude et le recueillement, ses recherches de chimie végétale qui devaient rendre son nom célèbre. Les rapports des plantes avec l'atmosphère avaient déjà préoccupé des savants

éminents comme Priestley, Sénebier, Ingenhousz, mais ceux-ci avaient envisagé la question en physiologistes. De Saussure désire résoudre le problème au point de vue chimique et quantitatif. C'est ainsi qu'il fixe, pour la première fois, le rôle que jouent l'eau, l'air et le sol dans la vie et le développement des plantes. Il doit pour cela créer des procédés d'analyses et des méthodes rigoureuses. Il fut un précurseur dans l'étude de l'action de la chlorophylle, dans ce sens qu'il constate la décomposition du gaz carbonique dans les parties vertes des plantes, la restitution intégrale de l'oxygène à l'atmosphère et la fixation du carbone. Il montre également le rôle possible des engrais; il est ainsi un précurseur de Liebig, dans la chimie végétale et dans la chimie agricole. C'est en 1804 que de Saussure publie les résultats de ses travaux « Recherches chimiques sur la végétation ». Il fut alors nommé correspondant de l'Institut de France à l'âge de 27 ans.

Dès lors, il est considéré dans les grands centres scientifiques comme l'un des chimistes les plus éminents de l'époque, bien qu'à Genève, ce qui n'a d'ailleurs rien de nouveau, il passe assez inaperçu; il ne fut pas considéré, comme son père, à sa juste valeur. Ses collègues, en 1802, néanmoins, lui donnent l'une des chaires qui viennent d'être créées, la minéralogie; c'était, malheureusement, une branche qui n'était pas dans sa spécialité; raison pour laquelle, peut-être, ce cours fut donné d'une façon très intermittente.

A côté de ses recherches en chimie végétale, de Saussure s'occupe de chimie pure et on lui doit les premières analyses de l'alcool, de l'éther, de l'éthylène et d'autres composés organiques. Il contribue au perfectionnement de l'analyse élémentaire organique; il est, là encore, un précurseur de Liebig. Enfin, de Saussure découvre la faculté que possède le charbon d'absorber les gaz. C'est un initiateur et un novateur de premier ordre qui, par sa persévérance, ouvre à la chimie des voies nouvelles. Malheureusement, c'est un travailleur solitaire, et ses facultés éminentes ne sont pas mises à profit pour l'instruction des jeunes gens.

CHARLES-GASPARD DE LA RIVE était destiné au barreau et à l'administration; c'est alors qu'éclatèrent les troubles de la Révolution française. Aussi le désir d'embrasser une carrière qui le rende indépendant des événements politiques, le décide à se vouer à l'étude de la médecine et des sciences.

C'est à Edimbourg qu'il se rend dans ce but. Les six années que de la Rive passe en Angleterre lui ont laissé les souvenirs les plus doux. A son retour à Genève en 1799, il est tout d'abord chargé de fonctions médicales, mais dès 1802, comme je viens de le rappeler, il est attaché à l'Académie comme professeur honoraire de chimie pharmaceutique et nommé membre de la Société des Arts et des Sciences Naturelles.

Quelques cours donnés aux officiers de santé, d'autres, de chimie générale, à un public pour lequel cette science est toute nouvelle, enfin une coopération active à la rédaction de la Bibliothèque britannique (qui devait devenir ultérieurement la Bibliothèque universelle), telles sont, jusqu'en 1814, ses principales occupations scientifiques. Il n'est pas demeuré seulement un savant, il fut également homme d'Etat, au moment de la Restauration.

Mais, après avoir rempli les fonctions de conseiller d'Etat pendant quelques années, il reprend sa place dans l'Académie.

Il fut l'un des fondateurs du Musée d'Histoire Naturelle et du Jardin Botanique, et un de ceux qui contribuèrent à ranimer à Genève le goût des lettres et des sciences. De 1818 à 1822, il donne des cours de chimie expérimentale, dont l'un en collaboration avec son ami et collègue le Dr Marcet.

Ingénieux dans l'art de combiner des expériences, d'une extrême adresse pour les faire réussir, il met un soin et une patience tout particuliers à les préparer.

On le voit même, après une pratique de plusieurs années, aller la veille et le matin du jour de chaque séance, répéter la partie expérimentale de ses leçons et s'assurer du bon fonctionnement de ses appareils.

En 1823, il donne un cours de chimie appliquée aux arts, tandis que son collègue, le professeur Pictet, enseigne la mécanique et la physique, dans le même but. Ce fut sous son rectorat que les études académiques et surtout les études scientifiques reçurent une organisation nouvelle et les développements considérables, dont elles avaient alors grandement besoin.

D'autre part, le séjour de de la Rive à Edimbourg et à Londres, les relations avec les savants distingués qui s'y trouvaient, lui permettent de se vouer d'une manière toute particulière à la chimie et à la physique. C'est lui qui fit connaître, dans la Biblio-

thèque britannique, les grandes découvertes scientifiques dont l'Angleterre s'enrichissait alors, particulièrement celles de Davy sur les effets si remarquables de la pile voltaïque. Les traductions, les extraits qu'il donnait de ces travaux, les notes originales dont il les accompagnait, étaient fort appréciés par les savants étrangers, Berthollet leur rendit plus d'une fois justice en les reproduisant textuellement avec éloges dans les « Annales de Chimie ». En outre, il fit également des travaux originaux et il eut l'occasion de faire part des résultats de ses recherches à la Société des Sciences Naturelles et à la Société des Arts.

Nous citons de ses travaux: Recherche sur la présence de l'arsenic; quelques observations sur la conversion de l'amidon en sucre. Une note à propos de l'hypothèse de Dalton montre qu'il entrevoit déjà à cette époque toute la portée du nouveau système chimique de ce savant; il le défend contre les attaques auxquelles est alors en butte cette théorie atomique qui a tellement changé la face de la chimie et dont il fut dès l'origine l'un des plus zélés partisans et l'un des défenseurs les plus éclairés.

En 1820, dans de nombreux mémoires, il fait l'analyse de l'ouvrage de Berzélius, intitulé « Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité ». Cette analyse, à la fois historique et critique, est peut-être l'un des morceaux les plus clairs et les plus complets qu'on ait jamais faits sur le sujet difficile des proportions déterminées.

Il ne craint pas, à la fin de son analyse, d'émettre des doutes sur la théorie électrochimique du savant suédois.

Tout en s'attachant surtout à l'étude des lois générales de la chimie, il ne néglige jamais une occasion de s'occuper des applications de cette science, surtout de celles qui ont pour objet les arts cultivés dans notre ville.

A la mort de Tingry, de la Rive se charge de donner un cours de chimie générale, mais, surmené, il se fait aider par un collègue plus jeune, BENJ. DELAPLANCHE, professeur de mathématiques élémentaires. Elève de l'Ecole polytechnique et de l'Ecole des Mines, ce dernier avait été quelque temps professeur à l'Ecole des Mines de St-Etienne. Lorsque fut créée la chaire de chimie expérimentale, de la Rive, qui était alors âgé de 61 ans, se montra peu disposé à l'occuper et proposa Delaplanche; celui-ci fut nommé, mais ne professa qu'une dizaine d'années et mourut en 1841.

Il fut remplacé dans la chaire de chimie, désormais unique, par Jean-Charles Galissard de Marignac.

JEAN-CHARLES GALISSARD DE MARIGNAC, né à Genève en 1817, a 24 ans lorsqu'il est nommé professeur. C'est le neveu du pharmacien Augustin Le Royer, et cette parenté a certainement de l'influence sur la direction de ses études. C'est en tout cas l'origine des relations d'amitié qu'il entretient pendant la première moitié de sa vie avec Jean-Baptiste Dumas.

En 1833, il entre à l'Ecole polytechnique, il en sort premier en 1835. Il choisit ensuite l'Ecole des Mines, et c'est comme ingénieur des mines qu'il est chargé de missions scientifiques en Suède, en Norvège, au Danemark, en Allemagne. Il connaît alors les chimistes illustres de l'époque, Berzélius, Wöhler, Liebig. Il passa même un hiver dans le laboratoire de Liebig et travailla avec lui sur des sujets de chimie organique à Giessen.

Mais la France le réclamait et Dumas lui proposait de donner à sa place le cours d'analyse et de métallurgie à l'Ecole Centrale. C'est alors qu'il reçut l'appel de l'Académie de Genève. Devant ces belles propositions, de Marignac cependant n'hésite pas à sacrifier un avenir qui s'annonçait brillant en France, à la position modeste qu'on lui offre dans sa ville natale.

Dès lors, de Marignac est resté en fonction comme professeur de chimie à l'Académie, puis à l'Université de Genève, de 1841 à 1878, soit pendant 37 ans. Durant cette longue période, il ne cesse de produire des travaux de la plus haute valeur qui l'ont placé au premier rang des chimistes du XIX^{me} siècle.

Il réunit, ce qui est rare, les qualités du professeur et du chercheur.

