

ÉLECTRONIQUE ET BIOLOGIE

ÉTUDES SUR LES ACTIONS CATALYTIQUES, LES ACTIONS
DIASTASIQUES ET CERTAINES TRANSFORMATIONS
VITALES DE L'ÉNERGIE

PHOTOBIOGÉNÈSE; ÉLECTROBIOGÉNÈSE; FONCTION
CHLOROPHYLLIENNE

PAR LE

D^r P. ACHALME

DIRECTEUR DU LABORATOIRE COLONIAL DU MUSEUM
ANCIEN CHEF DE CLINIQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE



Chretien

Christ

Chardes

PARIS

MASSON ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD S-GERMAIN, 120

1913

In. A. 6834

ÉLECTRONIQUE ET BIOLOGIE

ÉTUDES SUR LES ACTIONS CATALYTIQUES, LES ACTIONS
DIASTASIQUES ET CERTAINES TRANSFORMATIONS
VITALES DE L'ÉNERGIE

PHOTOBIOGÉNÈSE; ÉLECTROBIOGÉNÈSE; FONCTION
CHLOROPHYLLIENNE

340516

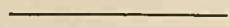


PAR LE

D^r P. ACHALME

DIRECTEUR DU LABORATOIRE COLONIAL DU MUSÉUM
ANCIEN CHEF DE CLINIQUE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

30745



PARIS

MASSON ET C^o, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD S^t-GERMAIN, 120

1913

BIBLIOTECA UNIVERSITARA
BUCURESTI
COTA..... 27/141

CONTROL 1953

1956

Mc 334 / 08

Tous droits de reproduction, de traduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

B.C.U. Bucuresti



C30745

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|------------------------|---|
| INTRODUCTION | 1 |
|------------------------|---|

PREMIÈRE PARTIE

NOTIONS D'ÉLECTRONIQUE

| | |
|---|---|
| CHAPITRE I. — L'ÉLECTRICITÉ NÉGATIVE. | 7 |
|---|---|

| | |
|--|---|
| 1. La théorie électronique et les anciennes théories de l'électricité. | 7 |
|--|---|

| | |
|-----------------------------|---|
| Rayons cathodiques. | 9 |
|-----------------------------|---|

| | |
|--|--|
| 2. Phénomènes électriques dans les gaz raréfiés. — 3. Direction des rayons cathodiques. — 4. Effets mécaniques. — 5. Effets calorifiques. — 6. Effets lumineux. — 7. Effets chimiques. — 8. Émission de rayons X. — 9. Nature des rayons cathodiques. Émission ou ondulation. — 10. Charge négative des rayons cathodiques. — 11. Déviation des rayons cathodiques sous l'influence d'un champ magnétique ou électrique. — 12. Détermination du rapport $\frac{e}{m}$ de la charge à la masse des corpuscules cathodiques. — | |
|--|--|

| | |
|--|---|
| 13. Vitesse des rayons cathodiques. — 14. Pénétration des rayons cathodiques. Rayons de Lénard. — 15. Absorption des rayons cathodiques. — 16. Origine et formation des rayons cathodiques. — 17. Résumé | 9 |
|--|---|

| | |
|---|----|
| Rayons β des corps radioactifs. | 20 |
|---|----|

| | |
|---|--|
| 18. Nature de la charge des rayons β . — 19. Action d'un champ magnétique ou électrique sur les rayons β . — Détermination du rapport $\frac{e}{m}$. — | |
|---|--|

| | |
|---|----|
| 20. Recherches de Kaufmann. — 21. Nature de la masse des rayons β et des rayons cathodiques. — 22. Pénétration des rayons β . — 23. Absorption des rayons β . — 24. Rayons δ | 20 |
|---|----|

| | |
|-------------------------|----|
| Bibliographie | 25 |
|-------------------------|----|

| | |
|--|----|
| CHAPITRE II. — L'ÉLECTRICITÉ POSITIVE. | 27 |
|--|----|

| | |
|--|--|
| 25. Rayons positifs dans les gaz raréfiés. — 26. Rapport $\frac{e}{m}$ des rayons positifs. — 27. Vitesse des rayons positifs. — 28. Hétérogénéité du faisceau positif. Travaux de J.-J. Thomson. — 29. Les rayons α du radium. — | |
|--|--|

| | |
|---|--|
| 30. Le rapport $\frac{e}{m}$ des rayons α . — 31. Mesure de la charge des rayons α . — 32. Nature chimique des rayons α . — 33. Absorption des rayons α . — 34. Vitesse comparée des rayons α émis par les diverses substances | |
|---|--|

| | |
|---|----|
| radioactives. — 35. Nature de la masse des rayons positifs. — 36. Matière et charges positives. | 27 |
| Bibliographie | 37 |
| CHAPITRE III. — LES CORPS RADIOACTIFS. | 38 |
| 37. Définition et historique. — 38. Caractère et composition du rayonnement Becquerel. — 39. L'énergie des corps radioactifs. — 40. Emanations des corps radioactifs. — 41. La radioactivité induite. — 42. L'évolution des corps radioactifs et les familles radioactives. — 43. La radioactivité et l'unité de la matière. — 44, 45, 46, 47. La radioactivité générale de la matière. | 38 |
| Bibliographie | 47 |
| CHAPITRE IV. — L'ATOME CHIMIQUE ET SA STRUCTURE. | 49 |
| 48. Réalité atomique. — 49. L'atome n'est pas insécable. — 50, 51, 52. L'atome et la spectroscopie. — 53. Théorie électrique de la matière. — 54. Objections à la théorie électrique de la matière. — 55. Théorie des anneaux de J.-J. Thomson. — 56. Objections à la théorie de J.-J. Thomson. — 57. Hypothèse du mélange d'électrons et d'unités de matière. — 58. L'unité de la matière. — 59. La radioactivité et l'unité de la matière. — 60. L'évolution des étoiles et l'unité de la matière. — 61. Les rayons positifs et l'unité de la matière. — 62. Les nouvelles déterminations des poids atomiques. — 63. Les difficultés de la détermination des poids atomiques. — 64. Les poids atomiques et l'unité de la matière. — 65, 66. Interprétation des décimales des poids atomiques. — 67. La structure atomique | 49 |
| Bibliographie. | 62 |
| CHAPITRE V. — LA MOLÉCULE ET LA FORME DES ATOMES. | 64 |
| 68. La réalité moléculaire. — 69. La valence atomique. — 70. Variabilité de la valence. — 71. Valence et affinité | 64 |
| Hypothèses sur la nature de la valence. | 67 |
| 72. Théories quantitatives de la valence. Théories non électrochimiques. — 73. Théories électrochimiques. — 74. Théories électroniques de la valence. — 75. Théories topographiques de la valence. — 76. Théorie de Ramsay. — 77. Théorie de Stark. — 78. Théorie de Friend. — 79. Critique des théories électroniques de la valence. — 80. La neutralité électrique de l'atome. — 81. Électrons intra-atomiques et interatomiques | 67 |
| La forme des atomes. | 74 |
| 82. L'atome n'est pas sphérique. — 83. La stéréochimie du carbone. — 84. Les surfaces de combinaison chimique. — 85. Les différentes familles des corps simples | 74 |
| Bibliographie | 79 |
| CHAPITRE VI. — LES IONS ÉLECTROLYTIQUES. | 80 |
| 86. Faraday et l'électrolyse. — 87. Clausius et la dissociation spontanée des molécules dissoutes. — 88. Arrhénius et la théorie moderne des ions. — 89. La dissociation des acides et des bases. — 90. La pression osmotique et la cryoscopie. — 91. Les ions électrolytiques et les propriétés physiques des solutions. — 92. Les ions et les propriétés chimiques des solutions. — 93. Objections à la théorie des ions. Différences de propriétés entre l'ion et la molécule neutre. — 94. Electroneutralité de la solution. — 95. Nombre des ions dans une solution. Degré de dissociation. — 96. Influence de la température sur la dissociation. — 97. Charge d'un ion électrolytique. — 98. Vitesse des ions électrolytiques | 80 |
| Nature de l'ion électrolytique | 89 |
| 99. Théorie dualistique. — 100. Théorie des électrons intra-atomiques. — | |

| | |
|---|-----|
| 101. Théorie des électrons interatomiques. — 102. Applications biologiques de la théorie des ions | 89 |
| Bibliographie | 93 |
| CHAPITRE VII. — LES IONS GAZEUX. | 94 |
| 103. Les ions gazeux. — 104. Décharge disruptive. — 105. Conductibilité électrique des gaz à l'état normal. — 106. Ionisation des gaz. Courant de saturation. — 107. Persistance de l'ionisation. Recombinaison des ions. | 94 |
| Propriétés des gaz conducteurs | 97 |
| 108. Nombre des ions. — 109. Vitesse et déplacement des ions. — 110. Charge électrique d'un ion gazeux. — 111. Nature des ions. Hypothèse de J.-J. Thomson. — 112. Les ions gazeux et les électrons interatomiques. — 113. Structure des ions gazeux. Centres neutres | 97 |
| Bibliographie | 102 |
| CHAPITRE VIII. — LA VALEUR NUMÉRIQUE DE L'ÉLECTRON, ATOME D'ÉLECTRICITÉ | 104 |
| 114. Mesure de la charge des rayons α . — 115. Mesure de la charge de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse. — 116. Mesures de la charge des ions gazeux. — 117. La charge de l'électron et celle de l'ion négatif. — 118. Ions à charges multiples. — 119. La charge de l'électron et la théorie des électrons interatomiques. — 120. Travaux de N. L. Müller. | 104 |
| Bibliographie | 111 |
| CHAPITRE IX. — CHARGE ÉLECTRIQUE EN MOUVEMENT. LA DYNAMIQUE DE L'ÉLECTRON. | 112 |
| Charge en mouvement | 112 |
| 121. Le champ électrique. — 122. Le champ magnétique. — 123. Les expériences de Rowland, Crémieu, Pender. — 124. Inertie électromagnétique. — 125. Inertie électromagnétique d'une charge en mouvement. — 126. Induction et radiation. — 127. Les ondes électromagnétiques. — 128. | |
| Dynamique de l'électron | 112 |
| Bibliographie | 119 |
| CHAPITRE X. — L'ÉTHER ET SES DÉFORMATIONS | 120 |
| 129. La notion d'éther. — 130. Ether et matière. — 131. Élasticité de l'éther. — 132. Rigidité de l'éther. — 133. Densité de l'éther. — 134. Immobilité de l'éther. — 135. Ether et électricité. — 136. Théorie électromagnétique de la lumière. — 137. Le nombre v de Maxwell. — 138. La vitesse de la lumière et des ondes électromagnétiques. — 139. Les ondes hertziennes. — 140. Identité de propriétés des ondes hertziennes et des ondes lumineuses. — 141. Phénomènes de Zeeman. — 142. Rayons X. — 143. Pénétrabilité des rayons X. — 144. Propriétés des rayons X. — 145. Hypothèses diverses sur la nature des rayons X. | 120 |
| Bibliographie | 134 |
| CHAPITRE XI. — LES PHÉNOMÈNES DE RÉSONANCE | 136 |
| 146. Nature et genèse des phénomènes de résonance. — 147. Résonance acoustique. — 148. Résonance en cas de vibrations non synchrones. — 149. Résonance des sons composés. Rôle des harmoniques. — 150. Étude mathématique de la résonance acoustique. — 151. Résonance acoustique et biologie. — 152. Résonateurs électriques. — 153. Amortissement des oscillations électriques. — 154. Résonance multiple. — 155. Longueur d'onde du résonateur. — 156. Résonateurs pour ondes courtes. — 157. | |

| | |
|--|-----|
| Résonance lumineuse. — 153. Effet photoélectrique. — 159. Actions photo-chimiques. — 160. Spectres de résonance | 136 |
| Bibliographie | 147 |
| CHAPITRE XII. — CONDITIONS DE LIBÉRATION DES ÉLECTRONS. CAUSES MÉCANIQUES, CHIMIQUES, THERMIQUES. | |
| Ionisation par action mécanique ou chimique. | 148 |
| 161. Ionisation par choc. — 162. Ionisation par barbotage. — 163. Ionisation par action chimique. — 164. Mécanisme intime de l'ionisation par action chimique. — 165. Ionisation par les métaux, les huiles siccatives, l'eau oxygénée, etc. | 148 |
| Ionisation par action thermique | 154 |
| 166. Émission d'électrons par les solides incandescents. — 167. Ionisation dans les gaz des flammes. — 168. Émission d'électricité positive par les corps chauds. | 154 |
| Bibliographie | 160 |
| CHAPITRE XIII. — CONDITIONS DE LIBÉRATION DES ÉLECTRONS (Suite) | |
| EFFET PHOTOÉLECTRIQUE. RAYONS X. | 161 |
| Effet photoélectrique | 169 |
| 169. Historique. — 170. Substances sensibles à l'effet photoélectrique. — 171. Métaux alcalins. — 172. Susceptibilité photoélectrique des substances non métalliques. — 173. Conditions inhérentes à l'état physique du corps. — 174. Conditions inhérentes au rayonnement. — 175. Fatigue photoélectrique. — 176. Nature de l'effet photoélectrique. — 177. Rôle de la résonance. — 178. Effet photoélectrique sur les gaz. Ionisation des gaz par la lumière ultraviolette. — 179. Rôle des poussières. — 180. Effet photoélectrique sur les liquides. — 181. Effet photoélectrique sur l'eau. Rôle des impuretés. — 182. Effet photoélectrique sur les solutions. — 183. Ionisation photoélectrique des liquides hétérogènes. — 184. Effet Becquerel. — 185. Les variations de conductibilité du sélénium sous l'influence de la lumière. | 169 |
| Ionisations par les rayons X. | 170 |
| 186. Ionisation des gaz. — 187. Émission des rayons secondaires par les substances métalliques. — 188. Action sur les diélectriques. — 189. Ionisation sous l'influence du champ magnétique. | 179 |
| Bibliographie | 182 |

DEUXIÈME PARTIE

SUR QUELQUES TRANSFORMATIONS VITALES DE L'ÉNERGIE DANS LEURS RAPPORTS AVEC LA THÉORIE ÉLECTRONIQUE

| | |
|---|-----|
| CHAPITRE XIV. — QUELQUES IDÉES GÉNÉRALES SUR LA SÉCRÉTION DU TRAVAIL MÉCANIQUE ET L'EXCRÉTION DE LA CHALEUR | 185 |
| 190. L'énergie. — 191. Le principe de Mayer. — 192. Le principe de Carnot-Clausius. — 193. Formes supérieures et formes inférieures de l'énergie. — 194. Consommation, dissipation, dégradation de l'énergie. — 195. Les supports de l'énergie. — 196. L'entropie. — 197. Les transformations physiologiques de l'énergie. — 198. L'énergie thermique et le moteur musculaire. — 199. Le moteur musculaire et l'énergie électrique. — 200. Le travail | |

| | |
|--|------------|
| cérébral. — 201. L'excrétion de l'énergie usée sous forme de chaleur. — | |
| 202. Les bilans d'entrée et de sortie de l'énergie dans l'organisme vivant. | 185 |
| Bibliographie | 193 |
| CHAPITRE XV. — LA PHOSPHORESCENCE | 196 |
| 203. La luminescence. — 204. Phosphorescence et luminescence. — 205. Influence de l'état physique des corps luminescents. — 206. Systèmes phosphorescents. Rôle des impuretés. — 207. Constitution d'un système phosphorescent. — 208. Loi de l'optimum. — 209. Cas de la gadoline. — 210. Loi de Stokes. — 211. Exceptions à la loi de Stokes. — 212. Part de vérité contenue dans la loi de Stokes. — 213. Origine de l'énergie lumineuse dans la phosphorescence. — 214. Mécanisme de la phosphorescence. Théorie de l'ionisation. — 215. Théorie électronique. — 216. Hypothèses de de Kowalski et de Lénard. — 217. Systèmes primaires. — 218. Les électrons de phosphorescence. — 219. Luminescence du radium. — 220. Phosphorescence des corps organiques. — 221. Persistance de la phosphorescence. — 222. Phosphorescences invisibles. — 223. Influence de la température sur la phosphorescence. Thermoluminescence. Cryoluminescence. — 224. Effet du refroidissement. — 225. Nature de la thermoluminescence. — 226. Cryoluminescence. — 227. Théorie chimique de la thermoluminescence. — 228. Chimiluminescence. — 229. Cristalloluminescence. Lysiluminescence. — 230. Triboluminescence. — 231. Théories de la triboluminescence. — 232. Phosphorescence et mobilisation d'électrons | 196 |
| Bibliographie | 221 |
| CHAPITRE XVI. — LA SÉCRÉTION DE LA LUMIÈRE PAR LES ÊTRES VIVANTS (PHOTOBIOGÈNESE). | 224 |
| 233. Les limites de la photobiogénèse. — 234. La photobiogénèse chez les bactéries. Historique. — 235. Diffusion des bactéries photogènes. — 236. Caractères biologiques des bactéries photogènes. — 237. Différentes espèces de bactéries photogènes. — 238. Caractères de la luminescence bactérienne. — 239. Conditions de production de la luminescence. Rôle de l'oxygène. — 240. Rôle de l'alkalinité. — 241. Rôle du milieu alimentaire. — 242. Action des sels. — 243. Action de la température. — 244. Rapport entre la fonction photogène et les fonctions de nutrition. — 245. Influence de la lumière et de l'électricité. — 246. Luminescence et vitalité. — 247. Phosphorescence d'autres espèces végétales. — 248. Phosphorescence animale. — 249. Phosphorescence épidermique chez les Coelentérés. — 250. Sécrétion glandulaire de substance phosphorescente. — 251. Glandes lumineuses des insectes. — 252. Organes lumineux à appareil optique (céphalopodes, crustacés, poissons). — 253. Ontogénèse de la fonction photogénique. — 254. Phylogénèse de la fonction photogénique. — 255. Mécanisme intime de la photobiogénèse. La photobiogénèse est-elle une fonction vitale? — 256. Nature hétérogène des liquides luminescents. Rôle des granules. — 257. Rôle de l'oxygène. — 258. Photobiogénèse et phosphorescence inorganique. | 224 |
| Bibliographie | 247 |
| CHAPITRE XVII. — LE COURANT ÉLECTRIQUE | 240 |
| 259. Le sens du courant électrique. — 260. Diélectriques et conducteurs. — 261. Théorie électronique des métaux. — 262. La théorie électronique des métaux et des électrons interatomiques. — 263. Vitesse de déplacement des électrons dans les conducteurs. — 264. Origines du courant électrique. . . | 246 |
| Bibliographie | 256 |
| CHAPITRE XVIII. — LA SÉCRÉTION DE L'ÉLECTRICITÉ PAR LES ÊTRES VIVANTS (ÉLECTROBIOGÈNESE) | 257 |
| 265. Diffusion et importance des phénomènes d'électrobiogénèse. — 266. L'électricité neuro-musculaire. — 267. Les courants de repos. — Courants | |

| | |
|---|-----|
| traverso-longitudinaux. — 268. Courant axial du nerf. — 269. Courants d'altération. Théorie d'Hermann. — 270. Courants d'action. — 271. La variation négative. — 272. Les courants neuromusculaires et les théories électroniques. — 273. La contraction musculaire et les ondes électromagnétiques. — 274. Fréquence des ondes électromagnétiques actives. — 275. L'électrobiogénèse chez les poissons électriques. — 276. Historique. — 277. Différentes espèces de poissons électriques. — 278. Anatomie de l'organe électrique. — 279. Histologie de la lame électrique. — 280. Nerfs électriques. — 281. Lobes électriques. — 282. Embryogénèse de l'organe électrique. — 283. Physiologie de l'organe électrique. Étude physique. Sens du courant. — 284. Force électromotrice du courant. — 285. Effets physiologiques. Production du courant. — 286. Forme de la décharge. — 287. Facteurs agissant sur la décharge. — 288. Immunité des poissons électriques vis-à-vis de la décharge. — 289. Processus chimique accompagnant le fonctionnement de l'organe électrique. — 290. Théorie de la décharge des poissons électriques. — 291. Électrobiogénèse dans les autres organes des animaux. Phénomènes électriques dans les centres nerveux. — 292. Phénomènes électriques oculaires. — 293. Phénomènes électriques cutanés. — 294. Phénomènes électriques glandulaires. — 295. Électrobiogénèse chez les végétaux. | 257 |
| Bibliographie | 283 |

TROISIÈME PARTIE

L'ÉNERGIE CHIMIQUE ET LES PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES

CHAPITRE XIX. — LES ACTIONS CATALYTIQUES EN GÉNÉRAL. 287

| | |
|---|-----|
| 296. Les phénomènes catalytiques. — 297. La catalyse avant Berzélius. — 298. Berzélius et Liebig. Berthelot. — 299. Ostwald et la vitesse de réaction. — 300. Solvay et la thermocatalyse. — 301. La catalyse physique. — 302. Les actions de surface. — 303. Théories abstraites de l'affinité de secours et de l'extension de la molécule. — 304. Théorie de la modification moléculaire. — 305. Théorie de la condensation. — 306. Théorie de l'état naissant. — 307. Théorie de l'ionisation. — 308. Théorie des réactions intermédiaires. — 309. Théorie du frottement intramoléculaire. — 310. Théories physiques de la catalyse. Théories mécaniques. — 311. Théorie du rayonnement. — 312. Théorie électronique de la catalyse. | 287 |
| Bibliographie | 302 |

CHAPITRE XX. — ACTION CATALYTIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ. 305

| | |
|---|-----|
| 313. Électricité et action chimique. — 314. Courant électrique. Sens du courant. — 315. L'électrolyse. — 316. L'étincelle électrique. — 317. L'effluve électrique. — 318. Action chimique des rayons cathodiques. — 319. Action des oscillations du champ électrique. — 320. Action des rayons X. — 321. Action du champ magnétique | 305 |
| Bibliographie | 316 |