Un peu comme de Saussure, il est solitaire, mais, lorsqu'il donne ses cours, il enthousiasme ses auditeurs par une parole claire, par un style impeccable, bref par l'éloquence de son exposé.

Les travaux de Marignac, très nombreux et très importants, sont caractérisés par les mêmes qualités de précision et par une remarquable unité. Dans ses recherches, il s'est proposé un but et il l'a poursuivi toute sa vie. Il s'agit, en effet, de la détermination des poids de combinaison des éléments, que nous appelons aujourd'hui les poids atomiques.

Cette détermination avait une portée considérable. Elle devait résoudre la question posée par les philosophes grecs: l'unité de la matière. On connaissait à l'époque une soixantaine d'éléments, tous différents par leurs propriétés, ainsi que par les poids de leurs atomes. Ces atomes étaient-ils formés par une matière distincte ou au contraire par une matière unique, dans des états de condensations divers?

En 1815, un chimiste anglais, Prout, en comparant les poids atomiques connus, avait cru remarquer que ces poids pouvaient être considérés comme des multiples de celui qui est le plus léger, c'est-à-dire l'hydrogène. D'où il résulterait que cet atome d'hydrogène est la matière primordiale et unique. Ces atomes d'hydrogène se réunissant entre eux en nombres variés formeraient, en conséquence, les atomes des autres éléments.

Pour vérifier la règle de Prout, il s'agissait de déterminer avec une précision très grande les poids atomiques déjà connus et d'en fixer le plus grand nombre possible.

C'est à cette tâche que se voue exclusivement de Marignac, après Dumas et Berzélius.

On reste rempli d'admiration lorsqu'on voit avec quels moyens restreints et primitifs notre savant genevois fit des expériences d'une haute précision, exécutant des déterminations par plusieurs méthodes différentes, mais toutes très délicates. Il possédait pourtant des balances de construction très simple. Son œuvre immense a été pieusement réunie en deux très gros volumes par son gendre Emile Ador.

Il a déterminé les poids atomiques de 28 éléments, non seulement par voie chimique, mais par des recherches cristallographiques, en se basant sur la loi de l'isomorphisme de Mitscherlich.

De Marignac exprime le résultat de ses travaux en disant que la règle de Prout est une loi limite, dont les effets n'apparaissent pas dans toute leur simplicité par suite d'influences secondaires qui amènent des perturbations. De Marignac devinait ces influences, mais il ne pouvait en imaginer la nature. On la connaît aujourd'hui grâce aux travaux d'Aston et de l'Ecole anglaise montrant l'existence des isotopes, mélanges d'atomes différents doués des mêmes propriétés chimiques mais de poids inégaux. Ce sont donc les isotopes qui causent les perturbations constatées par

de Marignac et cette découverte donne un très grand prix à l'idée exprimée pour la première fois, il y a 80 ans.

De Marignac ne fit malheureusement point d'élèves. Infatigable, il travaille seul et ne réclame jamais l'aide d'un assistant. S'il publie quelques travaux en collaboration, c'est avec des collègues de la Société de Physique ou du Comité des Archives, parmi lesquels nous citons Soret, Ph. Plantamour, Ed. Sarasin, R. Pictet.

Nous voici arrivés, vers 1860, à un tournant décisif de l'histoire de la chimie; dès lors l'Ecole genevoise devait participer à l'évolution que subit cette science dans l'Europe entière, je pense, entre autres, au développement considérable de la chimie organique.

Le renouveau d'enthousiasme pour les études de chimie devait se propager dans la jeunesse genevoise et nombreux furent ceux qui allèrent étudier dans les pays voisins, notamment en Allemagne, qui fut l'un des foyers de l'étude des composés organiques. Et lorsque l'Académie de Genève passa de la maison du Résident de France à la Grand-Rue, dans le bâtiment actuel de l'Université, la chimie s'installa dans deux petites chambres du sous-sol, l'une pour la chimie analytique, sous la direction de DENYS MONNIER et l'autre pour les travaux de chimie pure, sous la direction de DE MARIGNAC et de son préparateur MICHAUD.

Dès lors, le développement continua harmonieusement et vous savez qu'en 1879, Carteret étant président du Département et Marc Monnier, recteur, la nouvelle Ecole de Chimie, notre vieux bâtiment actuel, fut inaugurée et considérée comme un **modèle du genre**.

Les maîtres qui ont illustré cette école, vous les avez tous en mémoire, et d'ailleurs, mon collègue, le professeur Briner, a retracé, il y a peu d'années, lors du 150^{me} anniversaire de la fondation de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle, les travaux de nos prédécesseurs Græbe, Pictet, Ph.-A. Guye, Denys Monnier, Duparc. Je n'allongerai donc pas davantage cet exposé, mais je voudrais néanmoins conclure.

Ce qui frappe, en premier lieu, c'est la diversité des objets qui ont successivement intéressé les chimistes genevois, chimie végétale avec de Saussure, chimie minérale avec de Marignac, plus tard chimie organique avec Græbe et Amé Pictet et chimie physique avec Ph.-A. Guye. Si je vous ai résumé, au début de ma confé-

rence, les principales étapes du développement de la chimie dans l'Europe entière du XIX^{me} siècle, c'est pour vous montrer que, précisément, ce développement des différentes disciplines de notre vaste science s'est effectué, à Genève, dans le même ordre.

L'enseignement de la chimie a toujours été conforme aux dernières découvertes et aux théories les plus récentes. Et nos prédecesseurs se sont faits l'écho fidèle de toutes les tendances qui se sont successivement manifestées.

Je ne veux pas dire par là que nos chimistes ont servilement suivi les exemples, venus de pays plus grands. Vous savez tous, mes chers collègues, que l'esprit de ceux de notre petite République est indépendant, très critique, aimant particulièrement la contradiction. Et nos chimistes, comme d'ailleurs tous nos savants, après avoir reçu l'impulsion première au cours de leurs études ou de leurs jeunes années de recherches, ont fait preuve ensuite d'originalité et de grande initiative, c'est pourquoi on trouve parmi eux de nombreux novateurs. Puisse, dans les temps futurs, l'un de mes successeurs montrer à son tour que les chercheurs d'aujourd'hui et ceux de demain ne failliront pas à leur tâche et permettront à l'Ecole genevoise de garder le renom qu'elle s'est acquise durant le XIX^{me} siècle.

A. Cherbuliez : Discours sur la vie et les travaux de Pierre Prevost, Genève, 1839.

M. Dumas : Leçons sur la philosophie chimique, Paris, 1878.

A. Kirrmann : La chimie d'hier et d'aujourd'hui, Paris, 1928.

A. Ladenburg : Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours, Paris, 1911.

W. Ostwald : L'Evolution d'une science : la chimie, Paris, 1911.

A. Pictet (inédit) : Histoire de la chimie à Genève (conférence), 1924.

P. Revilliod : Physiciens et naturalistes genevois, Genève, 1942.

Biographie genevoise 1 : Notice sur M. A. Pictet (tiré de la Bibliothèque universelle), 1825.

Biographie genevoise 3 : Notice biographique sur M. le Professeur G. de la Rive (tiré de la Bibliothèque universelle), 1834.

1814—1914 : Genève Suisse. Le Livre du Centenaire, Genève, 1914.

Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève : Cent cinquantième anniversaire de la Fondation de la Société, Genève, 1940.

L'évolution

Par

ROBERT MATTHEY, Lausanne

Le texte de cette conférence, publié une première fois dans « Suisse contemporaine », en avril 1947, forme le chapitre VI de la seconde édition de « Douze préludes à la Biologie » (ROUGE, Lausanne, 1947).

L'exposé oral a été centré sur la projection de 14 clichés originaux. L'auteur montre tout d'abord la réalité de l'évolution; puis il expose les théories classiques de LAMARCK et de DARWIN. Il examine alors les trois points critiques de ces théories, soit l'hérédité des caractères acquis, l'origine des petites variations, la puissance de la sélection. La notion d'adaptation étant ramenée à celle de préadaptation, il est alors possible d'esquisser un tableau d'ensemble de la théorie mutationiste, laquelle reconnaît trois processus fondamentaux: la mutation, la sélection, l'isolement. Contrairement aux idées de la paléontologie classique, l'étude des fossiles est parfaitement conciliable avec cette représentation.

Et cependant, il est difficile de tenter une explication de l'évolution sans tenir compte de la finalité.

La spectrochimie

Son histoire, son développement et ses applications

Par

J. GILLIS, Gand

La chimie analytique est une discipline dont les débuts remontent à un lointain passé, mais il y a trois siècles à peine que Robert Boyle l'a guidée sur sa juste voie. Pendant plus de deux siècles elle a conservé le caractère d'un art, et jusqu'au temps de WILHELM OSTWALD¹ son empirisme l'avait relégué au rang d'une humble servante.

S'il est vrai qu'elle ne rencontre pas encore partout une estime égale, on peut dire que — signe du temps — elle est aujourd'hui affranchie et qu'elle occupe une place honorable parmi les autres sciences. De plus elle peut se prévaloir d'une belle tradition en matière scientifique et des maîtres éminents lui ont servi de guides, tout particulièrement en Suisse.