CHAPITRE XXI. — ACTION CATALYTIQUE DE LA LUMIÈRE. LES RAYONS ULTRAVIOLETS 318

| | |
|--|-----|
| 322. Historique. — 323. Réactions chimiques dues à la lumière. — 324. Rayons lumineux. — 325. Rôle de l'absorption lumineuse. — 326. Rôle de la température. — 327. Importance du rôle de la longueur d'onde. — 328. Les sensibilisateurs optiques. — 329. Les sensibilisateurs chimiques. — 330. Induction photochimique. | 318 |
|--|-----|

| | |
|--|------------|
| Les rayons ultraviolets | 324 |
| 331. Limites de la région ultraviolette du spectre. — 332. Sources de rayons ultraviolets. — 333. Moyens d'étude du spectre ultraviolet. — 334. Absorption des rayons ultraviolets. — 335. Absorption sélective des rayons ultraviolets. — 336. Division des rayons ultraviolets. — 337. Effets chimiques. — 338. Action des rayons ultraviolets sur les corps inorganiques. — 339. Action de l'ultraviolet sur les divers corps organiques. — 340. Actions sur les corps ternaires. — 341. Action des rayons ultraviolets sur les composés quaternaires. — 342. Action des rayons ultraviolets sur les composés biologiques. — 343. Action sur les êtres vivants. Action sur les végétaux inférieurs. — 344. Action sur les animaux | 324 |
| Mécanisme de l'action photochimique | 347 |
| 345. Théories de l'action photochimique. — 346. Réactions photochimiques, endothermiques, exothermiques. — 347. Résonance photochimique. — 348. L'effet photoélectrique et les transformations de l'énergie. — 349. Réversibilité des actions photochimiques. — 350. Catalyse lumineuse et libération d'électrons. — 351. Persistance de l'action catalytique lumineuse. | 347 |
| Bibliographie | 355 |
| CHAPITRE XXII. — LA FONCTION CHLOROPHYLLIENNE | 359 |
| 352. Importance de la fonction chlorophyllienne au point de vue énergétique. | 359 |
| La chlorophylle | 360 |
| 353. Étude chimique. — 354. Pluralité des chlorophylles. — 355. Étude physique. | 360 |
| La lumière | 363 |
| 356. Historique. — 357. I. Action de l'intensité lumineuse. — 358. II. Qualité de la lumière. — 359. Action de la lumière sur la chlorophylle. | 363 |
| L'acide carbonique | 368 |
| 360. — L'anhydride et l'acide carbonique. — 361. La dissociation de l'acide carbonique en oxygène et en oxyde de carbone. — 362. Limite de la décomposition de l'acide carbonique dans le processus chlorophyllien. | |
| Rapport $\frac{CO^2}{O}$ | 368 |
| Théorie de l'assimilation chlorophyllienne | 371 |
| 363. Théorie de l'aldéhyde formique. — 364. Théorie de l'acide formique et de l'eau oxygénée. — 365. Mécanisme physique de la fonction chlorophyllienne. — 366. Hypothèse d'une transformation calorifique préalable. — 367. Le rôle de l'absorption sélective. — 368. Théorie de l'écran. — 369. Théorie du sensibilisateur. — 370. Action directe de la chlorophylle. — 371. Transformation de la qualité des rayons lumineux. — 372. La résonance lumineuse. — 373. La fonction chlorophyllienne et l'effet photoélectrique. — 374. L'origine de l'énergie dans la fonction chlorophyllienne. | 371 |
| Bibliographie | 386 |
| CHAPITRE XXIII. — ACTION CATALYTIQUE DE LA CHALEUR | 390 |
| 375. Accélération des réactions chimiques par la chaleur. — 376. Action de l'augmentation de l'énergie moléculaire. — 377. L'action de la chaleur et l'instabilité moléculaire. — 378. L'action catalytique des corps chauds. — 379. Chocs et frottements. | 390 |
| Bibliographie | 394 |
| CHAPITRE XXIV. — ACTION CATALYTIQUE DES RADIATIONS ÉMANANT DES CORPS RADIOACTIFS | 395 |
| 380. La catalyse et l'action chimique des rayons émanant des corps radioactifs. — 381. Action physiologique du rayonnement des corps radioactifs. | |

| | |
|--|-----|
| — 382. Transformations atomiques sous l'action du rayonnement radique. | |
| — 383. Corps radioactifs autres que le radium. | 395 |
| Bibliographie | 399 |
| CHAPITRE XXV. — LA CATALYSE CHIMIQUE EN MILIEU HÉTÉROGÈNE. | |
| 384. Action de contact des métaux. — 385. Les phénomènes d'occlusion gazeuse. — 386. Formation de l'hydrogène actif. — 387. Cas du nickel et du cobalt. — 388. Formation de l'oxygène actif. — 389. Décomposition de l'eau oxygénée. — 390. Expérience de la lampe sans flamme. — 391. Étendue de la surface de contact. — 392. Métaux colloïdaux. — 393. État physique de la surface. — 394. Catalyse par les oxydes. — 395. Rôle des parois du vase. Action catalytique du verre. — 396. Action des radiations très pénétrantes. | 400 |
| Bibliographie | 411 |
| CHAPITRE XXVI. — LA CATALYSE CHIMIQUE EN MILIEU HOMOGÈNE. | |
| 397. Catalyse en milieu homogène. — 398. Les ions H^+ et OH^- . — 399. L'intervention du saccharose. — 400. L'éthérification. — 401. Le cas de l'éther sulfurique ou éthyl-éthylrique. — 402. Autocatalyse | 412 |
| Bibliographie | 417 |
| CHAPITRE XXVII. — LOIS DE LA CATALYSE. | |
| 403. La vitesse de réaction. — 404. La loi des masses. — 405. Les réactions monomoléculaires. — 406. Les réactions bimoléculaires. — 407. La catalyse et la loi des masses. — 408. Concentration du catalyseur. — 409. Surface de contact. — 410. La diffusion et la loi de Nernst-Brunner. — 411. Chaleur et catalyse | 418 |
| Bibliographie | 424 |

QUATRIÈME PARTIE

LES ACTIONS DIASTASIQUES

| | |
|--|-----|
| CHAPITRE XXVIII. — LA NATURE CHIMIQUE DES DIASTASES. | |
| 412, 413. Recherches directes sur la nature chimique des diastases. — | |
| 414. Recherches indirectes sur la nature chimique des diastases. La labilité. | |
| — 415. La structure stéréochimique des diastases. — 416. Diastases, toxines, alcaloïdes. — 417. Les constantes chimiques minérales des diastases. Travaux de Gabriel Bertrand. — 418. Arthus et l'enzyme propriété. — 419. Les enzymes sont des catalyseurs colloïdaux | 425 |
| Bibliographie. | 434 |
| CHAPITRE XXIX. — L'ÉTAT COLLOÏDAL. CARACTÈRES GÉNÉRAUX. | |
| ADSORPTION | |
| 420. Caractères généraux des colloïdes. — 421. Insolubilité de la phase solide dans le solvant. — 422. Solutions colloïdales et solutions vraies. — 423. Solutions colloïdales et suspensions. — 424. Différentes espèces de colloïdes. — 425. Point de congélation | 435 |
| Phase liquide du colloïde | 439 |
| 426, 427. Nature chimique. — 428. Pureté du liquide intergranulaire. — | |
| 429. Viscosité du liquide intergranulaire. — 430. Tension superficielle du liquide intergranulaire. — 431. Conductibilité du liquide intergranulaire. | |

| | |
|---|------------|
| Phase solide du colloïde | 442 |
| 432, 433. Colloïdes résolubles. — 434. Colloïdes irrésolubles. — 435. Diffraction et polarisation de la lumière. — 436. Double réfraction mécanique. — 437. Phénomène de Kerr. — 438. Dichroïsme et biréfringence magnétique. — 439. Structure des colloïdes organiques. | 442 |
| Mélange du solvant et de la phase solide | 446 |
| 440. Méthodes de préparation des solutions colloïdales. Précipitation | 446 |
| Phénomènes d'imbibition. | 448 |
| 441, 442. Coefficient d'imbibition. — 443. Structure réticulaire de certains colloïdes. — 444. Processus de pénétration d'un liquide dans un solide . . | 448 |
| Adsorption. | 453 |
| 445. Imbibition et adsorption. — 446. Recherches de Gengou. — 447. Complexes colloïdaux. — 448. Lois de l'adsorption. — 449. Théorie de l'adsorption. Théorie chimique. — 450. Théories physiques | 453 |
| CHAPITRE XXX. — L'ÉTAT COLLOÏDAL (Suite). ÉLECTRISATION DE CONTACT. PHÉNOMÈNES DE COAGULATION | 461 |
| Transport électrique | 461 |
| 451. Transport électrique. — 452. Courants alternatifs. — 453. Osmose électrique. Théorie de Wiedemann. Théorie de Quincke. — 454. Force électromotrice de filtration. — 455. La double couche électrique et la micelle colloïdale. — 456. Expériences de Jean Perrin. — 457. Origine de la charge des micelles colloïdales. — 458. Rôle stabilisateur de la charge granulaire. — 459. Rôle des ions adsorbés dans la constitution de la double couche. — 460. Adsorption et électrisation de contact | 461 |
| Les phénomènes de coagulation. | 473 |
| 461. Coagulation et floculation. — 462. Facteurs de cohésion dans les colloïdes. — 463. Rôle de la charge électrique. — 464. Mouvement brownien. — 465. Viscosité. — 466. Stabilité des gels. — 467. Rétraction des caillots. — 468. Caractères comparatifs des sols et des gels. — 469. La régulation de la dissémination et de la coagulation chez les êtres vivants. — 470. La spécificité des coagulines et leur charge électrique. | 473 |
| Bibliographie | 482 |
| CHAPITRE XXXI. — LE MOUVEMENT BROWNIEN | 485 |
| Étude physique. | 485 |
| 471. Historique. — 472. Description. — 473. Durée. — 474. Irrégularité. — 475. Influence de la grosseur des grains. — 476. Influence de la viscosité du fluide. — 477. Influence de la température. — 478. Indépendance relative du mouvement brownien vis-à-vis des autres facteurs. — 479. Hypothèses sur la cause du mouvement brownien. — 480. Hypothèse moléculaire et théorie cinétique. — 481. Études mathématiques du mouvement brownien. — 482. Détermination de l'énergie moyenne d'un granule . . | 485 |
| Étude physiologique. | 490 |
| 483. Le mouvement brownien dans les cellules vivantes. — 484. Mouvement brownien dans les cellules salivaires. — 485. Le mouvement brownien, le mouvement moléculaire et le principe de Carnot. | 490 |
| Bibliographie | 503 |
| CHAPITRE XXXII. — LES LOIS D'ACTION DES DIASTASES. | 505 |
| 486. Lois générales des diastases. — 487. Première méthode de mesure. — Détermination de K. Deuxième méthode. Troisième méthode. — 488. L'in- | |

l'inversion du saccharose. — 489. Première méthode. Recherches de O. Sullivan et Thomson. — 490. Application de la deuxième méthode. — 491. Application de la troisième méthode. — 492. Formule empirique de Victor Henri. — 493. Formule empirique de Bodenstein. — 494. Deuxième formule empirique de Victor Henri. — 495. Action retardatrice des produits de la réaction. — 496. Mode d'action des produits de la réaction. — 497. Lois d'action des autres diastases hydrolysantes des substances ternaires. — 498. Loi d'action de la catalase. — 499-500. Lois d'action des diastases agissant sur des substances colloïdales. 505
 Bibliographie 523

CHAPITRE XXXIII. — LA VISCOSITÉ. 524
 501. Viscosité et fluidité. — 502. Historique. — 503. Définition de la viscosité. — 504. Détermination du coefficient de viscosité. Lois de Poiseuille. — 505. Corrections aux lois de Poiseuille. — 506. Les lois de Poiseuille sont applicables, quelle que soit la nature de la substance dont est composée le tube. — 507. Influence de la température. — 508. Influence de la pression. — 509. Viscosité des différents liquides. — 510. Viscosité des solutions. — 511. Viscosité des milieux hétérogènes. — 512. Viscosité du sang. — 513. Viscosité des gommés. — 514. Viscosité et conductibilité électrique. — 515. Viscosité et rigidité des liquides. — 516. Viscosité et vitesse de réaction. — 517. Rôle énergétique de la viscosité. 524
 Bibliographie 539

CHAPITRE XXXIV. — LES LOIS D'ACTION DES DIASTASES EN TENANT COMPTE DE LA VISCOSITÉ. 541
 518. Pourquoi la loi d'action de la catalase est-elle conforme à la loi des masses? — 519. Choix d'une substance destinée à augmenter la viscosité du milieu. — 520. Généralisation des résultats obtenus avec la glycérine. — 521. Les variations de la viscosité et la concentration du milieu. — 522. Discussion des résultats expérimentaux. — 523. Deuxième méthode de détermination de l'influence de la viscosité sur la marche des actions diastatiques. — 524. La viscosité et les actions catalytiques inorganiques. — 525. Conclusions. 541
 Bibliographie 550

CHAPITRE XXXV. — ACTIONS DES IONS H⁺ ET OH⁻ SUR LES DIASTASES. 551
 526. Les notions d'acidité et d'alcalinité. — 527. Les ions H⁺ et OH⁻. — 528. Relation entre la force d'un acide ou d'une base et son degré de dissociation. — 529. Degré de l'ionisation de l'eau pure. — 530, 531. Indicateurs colorés de l'alcalinité et de l'acidité. — 532. Acidité totale et acidité libre. — 533. Acidité ou alcalinité libre et catalyse. — 534. Mobilité des ions H⁺ et OH⁻. — 535. Les ions H⁺ et OH⁻ et les diastases. — 536. Diastases agissant en milieu acide. — 537. Lipases. — 538. Pepsine. — 539. Ferments autolytiques. — 540. Diastases dont le maximum d'action est en milieu neutre. — 541. Présure. — 542. Diastases agissant en milieu alcalin. — 543. Mécanisme de l'action des ions H⁺ et OH⁻. 551
 Bibliographie 568

CHAPITRE XXXVI. — ACTION DES AUTRES IONS SUR LES DIASTASES 571
 544. Du rôle des ions adsorbés dans les réactions diastatiques. — 545. Les cofermments. — 546. G. Bertrand et le manganèse. — 547. Dony Hénault et le couplage catalytique. — 548. Les succédanés du manganèse. — 549. Le calcium et les diastases coagulantes. Succédanés du calcium. — 550. Le calcium et les autres diastases. — 551. Inactivation par la dialyse. — 552. La zymase et son cofermment. Rôle de l'ion PO₄⁻. — 553. Cofermments

| | |
|---|-----|
| et sensibilisatrices. — 554. Les kinases. — 555. Action des sels neutres. — 556. La trypsine et les sels neutres. — 557. Rôle des substances organiques. — 558. Rôle des antiseptiques. — 559. Action antienzymatique du sérum. — 560. Antiferments des diastases coagulantes. — 561. Antiferments des diastases protéolytiques. — 562. Antiferments et antitoxines | 571 |
| Bibliographie | 594 |
| CHAPITRE XXXVII. — DU RÔLE DES SUBSTANCES MINÉRALES CONSTITUANT LES ÊTRES VIVANTS. | 600 |
| 563. Alimentation minérale des végétaux. — 564. Théorie de Liebig. — 565. Cultures sur sable. — 566. Cultures dans l'eau. — 567. Importance pratique de l'alimentation minérale des végétaux. — 568. Végétaux inférieurs. Moisissures. Travaux de Raulin. — 569. L'alimentation minérale dans le règne animal. — 570. Travaux de Loeb. — 571. Travaux de Gaube. — 572. Travaux de Quinton. — 573. Mode d'action des aliments minéraux. — 574. Métaux alcalins. — 575. Métaux alcalino-terreux. — 576. Fer. Manganèse. — 577. Phosphore. Arsenic. — 578. Soufre. — 579. Chlore et halogènes. — 580. Éléments minéraux secondaires. — 581. Couplage des éléments minéraux. Optimum de concentration. — 582. Résumé. | 600 |
| Bibliographie | 616 |
| CHAPITRE XXXVIII. — ACTION DE LA TEMPÉRATURE SUR LES DIASTASES. | 619 |
| 583. Complexité de l'action thermique. — 584. Action favorisante de la chaleur. Point de vue chimique. — 585. Action de la chaleur sur la substance transformable. — 586. Point de vue physique. — 587. Action destructive de la chaleur sur la diastase. — 588. Mode d'action de la température sur les diastases. — 589. Importance de l'état colloïdal. — 590. Phénomènes de digestion brusque. — 591. Optimum de température | 619 |
| Bibliographie | 630 |
| CHAPITRE XXXIX. — LA SÉCRÉTION DES DIASTASES | 632 |
| Sécrétion des diastases par les organismes unicellulaires | 632 |
| 592. Bactéries. — 593. Sécrétion des diastases par les levures. — 594. Les vacuoles et les grains métachromatiques. — 595. Sécrétion des diastases par les animaux monocellulaires | 632 |
| Sécrétion des diastases par les organismes pluricellulaires | 638 |
| 596. Végétaux inférieurs. — 597. Végétaux supérieurs. — 598. Sécrétion des diastases chez les animaux pluricellulaires. — 599. Leucocytes et ferments autolytiques. — 600. Les proferments. — 601. Objections à la théorie des proenzymes. — 602. Activation du suc pancréatique. — 603. Les kinases. — 604. Déterminisme de la sécrétion. — 605. Rôle des aliments. — 606. Rôle du système nerveux. — 607. Rôle des hormones. — 608. La sécrétion des diastases et les colloïdes organiques. | 638 |
| Bibliographie | 655 |
| CHAPITRE XL. — LA RÉVERSIBILITÉ DES DIASTASES. | 658 |
| La notion de réversibilité dans les actions catalytiques. | 658 |
| 609. Équilibre chimique. — 610. Nature de l'équilibre chimique. — 611. Fréquence des états d'équilibre. — 612. La notion de réversibilité. — 613. Catalyseurs et réversibilité. — 614. Application de ces données aux diastases. | 658 |
| La réversibilité des diastases | 664 |
| 615. I. Réversibilité de la maltase. — 616. Critique des expériences de Croft Hill. — 617. II. Sucrase. — 618. III. Lactase. — 619. IV. Emulsine. — 620. V. Amylase. — 621. VI. Lipases et étherses. — 622. VII. Ferments protéolytiques. — 623. Diastases synthétiques | 664 |
| Bibliographie | 678 |

| | |
|---|-----|
| CHAPITRE XLI. — LA SPÉCIFICITÉ DES DIASTASES. | 681 |
| 624. La notion de spécifité des enzymes. Premières difficultés. — 625. Méthode comparative. — 626. Méthode séparative. — 627. Méthode des vitesses de réaction. — 628. Étroitesse de la spécificité diastasique. — 629. Travaux de Fischer. — 630. Existence d'une méthylglucosidase. — 631. Les séries α et β de Fischer et la spécificité des diastases. — 632. Fischer est-il le protagoniste de la spécificité diastasique? — 633. La stéréo-isomérie. Travaux de Bierry. — 634. Genres, espèces, variétés de diastases. — 635. Réaction contre la spécificité des diastases. — 636. La spécificité et les coenzymes. L'hémolyse. — 637. La spécificité d'origine électrique | 681 |
| Bibliographie | 701 |
| CONCLUSIONS. | 703 |

ÉLECTRONIQUE ET BIOLOGIE

INTRODUCTION

Sur les confins de la biologie et de la chimie, l'étude des diastases constitue un territoire contesté, dont l'importance a été mise en relief par Claude Bernard, dans des termes auxquels nous ne trouvons aujourd'hui rien à modifier.

« Les phénomènes dont l'organisme est le théâtre, écrit le grand physiologiste français ¹, sont des phénomènes chimiques soumis aux mêmes lois que ceux qui se réalisent en dehors de la vie, mais exécutés par des agents spéciaux. Ces agents sont des ferments solubles : ils président à toutes les oxydations et hydratations de l'organisme. Leur rôle dans les manifestations de la vie sont d'une importance capitale; ils constituent ce qu'il y a de particulier dans les procédés de la nature vivante, puisque le fond des phénomènes est le même que dans la nature inorganique. *Ce n'est pas trop s'avancer que de dire qu'ils contiennent en définitive le secret de la vie.* »

Les progrès de la bactériologie ont, depuis, précisé la vérité de cette proposition et déterminé plus exactement la difficulté d'établir une frontière définie entre les phénomènes physico-chimiques et les phénomènes vitaux. Dans ces régions, où la morphologie elle-même se trouve en défaut, la faculté de reproduction semble être la seule propriété qui différencie encore la matière animée de la matière inanimée; car toutes les autres manifestations vitales peuvent être expérimentalement produites par la mise en œuvre de

¹ *Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux*, t. I, p. 160, 1878-1879.

substances amorphes, dont il est difficile de dire avec certitude si elles sont vivantes ou mortes. En dilacérant les cellules de levure, Buchner a pu établir en effet que l'on peut en extraire un suc, privé d'éléments cellulaires et capable de produire la fermentation alcoolique, que Pasteur considérait comme liée indissolublement à la vie de la levure.

L'histoire des toxines, et spécialement des endotoxines, a illustré d'une manière frappante cette indépendance des propriétés pathogènes des micro-organismes vis-à-vis de leurs fonctions vitales; et les travaux de Roux et Yersin sur la toxine diphtérique, bientôt suivis des recherches de Vaillard et Vincent sur la toxine tétanique, ont certainement troublé profondément ceux qui, suivant la première notion de l'infection, attribuaient le rôle principal à la concurrence vitale des micro-organismes. L'infection se rapprochait ainsi de l'intoxication, c'est-à-dire l'action vitale de l'action chimique.

Mais l'évolution qui suivit ces découvertes dépassa certainement le but. Du moment où des phénomènes, longtemps considérés comme des manifestations de ces forces mystérieuses, exprimées par le mot « vie », pouvaient être provoqués par des substances amorphes, incapables de se reproduire, et auxquelles l'épithète de vivantes n'était conférée que par une singulière extension de sens, on crut que le problème devenait simple et que la chimie en donnerait facilement la solution. Et ce fut l'envahissement de la biologie par une nuée de travaux, ayant pour but la détermination chimique de ces substances dont, en dernière analyse, la vie semblait être fonction. E. Duclaux, auquel sa méthode impeccable permettait d'être sévère, a jugé en quelques mots éinglants le résultat de ces efforts. « C'est ainsi, dit-il¹, que la liste s'augmente tous les ans de quelques rangs, occupés par des corps mal définis, par des êtres impersonnels dénués de substance, qui ont des noms sans être des choses, et qui répandent autour d'eux un vague parfum de métaphysique. Il est temps de réagir contre ces subtilités et cette incohérence. »

Mais cet avertissement ne fut pas écouté, surtout à l'étranger, et à mesure que les analyses chimiques devenaient plus imprécises et plus contradictoires, le dogme de la nature chimique des diastases devenait de plus en plus intransigeant et se cristallisait définitivement dans la fameuse comparaison de la clef et de la serrure, due à Fischer. D'après le grand chimiste allemand, et plus encore d'après ses disciples, on pouvait affirmer non seulement que les ferments solubles agissent en vertu de leur composition chimique, mais encore

1. *Ann. de l'Institut. Pasteur*, 1892, t. VI, p. 233.

qu'il est possible de déduire la structure de leur molécule de la nature des corps sur lesquels ils exercent leur action. Nous verrons plus loin que non seulement ces affirmations dépassent la portée des faits sur lesquelles elles s'appuient, mais que ces faits eux-mêmes ne semblent pas conformes à la vérité objective.