Son intérêt inlassable pour une foule de sciences connexes l'enrichit de jour en jour. Pour n'en citer qu'un exemple, signalons que c'est par l'application des techniques raffinées de l'analyse qu'il a été possible de séparer et de purifier les nouveaux éléments transuraniens. Le neptunium et le plutonium ont pu être isolés ainsi, d'abord à l'échelle du microgramme, et ces études ont servi de base à leur préparation ultérieure à l'échelle du milligramme pour finir à l'échelle industrielle. De telles réalisations sont devenues possibles grâce au développement, au cours des dernières décades, des méthodes microanalytiques et ultramicroanalytiques. D'autre part l'analyse spectrochimique s'est rendue utile, au cours du même travail d'équipe qui avait pour but la recherche des impuretés accompagnant le plutonium. Je reviendrai sur ce point au cours de mon exposé ultérieur.

La chimie analytique comprend de nos jours toutes les méthodes qui nous renseignent sur la composition et la structure de la

matière, exprimées par la nature, la quantité et le groupement des atomes constituants. L'une des méthodes par excellence ayant permis l'investigation de la matière est l'analyse spectrale. C'est l'effet de la lumière sur les atomes, les ions et les molécules qui a contribué à faire connaître leur nature, leur nombre et leur mode de groupement. Réciproquement les signaux lumineux émis par la matière révèlent l'identité et le nombre des constituants émetteurs. C'est sur cette interaction que repose le principe de la spectrochimie qualitative et quantitative.

J'ai choisi comme sujet de cette conférence la spectrochimie, qui forme un chapitre, hautement évolué, de la chimie analytique. Je me propose de vous exposer quelques-uns de ses aspects, depuis sa naissance jusqu'à son épanouissement brusque des dernières années.

Rappelons qu'en l'année 1666 NEWTON fit l'acquisition expresse d'un prisme de verre, pour entreprendre l'étude de la lumière, ou, comme il l'écrit lui-même: « to try therewith the phenomena of colours ». Ses belles expériences sur la dispersion sont suffisamment connues: elles prouvèrent que la lumière solaire se décompose en un spectre coloré et que les rayons rouges sont moins réfractés que les violets.

En projetant le spectre sur un écran, NEWTON avait déjà réalisé un spectroscope très grossier, ne fournissant pas un spectre très pur, la lumière analysée provenant d'un orifice circulaire ou d'une fente relativement large pratiquée dans les volets de sa chambre.

Dès cette époque, une controverse s'ouvre concernant la nature de la lumière: NEWTON lui attribue des propriétés corpusculaires, tandis que HUYGENS la rapporte à une vibration de l'éther. Cette controverse s'accentuera encore plus tard et dominera la physique pendant plus de deux siècles.

Il se passa longtemps avant que ne furent observées des manifestations spectrales, extérieures au spectre visible. Les radiations calorifiques, dites infra-rouges, ne furent découvertes qu'en l'année 1800, par Sir FREDERICK-WILLIAM HERSCHEL, à l'aide d'une technique rappelant en tous points celle de NEWTON, mais avec des thermomètres comme indicateurs. Peu de temps après, en 1803 notamment, RITTER observa d'une manière analogue les radiations ultra-violettes ou chimiques, par le noircissement du chlorure d'argent dans la région du spectre située au delà de l'extrémité violette.

Ce n'est qu'en 1814 qu'on peut signaler de véritables progrès en matière de spectroscopie, grâce aux travaux de FRAUNHOFER. A l'aide d'un meilleur spectroscope, muni cette fois d'une lunette astronomique et en faisant usage d'une fente étroite, il fut à même de reconnaître la présence, dans le spectre solaire, d'une foule de raies obscures qu'il décrivit avec soin et qui portent son nom. On lui doit aussi la construction des premiers réseaux à fines ouvertures et des réseaux par transparence, gravés sur verre, qui lui ont permis de faire les premières mesures de longueurs d'onde et qui ont fourni une base scientifique à la description objective des couleurs et des radiations spectrales.

Le phénomène important du renversement des raies fut découvert par FOUCALUT en 1848. Il observa que la flamme d'une lampe à alcool, colorée en jaune par du sel de cuisine et émettant la raie D du sodium, absorbe cette même raie lorsqu'elle est traversée par la lumière d'une lampe à arc.

Dix ans après, KIRCHHOFF put formuler la loi qui porte son nom et qui relie pour un même corps, à température donnée, l'absorption et l'émission de la lumière. Il s'attaqua alors, avec BUNSEN, à l'analyse spectrale de l'atmosphère solaire et, ayant saisi l'explication des raies de FRAUNHOFER, il fournit la preuve de l'existence dans la chromosphère, d'un certain nombre d'éléments connus sur terre, à savoir le Na, Ca, Fe, Mn, l'hydrogène et l'oxygène.

Le spectroscope construit par KIRCHHOFF et BUNSEN repose sur le même principe que celui de FRAUNHOFER. Le premier modèle était encore très rudimentaire, mais il fournit déjà l'occasion à BUNSEN d'isoler deux éléments nouveaux: le rubidium et le coesium. En 1860, BUNSEN et KIRCHHOFF décrivaient le spectroscope de modèle plus perfectionné et resté classique pendant de longues années. D'autres s'en servirent à la découverte de plusieurs autres éléments, à savoir le thallium, l'indium et l'hélium.

C'est l'époque héroïque de l'analyse spectroscopique qualitative. Grâce à BUNSEN et KIRCHHOFF, l'analyse chimique disposa d'un moyen simple pour reconnaître et pour distinguer entre eux un certain nombre d'éléments, parmi lesquels les métaux alcalins et alcalino-terreux. Mais leur plus grand mérite consiste à avoir été les premiers à reconnaître et à exprimer clairement que le spectre d'émission est une propriété atomique et que chaque élément émet,

dans des conditions bien déterminées, un spectre bien défini et caractéristique de l'élément en question².

Ce n'est qu'à partir de 1880 environ que HARTLEY à Dublin et LECOQ DE BOISBAUDRAN à Cognac commencèrent à appliquer systématiquement la photographie à l'étude des spectres. Peu à peu la spectrographie se substitua à la spectroscopie et accumula une profusion telle de raies spectrales que cette richesse exagérée fit grand tort à l'analyse proprement dite. Les coïncidences des raies de divers éléments devenaient de plus en plus nombreuses et on observait des spectres différents pour le même élément, suivant qu'on l'introduisait dans des sources d'émission différentes. Aussi la spectrographie ne fut-elle, au début, que l'apanage d'un nombre très limité de chercheurs. Elle amena, il est vrai, la découverte de quelques éléments nouveaux: le germanium, le gallium, le samarium et d'autres terres rares.

Cette période descriptive s'étendit jusqu'en 1907, qui est l'année à laquelle le Comte ARNAUD DE GRAMONT³ rendit à l'analyse qualitative par voie spectrale le caractère de sûreté que BUNSEN et KIRCHHOFF lui avaient conféré par l'étude des flammes. Il le fit en publiant la table des « raies ultimes », qui réduisait à 300 raies au maximum le nombre de longueurs d'onde caractéristiques nécessaires à l'identification de presque tous les éléments connus jusqu'alors. Il montra nettement lui-même, au cours de la première guerre mondiale, l'utilité de la spectrographie pour l'identification rapide de matériaux intéressant la défense nationale. La table des raies ultimes de DE GRAMONT réunit en quelque sorte les empreintes digitales de chacun des éléments. On peut dire que grâce à elle la spectrographie s'est introduite dans les laboratoires de chimie analytique et que cette dernière est devenue une méthode générale et sûre permettant de caractériser presque tous les éléments du système périodique.

Comme je l'ai déjà signalé au début, la recherche des impuretés du plutonium a fait l'objet d'un travail d'équipe au cours de la seconde guerre mondiale. A ce propos, FRED, NACHTRIEB et TOMKINS⁴ viennent de décrire le procédé qu'ils ont employé pour rechercher des quantités de l'ordre du millimicrogramme de la plupart des métaux, dans une goutte de solution chlorhydrique. Il suffit de faire jaillir, pendant quinze secondes, des étincelles entre deux électrodes de cuivre dont l'une porte le résidu d'évaporation

de la goutte en question. Le diagramme du système périodique, qu'ils publient à ce sujet, montre combien la méthode est sensible.

La plupart des raies ultimes utilisées en spectrographie courante sont situées dans l'ultra-violet de 2000 à 4000 Å, région où la plaque photographique ordinaire présente sa sensibilité normale. Dans la partie visible du spectre, de 4000 à 8000 Å, le nombre de raies atomiques sensibles va en diminuant, tandis qu'il augmente notablement dans la région ultra-violette étudiée en premier lieu par SCHUMANN avec des plaques sans gélatine et une optique en fluorite et qui s'étend jusqu'à 1200 Å. Il en est de même pour la portion du spectre allant jusqu'à 500 Å étudiée spécialement par LYMAN, ainsi que pour la région allant jusque 30 Å et qui fut l'objet des travaux de SIEGBAHN.