J'avoue qu'après avoir momentanément partagé l'enthousiasme qui entraînait les biologistes vers ces déterminations chimiques, auxquelles ils demandaient une précision sur les origines des phénomènes vitaux, je fus vite découragé par l'insuffisance manifeste des résultats. L'impossibilité dans laquelle l'expérimentateur se trouve, d'affirmer que le corps sur lequel il opère, est bien la diastase cherchée et cette diastase seule, enlève toute valeur à des analyses, dont les résultats dépendent bien plus de la méthode d'isolement que du liquide biologique mis en œuvre. Aussi dans un livre sur l'immunité, écrit il y a plus de vingt ans, je formulais ces réserves de la manière suivante¹ :

« Et d'abord, avant de chercher à déterminer ce qu'une substance contient de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, il semble qu'il faudrait établir qu'elle est analysable et en un mot démontrer que les enzymes sont des corps chimiquement définissables.

Il nous semble que rien n'est moins certain. Les propriétés des diastases tendent beaucoup plus à les rapprocher des agents physiques, tels que la chaleur et l'électricité, que des composés chimiques dont l'action est déterminée par la constitution moléculaire. En effet les diastases ne se détruisent pas en agissant; elles ne se combinent pas elles-mêmes aux corps sur lesquels elles réagissent; les réactions qu'elles provoquent, la chaleur et l'électricité sont le plus souvent capables de les produire, etc...

Qu'il nous suffise de dire que rien ne démontre la fausseté de cette manière de voir. Les diastases peuvent parfaitement être des forces et non des corps : des mouvements et non des agrégats moléculaires. Comme telles, elles ont besoin d'un substratum qui est le plus souvent albuminoïde, mais qui peut être constitué par un autre corps, et n'est pour elles, par exemple, que ce que le fer est au magnétisme. »

Je crois que, dans ces lignes, on peut trouver, formulée pour la première fois et opposée à la notion de l'enzyme substance, le concept de l'enzyme propriété, auquel M. Arthus devait quelques années plus tard consacrer sa thèse de doctorat.

Mais ces données, analogies plutôt que preuves, étaient bien

1. *Immunité dans les maladies infectieuses*, Ruff, 1894, p. 25.

insuffisantes alors, pour asseoir solidement une théorie physique des diastases, et les travaux de Fischer, rénovant la théorie chimique, s'opposèrent au développement normal de cette nouvelle conception de la nature des ferments solubles.

Les merveilleuses conquêtes des sciences physico-chimiques pendant ces vingt dernières années, m'ont engagé à reprendre la question ; un nouvel examen m'a amené à rejeter d'une manière définitive la notion exclusivement chimique de Fischer et à rechercher si les nouvelles précisions, acquises spécialement sur la nature de l'électricité, ne sont pas susceptibles de donner un corps à l'hypothèse physique. De là est venue la première idée de ce livre.

Dans l'évolution actuelle de la chimie, les recherches sur la catalyse ont apporté des faits nouveaux qu'il semble nécessaire de signaler dès maintenant. D'une part l'école d'Ostwald, dont l'enseignement de Victor Henri a répandu les idées en France, par l'étude de la vitesse des réactions a apporté une plus grande précision dans l'étude de ce groupe de réactions chimiques auquel, de toute évidence, appartiennent les actions diastasiques. D'autre part, les recherches de Bredig sur les métaux colloïdaux, dont il caractérisa heureusement l'action en les nommant ferments inorganiques, ont fait connaître des faits de la plus haute importance. Il en ressort, en effet, une analogie complète d'action entre les diastases et certains corps inorganiques insolubles, dont la formule chimique, parfois réduite à celle d'un corps simple, ne peut en rien fournir l'explication des modifications qu'ils provoquent dans les molécules ambiantes, auxquelles aucun rapport chimique ne semble les lier.

L'analogie ne s'arrêtait du reste pas là. Non seulement les diastases agissent comme des catalyseurs ; mais encore leur nature colloïdale, mise hors de conteste par de nombreux travaux, au premier rang desquels il faut placer ceux de Victor Henri et de M^{lle} Philoche, les identifie presque complètement avec les ferments inorganiques de Bredig.

Nous étions donc ramenés au mécanisme des actions de contact ou de surface, dont Berthelot, dès 1860, signalait l'importance, tout en leur attribuant une origine probablement électrique. Les beaux travaux de Lippmann sur les phénomènes électro-capillaires permettaient de donner une base objective à cette hypothèse, et les recherches de Jean Perrin sur les rapports entre l'état colloïdal et l'électricité de contact, étaient une puissante invite à diriger les esprits de ce côté.

A côté de cette physique nouvelle, on voyait apparaître une chimie capillaire, étudiant spécialement la singularité des actions

chimiques qui se passent dans cette zone de contact et que van Bemmelen, puis Freundlich ont bien étudiées sous le nom de phénomènes d'adsorption. Corrélativement les travaux de Bordet et de ses élèves montraient que cette direction semblait féconde pour l'étude biologique des toxines et des hémolysines.

Entre temps, Gabriel Bertrand établissait par des recherches fondamentales, que l'action de certaines diastases est indubitablement liée à la présence d'ions métalliques qui semblent en constituer la partie vraiment active; et depuis, cette idée s'est trouvée non seulement vérifiée, mais étendue à la majorité des ferments solubles.

Pendant que cette évolution s'accomplissait, les voiles qui dissimulaient la nature intime de l'électricité semblaient se dissiper. La connaissance des rayons cathodiques avait suscité d'intéressantes recherches sur sa structure atomique. Les recherches de H. Becquerel et de M. et M^{me} Curie sur la radioactivité, venaient bouleverser à la fois les bases de la physique et de la chimie. L'étude des rayons β , rapprochée de celle des rayons cathodiques, tendait à établir que l'électricité possède, comme la matière, une structure discontinue et qu'il est possible d'étudier un atome d'électricité négative caractérisé objectivement par sa masse et sa charge électrique. Les travaux de J.-J. Thomson sur la conductibilité à travers les gaz, vinrent préciser heureusement ces données.

Tous ces faits épars peuvent-ils, par leur groupement, constituer un corps de doctrine, susceptible d'éclairer le mécanisme intime des diastases et des autres phénomènes vitaux? C'est ce que nous chercherons à esquisser dans cet ouvrage.

Toutefois, il nous a paru nécessaire de chercher à mettre préalablement au point, pour les biologistes, les dernières acquisitions scientifiques auxquelles nous étions obligés de nous référer. Cette partie de notre travail a été rendue particulièrement laborieuse par l'absence de tout travail d'ensemble sur les phénomènes électroniques, absence qui oblige à rechercher et à grouper les faits épars dans les recueils spéciaux, le plus souvent étrangers.

Nous adressant principalement aux biologistes que préoccupent surtout la matérialité des faits acquis, nous avons été amené à donner à cette étude une forme forcément un peu différente de celle que l'on rencontre dans les traités ou les articles, spécialement destinés aux physiciens.

Pour ne pas dépasser les limites que nous nous étions imposées, nous avons écourté de parti pris la description des dispositifs expérimentaux et l'analyse mathématique. Les lecteurs auxquels ce livre s'adresse, ne sont certainement pas disposés à reprendre soit les

expériences, soit les calculs. Ils doivent donc faire confiance aux physiciens et aux mathématiciens.

Dans cet esprit, nous nous sommes attachés aux seuls résultats concrets, et renvoyons le lecteur curieux de plus de détails aux ouvrages consultés. Aussi avons-nous donné aux indications bibliographiques un développement considérable; car nous avons tenu à épargner aux biologistes qui désireraient faire de ces questions passionnantes une étude plus approfondie, le travail fastidieux de recherches que nous a imposé l'absence de livre élémentaire contenant des indications d'origine suffisantes¹.

Division. — Ce livre comprendra donc une première partie presque exclusivement physico-chimique où nous traiterons, au point de vue concret, de la structure de l'électricité et de la matière, ainsi que des conditions de libération et d'action des électrons.

Dans une seconde partie, nous chercherons à établir les solutions que la théorie électronique apporte à certains problèmes d'énergétique, communs au monde inorganique et au monde vivant, et parmi lesquels la production de lumière et d'électricité sont les plus importants.

La troisième partie sera consacrée à l'énergie chimique, considérée dans les actions catalytiques, dont nous avons cherché à élargir le cadre. La fonction chlorophyllienne nous a semblé de nature à être étudiée comme suite au chapitre qui traite de l'action catalytique de la lumière.

Enfin, dans la quatrième partie, nous espérons démontrer qu'en tenant compte, d'une part de la nature colloïdale des ferments solubles, d'autre part des particularités du milieu dans lequel ils exercent leur action, on ne peut relever aucune différence entre l'action des diastases et celle des autres catalyseurs. La jonction semble donc définitivement établie entre les phénomènes physico-chimiques et les phénomènes vitaux.

1. L'ouvrage de Guilleminot, *les Nouveaux horizons de la science*, paru pendant l'impression de ce livre, est un bon exposé élémentaire des questions physiques nouvelles, mais ne contient pas de références bibliographiques.

PREMIÈRE PARTIE

NOTIONS D'ÉLECTRONIQUE

CHAPITRE I

L'ÉLECTRICITÉ NÉGATIVE

1. *La théorie électronique et les anciennes théories de l'électricité.* — Jusqu'en ces dernières années, les recherches sur la nature intime de l'électricité étaient restées purement spéculatives et deux théories générales ont dominé tour à tour la science.

La plus ancienne, la seule jusqu'à la fin de la première moitié du XIX^e siècle, considérait l'électricité et le magnétisme comme constitués par des fluides impondérables, agissant instantanément à distance en provoquant des actions d'attraction et de répulsion à travers l'éther. On admit d'abord l'existence de deux électricités et de deux magnétismes distincts. Plus tard, il fut reconnu que les phénomènes magnétiques pouvaient être expliqués par l'existence de courants électriques moléculaires et les fluides impondérables furent réduits à deux, l'électricité positive et l'électricité négative. Cette notion simple imposa une nomenclature comprise de tous, qui a survécu dans le langage scientifique à la théorie qui lui avait donné naissance.

Toutefois cette dualité des électricités admise par Dufay, Symmer, fut vivement combattue par Franklin qui admit l'existence d'un fluide unique dont l'excès ou le défaut déterminerait la charge positive ou négative des corps. L'action à distance apparaissait donc comme liée à la tendance à la neutralisation, c'est-à-dire au retour à l'état homogène.

Les recherches de Faraday, Maxwell, les découvertes de Hertz ont

complètement ruiné la théorie des fluides impondérables. Pour ces auteurs, l'action à distance n'existe pas; le support de l'électricité est l'éther lui-même, et les manifestations électromagnétiques ne sont autres que des vibrations ou des déformations de l'éther.

L'explication électromagnétique de la lumière, la découverte des ondes hertziennes prévues par la théorie de Maxwell, ont déterminé peu à peu tous les savants de la deuxième moitié du dernier siècle à se rallier à cette conception un peu métaphysique de l'électricité. Mais, victorieuse dans le domaine spéculatif, l'hypothèse des déformations de l'éther se heurte à des objections sérieuses, lorsqu'on se trouve en présence de quantités d'électricité déterminées, telles que celles transportées par les ions électrolytiques, les ions gazeux, etc. L'étude des rayons cathodiques, montrant l'existence de charges électriques libres, met en évidence l'exclusivisme trop étroit de la théorie de Faraday-Maxwell.

La théorie électronique participe des deux théories précédentes qu'elle concrète et concilie.

En premier lieu, elle objective la théorie des fluides en fixant la structure de l'électricité négative. Celle-ci est composée d'atomes d'électricité ou électrons, dont l'existence à l'état libre est directement observable. D'autre part, autour de ces corpuscules, l'éther subit une déformation qui correspond au champ électrique auquel vient s'adjoindre le champ magnétique, lorsque l'atome d'électricité se déplace.

La querelle de la dualité ou de l'unité des électricités reparaît sous une forme nouvelle. L'électricité positive est-elle également constituée par des atomes isolables, jouissant de propriétés symétriques de celles des électrons négatifs, ou doit-elle être considérée comme une propriété de la matière ayant perdu des électrons négatifs? La question n'est pas tranchée, mais nous verrons dans le chapitre II les raisons qui nous semblent militer en faveur de la deuxième hypothèse.

On peut donc résumer les rapports de la théorie électronique avec les deux théories anciennes en disant que l'électron, atome d'électricité, doué de masse, se substitue à la notion des fluides impondérables, et que son état de repos ou de mouvement modifie l'éther ambiant et y produit les déformations qui forment la base de la théorie de Faraday-Maxwell.

Les arguments sur lesquels repose la théorie des électrons sont si solides qu'il semble actuellement impossible de ne pas admettre la réalité de l'électron, atome d'électricité négative, dont l'existence est aussi prouvée que celle de l'atome de matière. Aussi, un des savants qui ont le plus contribué à établir la conception moderne de l'élec-

tricité, J.-J. Thomson, a-t-il pu écrire dès 1904, que le *fluide électrique nous est actuellement mieux connu que d'autres fluides, tels que l'air et l'eau.*

L'étude des rayons cathodiques et des rayons β du radium forme la base objective de la théorie électronique. Nous allons donc examiner les faits, acquis sur ce sujet, principalement pendant ces vingt dernières années et nous verrons qu'ils conduisent nécessairement à considérer l'électron non comme une abstraction, mais comme une réalité concrète.

RAYONS CATHODIQUES

2. *Phénomènes électriques dans les gaz raréfiés.* — Les premières études sur les électrons négatifs libres se rapportent aux phénomènes qui accompagnent la décharge électrique à travers un gaz raréfié. On connaît en effet les différentes modifications, bien étudiées par Crookes, qui se produisent dans la luminosité produite par cette décharge à l'intérieur d'une ampoule close, suivant le degré plus ou moins grand de raréfaction du gaz.

C'est d'abord, à une pression d'environ un centimètre de mercure, une lueur rouge violacée qui entoure l'anode (lumière positive) et est séparée par un espace obscur (espace obscur de Faraday) d'une légère auréole lumineuse entourant la cathode (lumière négative). Puis, à mesure que la pression diminue, la couche lumineuse qui entoure l'anode, augmente de largeur, en même temps que la lumière négative s'étend à toute la cathode. Lorsque la raréfaction atteint le millimètre de mercure, la lueur cathodique se sépare de la cathode qui reste néanmoins entourée d'une couche lumineuse peu épaisse, séparée du reste de la lumière négative par un espace obscur dit espace de Hittorf. Pour une pression d'un dixième de millimètre, la lueur cathodique s'étend et les deux couches qui la composent deviennent moins nettes. Enfin, si le vide atteint le millième de millimètre, toute luminosité tant positive que négative disparaît; mais les parois de l'ampoule deviennent phosphorescentes principalement en face de la cathode. Il semble alors que des rayons invisibles partent de cette dernière et viennent frapper le verre en l'échauffant et en provoquant la fluorescence. Ce sont là les rayons cathodiques découverts par Plücker en 1859, bien étudiés quelques années plus tard (1868) par Hittorf, élève de Plücker.

Voici quelles sont les propriétés principales des éléments de cette radiation.

3. *Direction des rayons cathodiques.* — En premier lieu les rayons cathodiques sont émis normalement par la surface de la cathode et se propagent en ligne droite. Ils sont, en effet, parallèles s'ils sont émis par une cathode plane, et peuvent être concentrés sur un point s'ils émanent d'une cathode concave. Si l'on intercepte une partie du rayonnement à l'aide d'un écran placé à l'intérieur de l'ampoule, l'ombre de cet écran apparaît très nettement sur le verre, qui ne présente aucune fluorescence dans la partie protégée contre ce que l'on a appelé le bombardement cathodique.

Fait important, la position de l'anode n'a aucune influence sur la direction des rayons cathodiques.

4. *Effets mécaniques.* — Hittorf avait montré que si l'écran placé sur le trajet des rayons cathodiques est mobile, il se déplace en s'éloignant de la cathode.

Crookes, puis Puluz, ont donné la description de divers appareils destinés à illustrer ce phénomène. Le plus caractéristique est le moulin électrique. Il se compose d'une petite roue à ailettes de mica, traversée par un axe roulant sur des rails de verre et disposée normalement à la direction des rayons cathodiques. Dès que le courant passe, le moulinet se met à tourner rapidement comme si chaque ailette était repoussée par la cathode. Si l'on inverse le courant, le moulinet tourne en sens inverse.

J.-J. Thomson a montré que le mouvement du moulinet est dû principalement à l'échauffement inégal des deux faces des palettes. Si, en effet, comme l'a fait Starke, « on élimine tout effet radiométrique, l'effet mécanique observé est extrêmement faible ». Il ne disparaît pas néanmoins complètement.

5. *Effets calorifiques.* — Si l'on concentre en un point les rayons cathodiques en donnant à la cathode une forme concave, on peut provoquer l'échauffement d'un obstacle placé en ce point. La transformation de l'énergie en chaleur peut être suffisante pour fondre le platine (Crookes) ou même transformer en graphite la surface d'un diamant (Moissan), ce qui nécessite une température d'environ 3 600°.

Wiedemann et Ebert, Wiedemann, Envers ont mesuré la chaleur ainsi développée et ont conclu de leurs calculs, que les rayons cathodiques transportent une quantité relativement considérable d'énergie.

6. *Effets lumineux.* — Comme nous le verrons plus loin avec plus de détails, les corps susceptibles de fluorescence ou de phos-

phorescence sont vivement excités par les rayons cathodiques, invisibles par eux-mêmes.

C'est à la phosphorescence du verre, au point opposé à la cathode, qu'est due leur découverte. On comprend ainsi la nécessité d'une raréfaction gazeuse poussée très loin; car lorsque la pression est supérieure au millième de millimètre, l'énergie des rayons est partiellement absorbée par leur choc avec les molécules du gaz résiduel.

Si ce gaz est de l'oxygène, on peut, comme l'a montré M. Villard, en utiliser la phosphorescence propre, signalée par E. Becquerel, et suivre ainsi le trajet des rayons cathodiques à l'intérieur même de l'ampoule.

7. *Effets chimiques.* — Nous étudierons à propos de la catalyse électrique, les diverses modifications chimiques observées par Goldstein, Wiedemann et Schmidt, Elster et Geitel, Villard, Bose, etc., sous l'influence du rayonnement cathodique.

8. *Émission de rayons X.* — Les effets mécaniques, calorifiques, lumineux ou chimiques ne constituent pas les seuls résultats de la transformation de l'énergie véhiculée par les rayons cathodiques. Leur arrêt brusque par un écran, donne naissance en arrière de ce dernier à un rayonnement particulier, signalé par Röntgen. Les rayons X, suivant le nom qui leur a été donné, constituent une forme particulièrement intéressante de l'énergie électromagnétique, que nous étudierons plus complètement à propos des ébranlements de l'éther.

9. *Nature des rayons cathodiques. Émission ou ondulation.* — Les premiers auteurs qui observèrent les rayons cathodiques, Plücker, Hittorf, Goldstein, les considérèrent comme des vibrations de l'éther, analogues à celles qui constituent la lumière. Et de fait, l'énergie lumineuse est susceptible de produire les phénomènes énumérés ci-dessus.

Néanmoins Varley, puis Crookes formulèrent une hypothèse, suivant laquelle les rayons cathodiques seraient formés de molécules électrisées projetées par la cathode avec une grande vitesse. A l'appui de leur opinion, ils invoquaient la déviation du faisceau cathodique sous l'influence d'un champ magnétique, phénomène difficilement explicable par l'hypothèse des ondulations. Toutefois, comme ils attribuaient aux particules électrisées des dimensions moléculaires, il semblait impossible d'expliquer par la théorie de

l'émission, comment les rayons cathodiques pouvaient, comme l'avait établi Hertz, traverser de minces feuilles métalliques.

Pour trancher la question d'une manière définitive, il fallait démontrer qu'il y avait réellement transport d'électricité par les rayons cathodiques, et c'est à J. Perrin que revient l'honneur d'avoir fait triompher la théorie de l'émission en démontrant, par une expérience cruciale, que les rayons cathodiques convoient de l'électricité négative.

10. *Charge négative des rayons cathodiques.* — Voici en quoi cette expérience consiste. J. Perrin enferma dans une ampoule de Crookes un appareil métallique formé de deux cylindres. Le cylindre interne forme cylindre de Faraday et est relié aux feuilles d'or d'un électroscope. Le cylindre extérieur communique avec le sol et la cage de l'électroscope protège le cylindre de Faraday contre toute influence électrique extérieure.

Ce cylindre protecteur qui forme anode, est percé d'un petit orifice situé juste en face de la cathode. Lorsque le courant passe, un faisceau de rayons cathodiques passe donc à travers cet orifice et pénètre dans le cylindre de Faraday. Aussitôt, l'électroscope indique que ce dernier prend une charge négative.

J. Perrin a montré en outre que l'appareil se charge négativement, même si l'orifice du cylindre externe est complètement obturé par une très mince feuille métallique. D'autre part, si l'on dévie le faisceau cathodique à l'aide d'un champ magnétique, de manière à ce qu'il ne pénètre plus par l'orifice, on voit que le cylindre interne ne prend plus aucune charge électrique. Cette dernière constatation a été vérifiée par J.-J. Thomson à l'aide d'un dispositif inverse. Dans l'appareil de cet auteur, c'est seulement lorsque le faisceau cathodique est dévié qu'il pénètre dans le cylindre intérieur. Les résultats ont été identiques à ceux de Jean Perrin. Le cylindre de Faraday ne se charge que lorsqu'il reçoit le faisceau cathodique. Les rayons qui le composent, transportent donc de l'électricité négative.

11. *Déviation des rayons cathodiques sous l'influence d'un champ magnétique ou électrique.* — L'expérience précédente démontre d'une manière incontestable que les rayons cathodiques sont composés de corpuscules électrisés. L'influence répulsive du pôle négatif d'un aimant ou d'une cathode, et attractif du pôle positif ou d'une anode, devient donc un phénomène facilement explicable.

Hittorf avait, dès 1869, établi expérimentalement la déviation subie par le faisceau cathodique dans un champ magnétique. Si, en effet, on place un tube de Crookes entre les branches d'un aimant, on observe immédiatement un déplacement de la plage fluorescente, qui est située en face de la cathode et indique le lieu où les rayons cathodiques viennent frapper le verre.

Divers dispositifs dus à Crookes, Precht, J.-J. Thomson ont permis de mesurer avec une grande précision cette déviation qui s'effectue suivant la circonférence de rayon r , et de déterminer le rapport entre la charge e et la masse m des corpuscules, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

De même Goldstein, Crookes, J. Perrin, Quirino Majorana, J.-J. Thomson, ont établi que le faisceau cathodique subit l'action du champ électrique et se dirige vers le pôle positif, en décrivant une parabole qui est fonction de la charge, de la masse et de la différence de potentiel donnant naissance au champ électrique.