De si petites longueurs d'onde peuvent déjà être réalisées par la technique des rayons X. Le spectre électromagnétique se prolonge d'ailleurs du côté des petites longueurs d'onde par la région des rayons X, puis celle des rayons γ issus des substances radioactives, en se terminant par les rayons cosmiques.

Dans l'autre sens, fait suite au spectre visible la portion de l'infra-rouge allant de 8000 à 20 000 Å, accessible à l'aide de plaques photographiques sensibilisées. Puis vient l'infra-rouge étudié principalement par PASCHEN et par RUBENS à l'aide de bolomètres et qui s'étend jusqu'à 3 000 000 Å, soit des longueurs d'onde de 0,3 mm.

Les ondes ultra-courtes de la T. S. F. s'étendent déjà à cette région. Puis viennent les ondes du rayonnement hertzien émis et capté par nos antennes radiophoniques allant de 1 cm. à 100 m. pour les ondes courtes, et enfin les grandes ondes de plusieurs kilomètres.

Lorsque ces antennes sont parcourues de courants alternatifs de haute ou de basse fréquence, elles émettent des ondes associées à la vibration des électrons de ces antennes. L'émission de la lumière par les sources lumineuses est liée, par analogie, aux vibrations des électrons dans les petits oscillateurs de HERTZ que constituent les atomes, avec leurs noyaux et leurs enveloppes d'électrons.

Ainsi que l'a exprimé, de façon géniale, en 1923, le Comte LOUIS DE BROGLIE : « A tout point matériel en mouvement s'associe une onde⁵. » D'un bout à l'autre du spectre électromagnétique, la

mécanique broglienne se vérifie et le rayonnement peut être conçu de manière unitaire quels que soient les mouvements particulaires d'où il peut provenir, soit du noyau de l'atome (rayons γ), soit des électrons centraux (rayons X), soit des électrons périphériques (rayons ultra-violets ou rayons visibles), soit des groupements d'atomes ou de molécules (rayons infra-rouges), soit d'une masse compacte d'atomes métalliques (rayonnement des antennes).

L'antithèse entre la conception corpusculaire de la lumière d'après NEWTON et la théorie ondulatoire de HUYGENS-FRESNEL s'est dissipée ainsi et on comprend maintenant que l'analyse spectrale, étendue à la totalité du spectre électromagnétique, ait pu révéler, au cours des dernières années, tant de faits nouveaux du domaine atomique. WILLIAM MEGGERS⁶ a fait l'an dernier aux membres de la Optical Society of America un exposé détaillé des acquisitions récentes déduites de l'étude physique des spectres.

Je me bornerai ici au développement de la spectrochimie tel qu'il a pu se produire grâce à une meilleure compréhension de l'origine des spectres.

Voyons d'abord comment l'*atome* peut absorber et émettre des rayonnements qui portent son empreinte et peuvent servir à le caractériser.

Le phénomène du renversement des raies, observé en premier lieu par FOUCAULT et qui cadre avec la loi générale de KIRCHHOFF, trouve une interprétation fort simple à l'échelle atomique.

Si E_1 et E_2 représentent deux niveaux énergétiques des électrons d'un atome, il pourra y avoir absorption ou émission d'une raie de fréquence ν , d'après la relation de PLANCK-EINSTEIN, lorsque $h\nu = E_1 - E_2$.

Ainsi la raie ultime du mercure, de 2537 Å, correspond à la différence de niveaux $6^3P_1 - 6^1S_0$. Par l'émission de cette raie, l'atome de mercure reprend son état normal. Eclairons-le par des photons de la même longueur d'onde; l'un d'eux pourra être capté et l'atome passera, par résonance, à l'état activé 6^3P_1 .

Même phénomène pour la raie voisine de 1850 Å, moins employée en spectrographie parce qu'elle est située dans la région ultra-violette de SCHUMANN, quoiqu'elle soit la plus sensible ou, si on préfère, la plus intense des « raies ultimes » du mercure. Cela tient au fait que la vie moyenne d'un atome dans un état excité

est d'autant plus courte que cet état excité possède une énergie plus éloignée de celle de l'état fondamental.

Ce mécanisme où l'absorption est rigoureusement réciproque du phénomène d'émission est le cas le plus simple possible; la grande majorité des raies sensibles des éléments sont des raies de résonance.

On conçoit le parti que la spectrochimie pourra en tirer, d'une part pour l'analyse qualitative, l'atome de mercure par exemple étant seul capable d'absorber ou d'émettre les raies 1850 ou 2537; d'autre part pour l'analyse quantitative, l'intensité absolue de ces raies étant en rapport immédiat avec la concentration des atomes de mercure dans la source d'émission ou dans la couche absorbante.

Un exemple simple de dosage du mercure consiste à vaporiser la solution à analyser sous forme d'un aérosol dans un brûleur oxy-acétylénique d'après LUNDEGARDH⁷. On répète la même opération dans des conditions strictement égales avec des solutions de teneurs connues et par exemple décroissantes de mercure. On photographie les différents spectres toujours dans les mêmes conditions sur la même plaque et on mesure au microphotomètre le noircissement de la raie 2537. En dressant une courbe d'étalonnage, il est aisément d'en déduire la concentration de la solution inconnue.

Rien n'empêche d'utiliser l'absorption par résonance de la même raie pour établir par exemple la teneur de l'air en vapeur de mercure. Prenons une lampe à vapeur de mercure et isolons, à l'aide d'un filtre optique approprié, les radiations de 2537 A. Dirigeons-les à travers une colonne de l'air à analyser. Les atomes de mercure qui y sont répartis à l'état de vapeur les absorberont (renversement de la raie) et la diminution d'intensité du rayonnement à la sortie sera fonction de leur concentration. Des appareils sont sur le marché permettant la lecture directe de la teneur de l'air en vapeur de mercure, la réduction d'intensité de la raie 2537 étant appréciée à l'aide d'une cellule photoélectrique⁸.

Ce que nous venons de dire de l'atome, pourra se répéter pour le ou les *ions* correspondants issus du précédent par perte d'électrons. Ces ions prendront naissance dans les sources lumineuses riches en énergie, en autre dans les étincelles condensées. C'est pourquoi les expressions: spectres d'étincelles et spectres d'ions sont devenues équivalentes. Les spectres d'ions sont très analogues

aux spectres d'atomes, dits encore spectres d'arc, du moment que la disposition des électrons extérieurs se ressemble. C'est ainsi que les spectres des ions Mg^+ , Al^{++} , Si^{+++} , qui ne portent plus qu'un électron périphérique, ont une analogie frappante avec celui de l'atome neutre de sodium; ils comportent tous les quatre des combinaisons de termes doubles (doublets). L'usage des spectres d'ions en spectrographie sera en principe le même que celui des spectres d'atomes, tant pour l'analyse qualitative que quantitative.

Dès que nous avons affaire à des *groupes d'atomes* ou à des *molécules entières*, les spectres deviennent des spectres de bandes. Les spectres d'émission ne seront généralement pas ceux des molécules elles-mêmes, mais plutôt de leurs produits de dissociation. Les spectres d'absorption, au contraire, faciles à obtenir en intercalant la substance à analyser entre une source de radiations continue et la fente du spectrographe, fourniront en sombre ce que le spectre d'émission aurait donné en lumière. Rappelons ici les travaux magistraux de VICTOR HENRI⁹ sur les spectres d'absorption ultra-violets et ses études sur les spectres de dissociation et de prédissociation des molécules. La même technique spectrographique a été fréquemment employée pour reconnaître certains groupes atomiques dans les molécules, par exemple le groupe CO des aldéhydes et des cétones, qui donne lieu à une absorption sélective vers 2700 Å (soit 270 m μ).

Outre l'excitation électronique de certaines liaisons d'atomes, qui comporte un système de bandes situées dans l'ultra-violet et la partie visible du spectre, la molécule peut donner lieu, dans l'infra-rouge proche (1 à 10 μ) à des bandes de vibration-rotation et enfin dans l'infra-rouge lointain (10 à 100 μ) à des raies de rotation pure, caractéristiques encore des divers états de rotation.

Nous devons au mathématicien et astronome suisse JOHANN-HEINRICH LAMBERT, fondateur de la photométrie, les premières relations entre l'intensité de la lumière incidente et de la lumière transmise après son passage par une succession de couches de même épaisseur. Elles figurent dans sa « Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae », paru en 1760.

Ce n'est qu'un siècle plus tard que BEER, et simultanément BERNARD, s'intéressèrent à la relation entre l'intensité lumineuse et la concentration des solutions colorées. Depuis 1857, la loi dite

de LAMBERT-BEER fut mise par BUNSEN et ROSCOE, sous la forme combinée, bien connue des chimistes:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lc},$$

où l est l'épaisseur de la couche traversée, c la concentration de la solution et ε le coefficient d'extinction molaire, une constante pour un dissolvant et un corps dissous donnés.