De nombreuses controverses ont été engagées entre Goldstein, Crookes, Wiedemann et Ebert, Bernstein, au sujet de l'action réciproque des rayons cathodiques les uns sur les autres. A la suite d'ingénieuses expériences, Villard a établi que, si cette action existe, ce qui est probable, elle est trop faible pour être mesurée.

12. *Détermination du rapport $\frac{e}{m}$ de la charge à la masse des corpuscules cathodiques.* — Les propriétés des rayons cathodiques que nous venons d'énumérer, ne peuvent s'expliquer, ainsi que nous l'avons vu, que si l'on considère ces rayons comme constitués par des particules transportant une charge électrique et se déplaçant avec une vitesse déterminée. Les efforts des observateurs se sont donc portés sur la détermination numérique de cette vitesse, de cette charge et de l'inertie propre, c'est-à-dire de la masse des corpuscules, ce qui permettrait d'acquérir sur leur nature une notion concrète.

A l'aide de méthodes bien différentes, dont les résultats concordent, on peut dire qu'ils y sont partiellement parvenus. Les expériences ont en effet permis de déterminer avec un degré de certitude suffisant la vitesse v des corpuscules; toutefois en ce qui concerne la charge e et la masse m , elles n'ont pu réussir à fixer leur valeur absolue, mais seulement leur valeur relative, c'est-à-dire le rapport $\frac{e}{m}$, dont la valeur est la notion la plus concrète que nous ayons acquise jusqu'ici sur l'objectivité des particules, constituant l'électricité négative.

Voici les différentes méthodes qui ont fourni, en les combinant deux à deux, les éléments expérimentaux des calculs de v et de $\frac{e}{m}$.

1° La plus simple, employée par Kaufmann et par Simon consiste à faire intervenir la chute de potentiel à la cathode et à étudier sa transformation en force vive. Si l'on désigne par ψ cette chute de potentiel, on voit que le travail électrique effectué est égal à ψe et sa transformation en force vive donne l'équation

$$\psi e = 1/2 mv^2 \quad \text{d'où} \quad \frac{e}{m} = \frac{v^2}{2\psi} \quad \text{et} \quad v = \sqrt{\frac{e}{m} 2\psi}$$

2° On peut aussi utiliser avec J.-J. Thomson la déviation des rayons cathodiques par un champ magnétique. L'intensité H du champ étant connue et le rayon de courbure r du faisceau dévié pouvant être mesuré avec une grande précision, on a

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{rH}$$

3° Les données résultant de la déviation par un champ électrique sont un peu plus compliquées; car le faisceau dévié ne décrit plus une circonférence comme dans le cas précédent, mais bien une parabole. Le problème est le même que celui d'un projectile qui au sortir d'un fusil décrit une trajectoire parabolique sous l'influence d'une action constante, la pesanteur. On a alors

$$\frac{e}{m} = \frac{2y}{Fx^2} v^2 \quad \text{et} \quad v = \sqrt{\frac{2y}{Fx^2} \times \frac{m}{e}}$$

F étant l'intensité du champ électrique, y et x les coordonnées d'un point de la trajectoire.

4° On peut également calculer $\frac{e}{m}$ et v si l'on connaît la chaleur dégagée W par un faisceau cathodique et leur charge électrique totale correspondante Q . Ces deux valeurs peuvent être directement mesurées, la première à l'aide d'un bolomètre, la seconde grâce à un dispositif analogue à celui de l'expérience de J. Perrin pour la détermination de la charge négative des rayons cathodiques. On a alors en désignant par N le nombre inconnu d'électrons d'une part $W = N \left(\frac{mv^2}{2} \right)$, d'autre part $Q = Ne$;

d'où

$$\frac{e}{m} = \frac{Q}{2W} v^2.$$

A cette méthode on peut reprocher de supposer que la totalité de l'énergie des rayons est transformée en chaleur. Or. une partie importante est irradiée sous forme de rayons X.

Ces diverses méthodes donnent chacune une équation à deux

inconnues $\frac{e}{m}$ et v . On peut donc en les associant deux à deux arriver à la détermination de ces deux valeurs. Les valeurs de $\frac{e}{m}$ qu'elles ont donné entre les mains de Kaufmann, Simon, Seitz, varient autour $1,77 \times 10^7$. J.-J. Thomson avait trouvé antérieurement $1,4 \times 10^7$. Par la troisième méthode, on a obtenu des valeurs en général un peu moindres, mais qui restent toujours du même ordre et oscillent entre $0,69$ et $1,4 \times 10^7$.

Le point capital est que ce rapport reste absolument constant, quel que soit le voltage employé dans l'expérience, la nature du gaz de l'ampoule, la nature de la cathode, etc. La multiplicité des expériences a mis maintenant ce fait hors de toute contestation. Ce rapport $\frac{e}{m}$ voisin de $1,80 \times 10^7$, exactement $1,77$ suivant Classen, constitue donc d'une manière absolue la caractéristique des véhicules de l'électricité négative. C'est à peine si, d'après Starke et Hupka, il varie légèrement lorsque la vitesse des rayons cathodiques devient très grande et voisine de la moitié de la vitesse de la lumière, ce qui correspond à une différence de potentiel d'environ 100 000 volts. Nous reviendrons plus loin sur les raisons de cette variation de masse à propos de la nature de l'inertie des rayons β du radium.

Objectivement, les électrons ou unités d'électricité négative libre sont donc des corpuscules dont le rapport entre la masse et la charge électrique est constante; d'où l'on peut déduire avec une extrême probabilité que cette charge et cette masse sont elles-mêmes constantes. L'atome d'électricité ne se trouverait ainsi guère moins bien défini que n'importe quel atome chimique. Disons immédiatement que, si l'on suppose la charge e égale à la charge de l'ion électrolytique, ou du moins de même ordre qu'elle, on voit que la masse de l'électron est de 1 000 à 2 000 fois plus petite que celle de l'atome d'hydrogène, qui constitue lui-même la plus petite quantité de matière connue.

13. *Vitesse des rayons cathodiques.* — Les équations précédentes permettent de déterminer la vitesse dont sont animés les électrons. Weichert a également employé une méthode directe basée sur l'oscillation du faisceau cathodique sous l'influence d'une décharge alternative de haute fréquence. En étudiant cette oscillation dans différentes parties du tube au moyen de deux bobines en dérivation dont l'une est mobile, on peut déterminer des points où les projectiles cathodiques passent un quart ou trois quarts de période après avoir traversé la première bobine. La distance qui sépare les

deux bobines correspond au chemin parcouru par un électron négatif pendant une demi-période du champ alternatif, durée qui peut se calculer aisément. Cette méthode élégante est toutefois un peu moins précise que les précédentes, et si l'on remplace v par sa valeur dans les équations données par les déviations ou la chute de potentiel, on trouve une valeur de $\frac{e}{m}$ un peu inférieure à celle indiquée par Kaufmann et Simon.

Quelle que soit du reste la méthode expérimentale employée, les résultats établissent qu'à l'inverse de $\frac{e}{m}$, la vitesse varie considérablement avec le voltage, et est proportionnelle à la racine carrée du potentiel de décharge.

Les chiffres moyens obtenus par Kaufmann, Simon, Weichert étaient de 40 000 à 50 000 kilomètres à la seconde, soit environ le $\frac{1}{6}$ de la vitesse de la lumière. Mais cette vitesse peut descendre à 20 000 kilomètres ou s'élever pour des voltages très élevés (Starke, Hupka) à 150 000 kilomètres, soit la moitié de la vitesse lumineuse.

L'énorme vitesse des rayons cathodiques rend compte de leur puissance mécanique et calorifique. Le calcul montre qu'une masse de 1 milligramme, se déplaçant avec la vitesse de la lumière, serait animée d'une force vive de 450 millions de kilogrammètres. Un milligramme de matière mise en action sous forme de rayons cathodiques représenterait donc une force vive oscillant entre 45 et 250 millions de kilogrammètres. La quantité de matière en jeu peut donc être très faible et en disproportion apparente avec l'effet produit.

Hétérogénéité du faisceau cathodique. — Ces déterminations ne sont, du reste, que des moyennes; car, ainsi qu'il résulte des recherches de Birkeland, les faisceaux cathodiques ne sont pas homogènes et, par suite de la différence de leur déviation, peuvent être décomposés en un véritable spectre, soit par un champ magnétique, soit par un champ électrique. (Deslandres). Comme la charge et la masse de l'électron ne varient pas, la diversité des courbes est due uniquement à des différences de vitesse.

Villard a pu établir que ces accélérations diverses sont liées à la discontinuité dans la décharge de la bobine d'induction, décharge qui se compose d'une série de décharges distinctes et inégales. Strutt a montré de son côté que, si l'on substitue à la bobine d'induction une forte machine électrique ou une batterie d'accumulateurs, le faisceau cathodique est homogène et non décomposable par un champ magnétique.

14. *Pénétration des rayons cathodiques. Rayons de Lénard.*

— Le petit volume des électrons et la vitesse dont ils sont animés expliquent leur puissance de pénétration, qui leur permet de traverser des corps solides sans être absorbés. Hertz avait montré qu'une très mince couche de métal, déposée chimiquement sur un morceau de verre d'urane, n'empêche pas celui-ci de devenir fluorescent sous l'influence des rayons cathodiques. Il est vrai que la découverte ultérieure des rayons X permettait de donner une autre explication de ce phénomène.

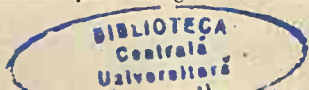
Lénard, en 1894, remarqua qu'une lamie mince de métal, d'aluminium principalement, est facilement traversée par les rayons cathodiques. Il eut donc l'idée d'étudier les électrons libres en dehors de l'ampoule dans laquelle ils prennent naissance.

Pour cela, il se servit d'un tube de Crookes dont la partie opposée à la cathode était fermée par une plaque métallique présentant en son centre une fente rectangulaire. Cette fente était obturée par une feuille d'aluminium, imperméable à l'air, mais transparente pour les rayons cathodiques. Lénard put constater que les rayons issus de cette fente rendent conducteur l'air ambiant et l'ozonisent, qu'ils impressionnent les plaques photographiques et qu'ils provoquent la condensation de la vapeur d'eau.

Les rayons de Lénard ne sont donc autre chose que des électrons libres, extériorisés hors de l'ampoule productrice.

15. *Absorption des rayons cathodiques.* — L'étude de la propagation des rayons de Lénard permit à cet auteur de constater que les rayons issus de la fente d'aluminium sont capables de traverser un tube où le vide parfait a été fait et où, par cela même, la production des rayons cathodiques serait impossible. La marche des électrons est, au contraire, progressivement gênée par la présence d'un gaz, quelle qu'en soit la nature, et cette gêne est proportionnelle à la densité et à la pression du gaz. L'éther se comporte donc comme un milieu transparent qui serait rendu trouble par la plus petite quantité de matière. D'après la théorie cinétique des gaz, ce trouble est dû à l'incoordination des molécules gazeuses, qui se meuvent et s'entrechoquent en tous sens. Ces chocs épuisent partiellement la force vive des électrons qui viennent heurter la molécule et la brisent (v. chap. VII) et ils sont d'autant plus fréquents que le nombre des molécules est plus grand, c'est-à-dire que la pression est plus forte.