Cette loi est applicable quelle que soit la radiation employée (lumière visible, ultra-violette, infra-rouge ou autre) et sert de base à la spectrophotométrie. Le principe est le même partout: on mesure la diminution d'intensité que subissent des radiations monochromatiques par leur passage à travers la solution absorbante. Dans l'infra-rouge on opère à l'aide de bolomètres, de thermocouples ou de la plaque photographique sensibilisée; dans le visible et l'ultra-violet à l'aide de la plaque photographique ou de cellules photoélectriques à couche d'arrêt, dans la région des rayons X à l'aide de la plaque photographique ou de tubes de GEIGER-MÜLLER. Signalons ici, à titre d'exemple, le dosage du plomb-tétraéthyle dans l'essence pour moteurs¹⁰.

Citons encore, pour aller à l'extrême, la microanalyse, par absorption, à l'aide de faisceaux monochromatiques d'électrons. Cette méthode, décrite récemment par HILLIER et BAKER¹¹, permet d'observer, au microscope électronique, une portion d'une bactérie par exemple et d'y doser les éléments présents, d'après leur pouvoir absorbant spécifique vis-à-vis des électrons.

* * *

Les possibilités de l'analyse spectrochimique par émission n'en sont pas moins grandes. En moins d'un quart de siècle, la spectrographie quantitative s'est développée de façon telle qu'elle est devenue une méthode d'analyse d'application courante, en métallurgie par exemple.

Nous avons déjà exposé en principe comment LUNDEGARDH s'en est servi, depuis 1929, pour l'analyse des cendres végétales. En alimentant son brûleur, toujours de la même manière, en acétylène pur, en air et en aérosol de la solution à analyser, il a réalisé la première source lumineuse émettant dans des conditions reproductibles. C'est là en effet l'une des premières conditions de l'analyse spectrochimique quantitative.

Grâce à cela, la méthode de LUNDEGARDH permet, en principe, de relier directement l'intensité de la raie émise à la concentration de l'élément à doser. C'est ainsi qu'il put montrer, en 1934, que le dosage des métaux alcalins, alcalino-terreux et du cuivre est directement possible en mesurant l'intensité absolue de chaque raie à l'aide d'une cellule photoélectrique au coesium.

Ce qui le prouve encore, c'est que le même principe a été appliqué en Allemagne, à partir de 1940, au dosage du potassium, pour évaluer les besoins potassiques de la terre arable, en combinaison avec la méthode de NEUBAUER¹². Le dosage du sodium et du potassium, dans le sérum sanguin par exemple, est effectué couramment, suivant le même principe, dans les cliniques américaines, par la photométrie de flammes¹³.

La flamme oxy-acétylénique permet le dosage spectrographique de plus de 30 éléments du système périodique, d'après le procédé photographique des courbes d'étalonnage. L'excitation supplémentaire d'une région de la flamme à l'aide d'une étincelle condensée (spark-in-flame¹⁴) permet globalement le dosage d'une cinquantaine d'éléments.

Les autres sources d'émission les plus employées, à savoir l'arc et l'étincelle, ont l'avantage de permettre le dosage de tous les métaux, mais l'inconvénient de n'être pas reproductibles aussi bien que la flamme. Il en résulte l'impossibilité de déduire la concentration d'un élément d'une mesure absolue d'intensité de la raie.

La difficulté a été surmontée néanmoins par GERLACH¹⁵, qui a décrit en 1924 la méthode dite interne, qui a servi de base à la spectrographie quantitative. Elle consiste à établir le rapport de l'intensité de la raie de l'élément à doser et de celle d'un autre élément présent dans la même source en quantité prépondérante, qu'il s'agisse soit d'un élément-tampon ajouté intentionnellement (par exemple CuO ou Al₂O₃), soit, dans le cas de métaux industriels, de l'élément de base.

Les méthodes qui ont été décrites depuis lors et qui reposent sur la mesure de l'intensité relative de deux raies, sont particulièrement nombreuses. Elles ont toutes en commun que le logarithme du rapport de ces intensités est généralement une fonction linéaire du logarithme de la concentration de l'élément à doser. Cette circonstance est très utile pour les calculs ou pour l'utilisation de graphiques.

L'intensité lumineuse des raies est déduite le plus souvent du noircissement qu'elles fournissent sur la plaque photographique, en tenant compte du facteur de contraste de l'émulsion. C'est la méthode la plus usitée de nos jours.

Rien n'empêche d'établir le même rapport d'intensité des raies à l'aide de cellules photoélectriques, ce qui supprime l'emploi de la plaque photographique.

Les deux procédés ont leurs avantages et leurs inconvénients; la nouveauté et le gain de temps donnent une certaine faveur aux méthodes électriques.

Je n'ai pas l'intention de faire ici un exposé, même succinct, des méthodes spectrographiques les plus usitées; il a été fait ailleurs¹⁶ et il fait l'objet des traités¹⁷, déjà nombreux, de spectrochimie.

Je me bornerai à vous esquisser comment l'analyse spectrographique est pratiquée de nos jours dans l'industrie métallurgique, pour vous faire saisir le rôle capital qu'elle y joue et qui a permis de pousser la pureté de bien des métaux industriels: le zinc, le cuivre, le magnésium, l'aluminium, à un degré inconnu il y a peu de temps encore. Dans les aciéries, les applications de la spectrographie sont tout aussi importantes.

En Europe, les réalisations en matière d'analyse spectrochimique avaient atteint un niveau très élevé, avant 1939, tant au point de vue des méthodes employées que de leur rapidité d'exécution. Les appareils étaient et sont encore surtout des spectrographes à prisme et optique en quartz photographiant la région ultra-violette du spectre.

L'immense effort de guerre américain a eu pour résultat de promouvoir l'emploi des méthodes spectrochimiques dans des proportions inouïes. Le rapport¹⁸ de la Mission d'Information Scientifique effectuée aux Etats-Unis d'Amérique, en 1946, pour le Fonds national belge de la Recherche scientifique fait ressortir l'envolée considérable et presque révolutionnaire prise par ces méthodes au cours et depuis la guerre. Ce qui frappe surtout, c'est la richesse de l'équipement et l'organisation rationnelle du travail.

Mon collègue BRECKPOT qui a visité le laboratoire spectrographique principal de la Bethlehem Steel Company en Pennsylvanie y a vu le travail organisé de la manière suivante: « Deux

hommes reçoivent les échantillons, les façonnent à la meule dans un dispositif qui leur donne automatiquement le profil désiré, les fixent dans le support et font jaillir l'étincelle. Ils alimentent ainsi deux spectrographes montés en parallèle et dont la fente seule se situe dans la chambre n° 1. La chambre n° 2 est équipée en chambre noire; un seul homme y alimente en plaques les deux spectrographes et les retire après enregistrement. La commande du déplacement des châssis est automatique ainsi que les modifications de réglage pour passer d'une gamme spectrale à l'autre (spectrographe Littrow). Les commandes se trouvent dans la salle d'émission. Après développement, fixage, rinçage et séchage, le tout réalisé à grande vitesse, la plaque est transportée dans une troisième salle où se trouvent côté à côté trois opérateurs: le premier fait les lectures au photomètre, le second transforme ces données en pourcentage en se servant de calculateurs appropriés, et le troisième, qui est le chef de l'équipe, transmet les résultats par télécopieur.»

Trois équipes de six hommes se relayent ainsi par jour, la fréquence des analyses étant de dix à douze échantillons à l'heure. Les dosages portent sur non moins de 13 constituants de l'acier, soit éléments additionnels, soit éléments mineurs: B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Sn, W. Le C, le S et le P sont dosés par les méthodes chimiques rapides, les raies les plus sensibles de ces métalloïdes étant situées dans l'ultra-violet de SCHUMANN, inaccessibles aux plaques ordinaires.

D'autre part des spectrographes à réseaux concaves d'après ROWLAND ont été mis sur le marché et tendent à se substituer aux spectrographes à prismes. Enfin l'usage de dispositifs électriques pour l'appréciation de l'intensité des raies (cellules photoélectriques du type tube multiplicateur d'électrons, tubes de GEIGER-MÜLLER, oscilloscopes ou autres), confère une rapidité et des possibilités d'automatisation, jadis inconnues, aux équipements spectrométriques.

Je voudrais vous exposer brièvement le principe de deux appareils automatiques très voisins où il est fait usage de tubes multiplicateurs d'électrons.

Le premier, dû à SAUNDERSON, CALDECOURT et PETERSEN, est le « Dow's direct-reading spectrometer » permettant la lecture, en moins de 60 secondes, du pourcentage de dix éléments mineurs du magnésium industriel ¹⁹.

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse du dosage du zinc dans le magnésium. Deux raies convenables, l'une de Zn et l'autre de Mg, seront projetées, isolées des autres par des fentes appropriées, sur la cathode de deux tubes multiplicateurs d'électrons. Elles y provoquent la mise en liberté d'électrons en quantité exactement proportionnelle à celle de la lumière incidente. Ceux-ci

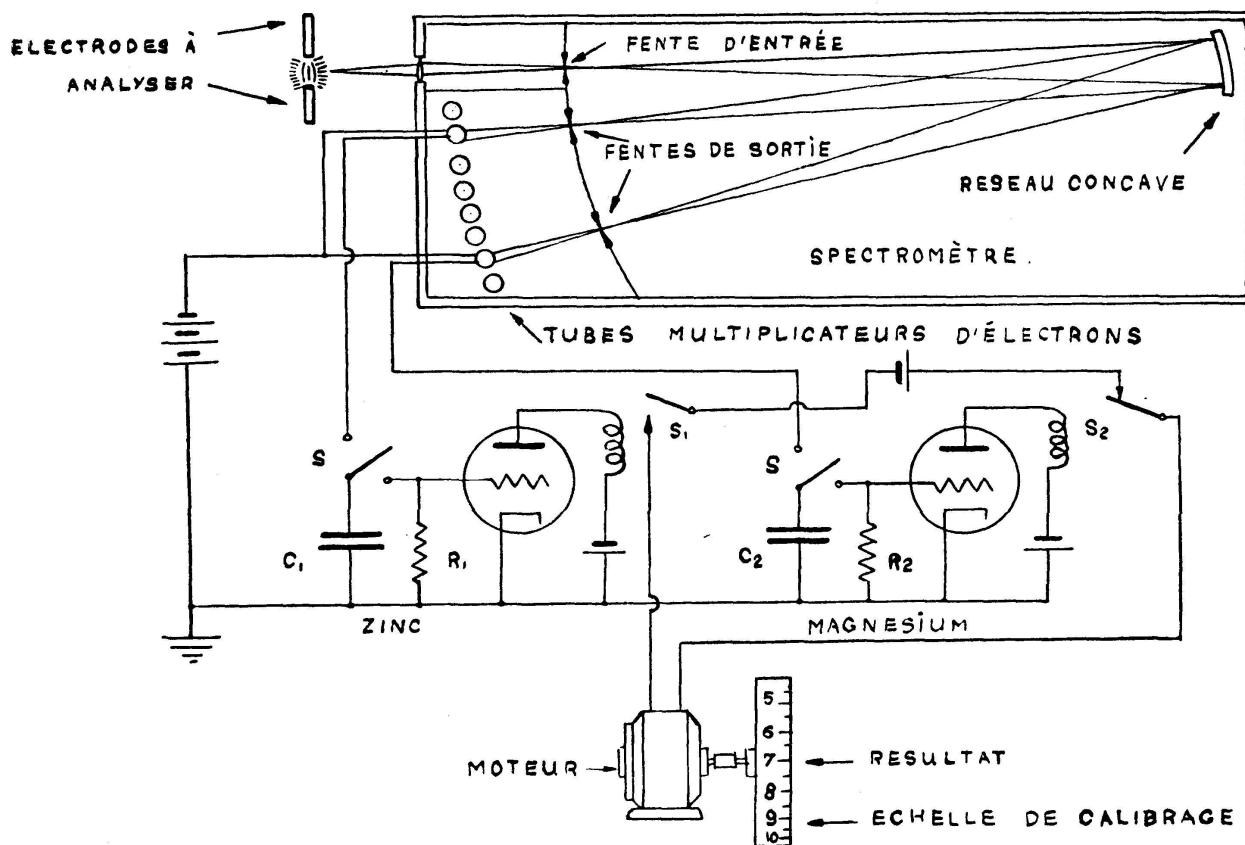


Fig. 1

alimenteront deux condensateurs, pendant une trentaine de secondes, et leur charge électrique sera une mesure de l'intensité relative des deux raies. Après cela, la fente du spectromètre se ferme et les deux condensateurs se déchargent sur une résistance appropriée.

On peut démontrer par le calcul — et l'expérience le confirme — que la différence de durée de décharge des condensateurs est une fonction linéaire du logarithme du rapport des potentiels initiaux ou, ce qui revient au même, du rapport des intensités lumineuses des deux raies.

Un simple jeu d'interrupteurs, actionnés par des relais, met en marche un moteur à la fin de la décharge du condensateur — le moins chargé — du zinc et arrête ce moteur quand la décharge du condensateur du magnésium est terminée. L'angle de rotation de l'axe du moteur exprimera ainsi la différence de durée de décharge, de sorte qu'un tambour, porté par le même axe, fournira aussi bien

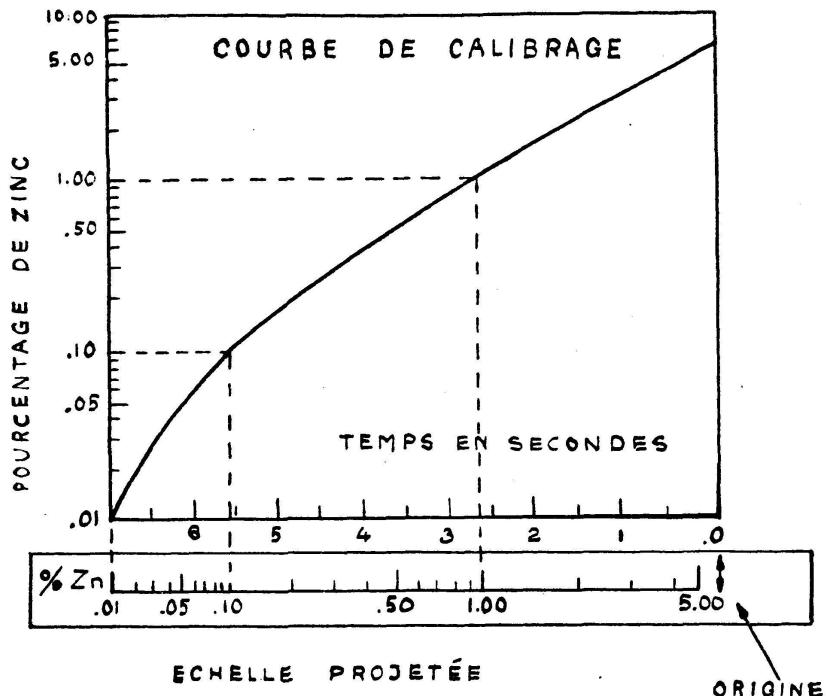


Fig. 2

une échelle en temps que, par un calibrage convenable, l'échelle en pourcents de zinc. Pour un échantillon de teneur inconnue, on pourra lire ainsi, directement sur le tambour, vis-à-vis d'un repère, la teneur cherchée en zinc.

Le contrôle des résultats analytiques est facile à opérer à l'aide d'échantillons de teneur connue.

Le second appareil automatique, dû à HASLER et DIETERT, est le fameux « Quantomètre », qui a été utilisé d'abord dans l'industrie de l'aluminium, dont les spectres ne sont pas trop riches en raies, mais qui est utilisable également en sidérurgie, grâce à l'emploi d'un réseau plus dispersif²⁰.

Les deux condensateurs que nous avons pris comme exemples dans l'appareil précédent sont raccordés chacun à une petite lampe au néon qui assure leur décharge à des potentiels bien déterminés et constants. Le nombre de ces décharges, en un temps donné, sera proportionnel à l'intensité de la raie correspondante. C'est pourquoi le nombre de décharges est totalisé automatiquement à l'aide d'un ensemble de transformateurs et d'amplificateurs à lampes actionnant les compteurs. Après cinq cents décharges par exemple du condensateur relié à la raie de l'élément de base (ce qui a lieu après une trentaine de secondes), tous les compteurs s'arrêtent et l'on peut lire alors, vis-à-vis d'un repère, la teneur en pourcents des éléments à doser.

Si j'ai tenu à mentionner ici ces appareils automatiques, c'est que j'ai voulu vous montrer la marche parcourue, au point de vue instrumental, depuis l'époque de BUNSEN et KIRCHHOFF. Je ne prétends pas que le « nec plus ultra » en matière d'analyse automatique soit déjà atteint et que d'autres possibilités plus simples ne soient réalisables; il n'en est pas moins vrai que les deux appareils pour lesquels j'ai demandé votre attention ont une énorme signification pour les fonderies qui deviennent à même ainsi de corriger la composition des alliages avant la coulée. La rapidité avec laquelle les données analytiques sont obtenues, fait que l'on peut prévoir que la spectrochimie ouvre de nouvelles perspectives à la conduite des opérations métallurgiques elles-mêmes²¹.

Pour finir, je voudrais signaler une dernière application importante; notamment l'analyse quantitative des ségrégations et des inclusions des aciers par micro-spectrographie. Cette analyse locale s'effectue à l'aide d'une micro-étincelle qui se déplace à la surface de l'échantillon sur le trajet de quelques millimètres pendant que le châssis de la plaque photographique s'abaisse simultanément. Les spectrogrammes obtenus permettent de suivre la composition de point en point le long du trajet parcouru. CONVEY et OLDFIELD²² ont réalisé ainsi, en Angleterre, de fort beaux travaux pour le Comité d'études sur l'hétérogénéité des lingots d'acier. C'est ici que la spectrochimie rivalise avantageusement avec les méthodes de la microchimie et de l'ultra-microchimie et ne le cède en rien à celles-ci en matière de rapidité, d'exactitude et de précision.

Remarquons qu'en analyse spectrale il y a toujours lieu de craindre, comme d'ailleurs partout en chimie analytique, l'influence

de substances étrangères dans l'échantillon à analyser²³. D'autres constituants, présents même en faible concentration, ou des teneurs fortement différentes de celles des échantillons-étalons, peuvent fausser les résultats de façon inattendue. Seules des conditions d'émission exactement comparables garantissent des rapports constants de l'intensité des raies. C'est pourquoi on pourra espérer les meilleurs résultats là où l'alliage ou le mélange inconnus se rapprochent le plus possible, tant au point de vue qualitatif que quantitatif, des échantillons standards ayant servis au calibrage.

* * *

Je n'ai choisi que quelques exemples pour illustrer l'application de la spectrographie en chimie analytique. Je me suis borné également aux phénomènes simples, mais fondamentaux, de l'absorption de radiations par résonance et de l'émission des spectres.

L'importance des résultats acquis par l'utilisation des spectres d'absorption et d'émission, au cours des dernières décades, explique l'intérêt croissant de la part de l'industrie pour ces méthodes rapides qui se prêtent si bien au contrôle automatique et même continu d'une foule de processus de fabrication.

Est-ce à dire que l'analyse chimique sera supplante par elles pour reposer bientôt sur ses lauriers? Ce serait une erreur de le croire. Comment pourrions-nous connaître la composition exacte des substances-étalons et des mélanges standards, si ce n'est par les bonnes méthodes de la chimie analytique classique.

Nous serions ingrats, en dépit de l'attrait des choses nouvelles, et même aurions-nous tort de vouloir renier le passé ou de nous écarter de la bonne tradition, pour les beautés parfois troublantes du progrès.

Notes bibliographiques

¹ *W. Ostwald*: Grundlagen der analytischen Chemie, 1894.

² *G. Kirchhoff* und *R. Bunsen*: Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Pogg. Ann. **110**, 161—169 (1860), **113**, 337—381 (1861);
G. Kirchhoff: On the history of spectrum analysis. Phil. Mag. **25**, 250 (1863);
W. Gerlach, E. Riedl und *W. Rollwagen*: Die chemische Spektralanalyse 1860 und 1935. Metallwirtschaft **14**, 125—132 (1935).

³ *A. de Gramont*: Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale (Texte et Atlas), Paris, Hermann, 1923.

- ⁴ *M. Fred, N. H. Nachtrieb and F. S. Tomkins* : Spectrochemical Analysis by the Copper Spark Method. *J. Opt. Soc. Amer.* **37**, 279—288 (1947).
- ⁵ *Louis de Broglie* : Matière et lumière, Paris. Albin Michel, P. et R. Daudel: Atomes, molécules et lumière, Paris. La jeune Parque, 1946.
- ⁶ *W. F. Meggers*: Spectroscopy, Past, Present and Future. *J. Opt. Soc. Amer.* **36**, 431—448 (1946).
- ⁷ *H. Lundegårdh* : Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena. H. Fischer I (1929), II (1934).
- ⁸ *Jacobs* : The analytical chemistry of industrial poisons, hazards and solvents, New York. Interscience Publishers, 1944, p. 374.
- ⁹ *V. Henri* : Etudes de photochimie, Paris. Gauthier-Villars, 1919. Matière et Energie, Paris. Hermann, 1933.
- H. Mohler* : Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena. G. Fischer, 1943.
- ¹⁰ *M. V. Sullivan and H. Friedman* : Determination of tetraethyllead in gasoline by X-ray absorption. *Ind. and Eng. Chem. A. E.* **18**, 304—306 (1946). *E. Brandenberger* : Röntgenographische analytische Chemie, Basel. Birkhäuser, 1945.
- ¹¹ *J. Hillier and R. F. Baker* : Microanalysis by means of electrons. *J. Applied Phys.* **15**, 663-675 (1944).
- ¹² *Schuhknecht* : Angew. Chem. **50**, 299 (1937); *Waibel* : Z. techn. Phys. 394 (1938); *Rautenberg und Knippenberg* : Z. angew. Chem. **53**, 477 (1940).
- ¹³ *R. B. Barnes, D. Richardson, J. W. Berry and R. L. Hood* : Flame Photometry. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, 605-611, (1945).
- ¹⁴ *H. Lundegårdh and T. Philipson* : The Spark-in-Flame method for spectral analysis. *Annals Agric. College of Sweden* **5**, 249—260 (1938).
- ¹⁵ *W. Gerlach* : Zur Frage der richtigen Ausführung und Deutung der quantitativen Spektralanalyse. *Z. anorg. und all. Chem.* **142**, 383 (1925).
- ¹⁶ *J. Gillis* : L'analyse spectrale quantitative. Paris. Hermann 1947. Actualités Scientifiques et Industrielles N° 1023.
J. Gillis : General review of the present position of quantitative spectrographic analysis. *Anal. Chim. Acta*. **I**, 38—49 (1947).
- ¹⁷ *W. Gerlach und E. Schweitzer* : Die chemische Emissions-Spektralanalyse. Leipzig. L. Voss. 1930.
W. Gerlach und W. Gerlach. II. Teil. 1933.
W. Gerlach und E. Riedl : III. Teil. Leipzig. A. Barth. 1942.
R. A. Sawyer : Experimental Spectroscopy. New York. Prentice-Hall, Inc. 1946.
W. R. Brode : Chemical Spectroscopy. New York. J. Wiley and Sons. 1943.
W. Seith und K. Ruthardt : Chemische Spektralanalyse. Berlin. J. Springer. 1941.
P. Swings : La spectroscopie appliquée. Liège. G. Thone. 1935.
- ¹⁸ Rapport de Monsieur *R. Breckpot*, Professeur à l'Université de Louvain, sur la Mission d'Information Scientifique effectuée aux Etats-Unis d'Amérique. 1946. Fonds National de la Recherche Scientifique, rue d'Egmont, 11, Bruxelles.
- ¹⁹ *J. L. Saunderson, V. Caldecourt and E. W. Petersen* : *J. Opt. Soc. Amer.* **35**, 681—697 (1945).
J. L. Saunderson and T. M. Hess : Metal Progress. May 1946, p. 947.
E. R. Vance : Rapid steel Analysis. Steel, Sept. 22, 1947.

- ²⁰ *M. F. Hasler and H. W. Dietert* : Direct-reading Instrument for Spectrochemical Analysis. *J. Opt. Soc. Amer.* **34**, 751—758 (1944).
- R. W. Lindhurst, M. F. Hasler and H. W. Dietert* : The Quantometer. A complete, direct-reading instrument for spectrochemical analysis. *J. Opt. Soc. Amer.* **36**, 358 (1946).
- M.F. Hasler, J. W. Kemp and H. W. Dietert* : Spectrochemical Analysis of steels with a direct-reading Instrument. *A. S. T. M. Bulletin N° 139*, March 1946, p. 22—25.
- ²¹ *Gaskin* écrit sous ce rapport dans les Annual Reports of the Chem. Soc. London 1943 : « It has been remarked that the laboratory is regarded as the bottleneck of production in metallurgical work. The removal of this bottleneck has been achieved by the application of the spectrograph and the photoelectric absorptiometer. »
- ²² *J. Convey and J. H. Oldfield* : A micro-spectrographic method for the quantitative analysis of steel segregates. *J. Iron and Steel Instit.* N° 11 (1945), 473—507.
- ²³ *J. Gillis* : Influence des ions étrangers sur la sensibilité des réactions. *Bull. Soc. Chim. France*, 5^{me} Sér., T. **13**, p. 177—187 (1946).
J. Gillis and J. Eeckhout : Het spectrochemische onderzoek aan de Universiteit te Gent. *Chem. Weekbl.* **43**, 388—393 (1947).

Über den Feinbau des Zytosplasmas

Von

A. FREY-WYSSLING, Zürich

Unter Zytosplasma verstehen wir das von allen im Lichtmikroskop sichtbaren korpuskulären Einschlüssen (Kern, Plastiden, Mitochondrien, Lipoidtröpfchen usw.) befreite Protoplasma. Die übrigbleibende homogene, hyaline und optisch leere Masse besteht neben Wasser zur Hauptsache aus Eiweißstoffen. MENKE findet in der Zytosplasmasubstanz von Spinatblättern nur 0,5 % und CHIBNALL beim selben Objekt 1,9 % Lipoide, neben 1,6 % Asche, so daß 96,5 % Eiweiß (Proteine und Proteide) vorhanden sind. Der Feinbau des Zytosplasmas hängt daher in erster Linie von der submikroskopischen Gestaltung der Eiweißmoleküle ab.

Wir kennen heute zwei extrem verschiedene Molekülformen der Proteine: einerseits kugelige Makromoleküle (globulärer Typus) und anderseits fadenförmige Makromoleküle (fibrillärer Typus). Beide Typen bestehen aus denselben Aminosäuren, so daß man keinen grundlegenden chemischen, sondern nur einen prinzipiellen morphologischen Unterschied feststellen kann. Die Kenntnis der Gestalt dieser Moleküle verdanken wir zum großen Teil ihrer Fähigkeit zu kristallisieren. Mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen kann ihre Form aus dem Typus des Kristallgitters abgeleitet werden. Die globulären Eiweißstoffe bilden quellbare und färbbare, meist isodiametrische Kristalle (zum Beispiel rhomboedrisches oder kubisches System), die von den botanischen Zytologen als Kristalloide bezeichnet worden sind. Sie besitzen ein losegebautes Lückengitter, aus dem Hydratationswasser sehr leicht entweicht. Schon das Trocknen der Kristalle genügt, um den inneren Kristallbau zusammenstürzen zu lassen, wobei weitgehend amorphes Eiweiß entsteht. Im Gegensatz dazu kristallisiert fibrilläres Eiweiß in stark

anisotropen Kettengittern, die eine mikroskopische Fibrillär-, Faser- oder Fadengestalt bedingen.

Tabelle 1. Kristallisierte Eiweißstoffe

	Globuläres Eiweiß	Fibrilläres Eiweiß
Beispiele	Reserveeiweiß (Excelsin, Lactoglobulin) Fermente (Pepsin, Chymotrypsin)	Gerüsteiweiß (Keratin, Kollagen) Fasereiweiß (Seidenfibroin)
Kristalle	± isodiametrische Kristalle schwach anisotrop oder isotrop	Fibrillen, Fasern stark anisotrop
Kristallgitter	Lückengitter aus Kugelmolekülen große, intermolekulare Netzebenenabstände	Kettengitter aus Fadenmolekülen kleine, z. T. intramolekulare Netzebenenabstände)
Besondere Eigenschaften	stark hydratisiert, labil leicht verdaulich	weitgehend dehydratisiert, stabil schwer verdaulich

In Tab. 1 sind einige Eigenschaften der beiden Eiweißtypen zusammengestellt; sie zeigt, wie sich globuläre und fibrilläre Eiweißstoffe in mancher Hinsicht gegensätzlich verhalten. Fragen wir uns, wo wir hier das Plasmaeiweiß einreihen sollen, so stoßen wir auf große Schwierigkeiten, da es nicht kristallisierfähig ist. Man darf wohl annehmen, daß die beiden geschilderten Molekultypen Extremformen vorstellen, die eine Kristallisation erlauben, daß aber dazwischen noch alle möglichen Zwischenformen denkbar sind. Solche Übergangsformen müssen tatsächlich existieren, denn es sind Vorgänge bekannt, die offenbar auf molekularen Formveränderungen der Eiweißmoleküle beruhen: einerseits die Kontraktilität von Proteinfadenmolekülen, wobei sich die Kette irgendwie auffaltet; die Möglichkeit dieser Formveränderung ist eine

Grundeigenschaft des lebenden Zytosplasmaeiweißes. Andererseits können Proteinkugelmoleküle durch ungeeignete Dehydratisierung so verändert werden, daß im Röntgendiagramm an Stelle der weiten intermolekularen Lückengitterabstände die Interferenzen der intramolekularen Faserperiode der fibrillären Eiweißstoffe erscheinen. Da bei diesem Vorgang die Verdaulichkeit der Reserveeiweißstoffe in irreversibler Weise weitgehend verloren geht, wird er als *Denaturierung* der Proteine bezeichnet.

Die große Unlöslichkeit der Faserproteine wird verständlich, wenn wir von Eiweißlösungen ausgehen. Die globulären Eiweißstoffe bilden ein korpuskular disperses Sol, wobei die Makromoleküle weitgehend hydratisiert sind und namentlich auch in ihrem Inneren Hydratationswasser enthalten. Dadurch sind sie dem Angriffe von Fermenten leicht zugänglich. Bei den fibrillären Eiweißstoffen ist ein Sol mit unabhängig beweglichen Teilchen nur bei viel geringerer Konzentration denkbar. Bei etwas höherer Konzentration entsteht eine Gellösung, die durch Nahordnung (Ordnung in kleinsten Bereichen) der sich gegenseitig richtenden Fadenmoleküle ausgezeichnet ist. Eine solche Lösung verhält sich verglichen mit idealen Flüssigkeiten anomal, indem sie schwach elastische Eigenschaften (Non-Newtonian liquid) und Strukturviskosität aufweist. Es ist leicht ersichtlich, daß ein solches System bei weiterer Steigerung der Konzentration oder bei Gegenwart von überlangen Fadenmolekülen zu Gelbildung und eventuell zu Kristallisation neigt. Tritt Kristallisation ein, so entstehen Kettengitter, in welche sich die Fadenmoleküle im dehydratisierten Zustande einfügen.

Der Dispergierung oder Peptisierung von kristallisiertem Eiweiß geht ein Herausbrechen der Moleküle aus dem Kristallgitter voraus. Es ist verständlich, daß dies bei einem Kettengitter viel weniger leicht möglich ist als bei einem stark hydratisierten Lückengitter. Dazu kommt noch, daß sich die denaturierten Fadenmoleküle aus unbekannten Gründen *in vitro* nicht mehr hydratisieren lassen und daher eigentlich nur im unlöslichen, schwer verdaulichen Zustand bekannt sind.

Wie leicht die Denaturierung zustande kommt, zeigt das Verhalten von globulären Eiweißstoffen (zum Beispiel Albumine und Globuline) bei Spreitversuchen auf der Oberfläche von Wasser oder Salzlösungen. Die Kugelmoleküle nehmen in solchen Grenzflächen eine Oberfläche ein, die über 100mal größer ist als der

Kugelquerschnitt. Die Kugel denaturiert zu einer außerordentlich dünnen Scheibe. Man kann sich dies so erklären, daß alle hydrophilen Gruppen der Polypeptidketten mit dem Wasser in Kontakt bleiben und die hydrophoben Gruppen vom Wasser abgewendet werden. Das Unerwartete ist jedoch, daß dabei das intramolekulare Hydratationswasser verloren geht, denn die auf der Oberfläche schwimmende Scholle ist nun zu einer unlöslichen Haut geworden. Diese « Denaturierung » kann nicht rückgängig gemacht werden.

Solche Feststellungen machen es wahrscheinlich, daß die Eiweißstoffe, die zusammen mit Lipoiden die semipermeable Grenzschicht des Zytoplasmas bilden, nicht kugelige, sondern fadenförmige Moleküle sind. Aber auch im Inneren des Zytoplasmas und namentlich im gelartigen Ektoplasma müssen fädige Eiweißelemente vorhanden sein (Fadenziehen bei Plasmolyse, Doppelbrechung der Filipodien von Rhizopoden usw.). Dabei braucht man sich nicht extrem fibrilläre Proteine vorzustellen; wie bereits bemerkt, sind Zwischenformen zwischen den beiden extremen Eiweißtypen denkbar, die dann auch hinsichtlich ihrer Hydratation und Löslichkeit eine Mittelstellung einnehmen. Ferner besteht die Möglichkeit, daß das lebende Zytoplasma im Gegensatz zum Experiment *in vitro* die beiden Formen reversibel ineinander überführen kann. Jedenfalls dürfen wir uns aber in Plasmagel und Plasmafäden mehr oder weniger filiforme Eiweißmoleküle als Grundbausteine vorstellen. Die Bildung von Plasmafäden aus Kugelmolekülen, ähnlich einem Bündel von Perlenketten, scheint mir unmöglich; auch in einer Perlenkette braucht es als fibrilläres Element einen Faden, um die Perlenkugeln aufzureihen !

Fibrilläres Eiweiß ist ferner notwendig, um die Kontraktilität des Zytoplasmas und damit die Plasmaströmung zu verstehen. Soweit heute bekannt ist, beruht diese Grundeigenschaft der lebenden Substanz auf der Verkürzung von fadenförmigen Proteinmolekülen. Diese Verkürzung ist jedoch nicht eine Umkehrung der Denaturierung, die zu globulären, hydratisierten, löslichen Eiweißmolekülen und damit zu einer Dispergierung führen müßte, sondern es muß bei der Kontraktion im Gegenteil eine weitere gegenseitige Verknüpfung der Fadenmoleküle stattfinden, da sonst keine Formveränderung nach außen wirksam würde. Wird die Verkürzungstendenz nicht durch genügend große seitliche Bindekräfte (Haftpunkte) auf die Nachbarelemente übertragen, so kriechen

diese aneinander vorbei und gleiten voneinander ab. Diese Fragen werden ferner am Beispiele der Zellorganisation im Hinblick auf die Morphogenese diskutiert.

Die Beweglichkeit des Zytoplasmas ist an reversible Gel-Sol-Umwandlungen gebunden. Es ist jedoch nicht nur ein zeitliches *Nacheinander*, sondern eben so sehr ein ständiges örtliches *Nebeneinander* von Gel- und Solzuständen lebensnotwendig. Für das Zytoskelettmweiß kann keine bestimmte Molekülform angegeben werden, vielmehr ist es durch einen steten *Formwechsel* zwischen den beiden Extremen der kugeligen und der fadenförmigen Gestalt ausgezeichnet.

(Ausführlich publiziert mit 3 Abbildungen in Chimia I, 224, 1947.)