Cet épuisement de la force vive des rayons cathodiques correspond à ce que l'on a appelé improprement l'absorption des rayons catho-



diques. Le heurt des électrons cathodiques contre un obstacle amène évidemment une modification dans leur marche.

Dans un premier cas, les électrons, ou du moins quelques-uns d'entre eux, rebondissent à la surface de l'obstacle. Il en résulte une sorte de réflexion ou plutôt une diffusion des particules cathodiques, signalée pour la première fois par Goldstein. Cette diffusion a lieu en tous sens; mais d'après Swinton, elle est maxima dans la direction de la réflexion régulière. Le choc ralentit toutefois la vitesse. Gehuke qui a mesuré cette dernière a trouvé que, si l'on dévie ces rayons réfléchis à l'aide d'un champ magnétique, ils forment un spectre continu, présentant un maximum qui correspond à la vitesse des rayons incidents et un minimum beaucoup plus faible.

Dans un second cas, le projectile cathodique pénètre dans l'obstacle. Sa force vive s'épuise alors en phénomènes lumineux, thermiques ou même mécaniques. Gouy a en effet attribué à la pénétration des rayons cathodiques, l'apparence dépolie que prend le verre des ampoules après chauffage. La fixation de l'électron dans la substance de l'obstacle peut également donner lieu à des phénomènes chimiques, que nous étudierons plus loin.

Si l'électron est animé d'une grande vitesse et que l'écran soit mince, les rayons cathodiques le traversent et le faisceau émergent est sensiblement le prolongement du faisceau incident (des Coudres); mais il en diffère par sa vitesse qui subit une notable diminution, ainsi que l'ont montré Leithauser et Whiddington. L'épaisseur de l'écran que le projectile cathodique peut traverser est, bien entendu, variable suivant la nature de l'obstacle. Pour l'air à la pression atmosphérique, Lénard a vu que quelques centimètres suffisent pour que les phénomènes, indiquant la présence des corpuscules, ne soient plus perçus. D'une manière générale, ainsi que l'a établi Lénard par de nombreuses mesures, le coefficient d'absorption d'un corps est proportionnel à la densité. Cette loi se vérifie, à peu de chose près, depuis l'hydrogène jusqu'à l'or. Néanmoins, avec quelques corrections se rapportant au poids atomique ou au poids moléculaire, on peut, d'après Butavand, rendre la coïncidence encore plus satisfaisante.

D'autre part, ce coefficient est inversement proportionnel à la quatrième puissance de la vitesse. Le pouvoir pénétrant des rayons doit donc croître très rapidement avec cette dernière, ainsi que l'a vérifié l'expérience.

16. *Origine et formation des rayons cathodiques.* — Puisque, comme nous espérons l'avoir établi, les rayons cathodiques sont constitués par des corpuscules d'électricité négative libre, nous

devons, pour en connaître complètement l'histoire, savoir d'où viennent ces charges négatives et quel est le mécanisme de leur libération. L'étude de ces phénomènes a été spécialement bien faite par Villard et par Dunoyer.

Le processus semble être le suivant. Sous l'influence directe ou indirecte de la différence de potentiel, les molécules du gaz résiduel sont plus ou moins dissociées, et un afflux de matière chargée positivement, provenant des régions comprises à l'intérieur de l'espace obscur, vient se heurter contre la cathode, ainsi que le montre l'échauffement de cette dernière. Soit que cette matière entraîne des électrons libres, soit que ces derniers ne soient libérés qu'au voisinage de la cathode, les corpuscules chargés négativement subissent en ce point une puissante répulsion électrostatique, qui les projette violemment dans une direction normale au plan de la cathode. Quant au reste de l'afflux cathodique, il continue sa marche et on le retrouve en arrière de la cathode, où il forme les rayons positifs que nous étudierons dans le chapitre suivant.

Les corpuscules négatifs proviennent donc des molécules gazeuses et l'expérience montre qu'ils sont toujours semblables à eux-mêmes quel que soit le gaz dont on ait rempli l'ampoule.

L'origine gazeuse des rayons cathodiques n'est, du reste, probablement pas la seule. D'après Dunoyer, l'afflux cathodique n'aurait pas seulement pour résultat d'apporter au voisinage de l'anode les molécules gazeuses, mais il produirait en outre une élévation de température plus ou moins considérable de la cathode elle-même. Par suite de cet échauffement, les électrons libres, se trouvant dans la substance dont est formée la cathode, sortiraient de cette dernière et seraient projetés en même temps que les électrons provenant des gaz dissociés. L'origine gazeuse serait dominante aux pressions relativement fortes et l'origine cathodique deviendrait de plus en plus prépondérante, à mesure que la raréfaction augmente, pour devenir presque exclusive aux très faibles pressions.

Cette origine solide d'un certain nombre de corpuscules cathodiques rend compte d'un phénomène encore assez mal expliqué connu sous le nom d'évaporation électrique (Crookes) et qui est constitué par l'arrachement et le dépôt sur les parois de l'ampoule, de particules métalliques appartenant à la cathode. Ces particules ne sont pas déviées par un champ magnétique, fait qui doit être attribué à la grandeur de leur masse matérielle : Houllevigue, en effet, leur attribue un diamètre d'environ 100 μ . Il semble probable qu'elles sont détachées de la cathode par la violence du départ des électrons arrachés du métal.

17. *Résumé.* — Si nous résumons les notions objectives que nous avons acquises sur les rayons cathodiques, nous voyons que ce rayonnement est formé de corpuscules extrêmement petits, transportant de l'électricité négative : que le rapport $\frac{e}{m}$ de leur charge à leur masse est égal à $1,86 \times 10^7$, c'est-à-dire 1 830 fois plus petit que dans l'atome d'hydrogène. Ces corpuscules constituent donc les atomes d'électricité négative et sont désignés sous le nom d'électrons négatifs ou plus simplement d'électrons. Ils ont une existence propre et leur identité, quelle que soit leur origine, montre que l'on peut les considérer comme un composant universel de la matière.

RAYONS β DES CORPS RADIOACTIFS

Nous consacrons, un peu plus loin, un court chapitre aux phénomènes radioactifs; mais nous devons ici anticiper sur cette étude, et nous occuper de la partie du rayonnement Becquerel — émanant des substances radioactives et constitué par des corpuscules, en tout semblables aux rayons cathodiques — connue sous le nom de rayons β .

18. *Nature de la charge des rayons β .* — La nature négative de la charge des rayons β du radium a été mise hors de doute par des expériences de Pierre et Marie Curie, à l'aide d'un dispositif inspiré de celui qu'avait utilisé Jean Perrin pour la démonstration de la nature de la charge convoyée par les rayons cathodiques. Le problème est compliqué, en ce qui concerne les rayons β , par la très forte ionisation de l'air dans toute la région qui entoure un fragment de substance radioactive. La difficulté fut tournée en noyant le conducteur dans un diélectrique solide (ébonite, paraffine), qui l'isole de la même manière que le vide du tube de Crookes dans l'appareil de Jean Perrin.

Les rayons β du radium étant, comme nous le verrons plus loin, assez pénétrants pour traverser une mince couche de verre, leur départ a pour effet de charger d'une manière positive un sel radifère enfermé dans une ampoule scellée. Si l'on vient à faire un trait sur le verre de l'ampoule, la charge peut être assez forte pour déterminer une perforation du verre au point où son épaisseur a été diminuée par la lime. P. Curie, puis Dorn ont pu constater accidentellement ce phénomène et ressentir dans les doigts la secousse provoquée par la décharge.

À l'aide d'un ingénieux appareil, Strutt a pu mettre en évidence

la nature positive de la charge du contenu de l'ampoule, et réaliser, par la déviation progressive d'une feuille d'or, venant en fin de course se décharger au contact d'un bouton saillant dans l'ampoule et relié au sol, une sorte de mouvement perpétuel, n'ayant d'autre limite dans le temps que la destruction extrêmement lente de la substance radioactive.

19. *Action d'un champ magnétique ou électrique sur les rayons β .* — Détermination du rapport $\frac{e}{m}$. — II. Becquerel et

Dorn ont observé, presque en même temps, la déviation des rayons β sous l'action d'un champ électrique ou magnétique. La différence de vitesse dont sont animés les rayons β , rend cette déviation plus ou moins grande et a permis à II. Becquerel d'obtenir une sorte de spectre des rayons β d'inégales vitesses en disposant une plaque photographique parallèlement à la direction d'un faisceau de rayons β , placés dans un champ électrique ou magnétique puissant. La déviation dans un champ magnétique peut être assez accentuée pour que les rayons β les moins rapides semblent décrire une circonférence complète.

La mesure de la déviation due au champ magnétique permet d'obtenir le produit $\frac{mv}{e}$ et l'étude de l'action du champ électrique aboutit à la détermination du produit $\frac{mv^2}{e}$. La comparaison des deux méthodes permet donc de connaître d'une part la vitesse v et d'autre part le rapport $\frac{e}{m}$ de la charge électrique à la masse.

En première approximation, les recherches d'II. Becquerel l'amènent à donner à $\frac{e}{m}$ une valeur de 10^7 et à v une moyenne de $1,6 \times 10^{10}$ C.G.S., soit 160 000 kilomètres à la seconde ou plus de la moitié de la vitesse de la lumière.

Ces chiffres concordent parfaitement avec ceux que nous avons vu exprimer les mêmes valeurs en ce qui concerne les rayons cathodiques. Ils permettent donc d'affirmer l'identité de nature entre ceux-ci et les rayons β .

20. *Recherches de Kaufmann.* — Kaufmann reprit les expériences de II. Becquerel et de Dorn et au lieu de rechercher la valeur moyenne du rapport $\frac{e}{m}$ entre la charge et la masse des rayons β , il s'attacha à mesurer ce rapport pour chaque vitesse déterminée.

Ses recherches, faites avec une admirable précision, le conduisirent à un résultat inattendu; car il constata que le rapport $\frac{e}{m}$, loin d'être constant, diminue sensiblement à mesure que la vitesse des corpuscules augmente. Pour une vitesse de 283 000 kilomètres à la seconde, la valeur de $\frac{e}{m}$ tombe environ au tiers de celle qui résulte des dernières déterminations se rapportant aux rayons cathodiques. Voici, au surplus, un tableau des résultats de Kaufmann, dans lequel v représente la vitesse des particules en kilomètres et ρ le rapport entre cette vitesse et celle de la lumière.

| v | ρ | $\frac{e}{m}$ |
|---------|--------|---------------|
| 282 000 | 0,94 | 0,63 10^7 |
| 273 000 | 0,91 | 0,77 |
| 259 000 | 0,86 | 0,975 |
| 248 000 | 0,83 | 1,17 |
| 236 000 | 0,79 | 1,31 |
| 216 000 | 0,72 | 1,49 |
| 177 000 | 0,59 | 1,68 |

Nous avons vu que la dernière détermination de Classen fixe à $1,77 \times 10^7$ la valeur de $\frac{e}{m}$ pour des rayons cathodiques animés d'une vitesse de 18 000 kilomètres à la seconde. Starke et Hupka ont pu constater une diminution du rapport $\frac{e}{m}$ pour des rayons cathodiques de grande vitesse (150 000 kilomètres à la seconde). Il ne semble donc pas exister de discontinuité de vitesse ou de valeur du rapport $\frac{e}{m}$ entre les rayons β et les rayons cathodiques, ce qui confirme leur nature identique.

D'autre part, les recherches de Paschen semblent avoir établi que, parmi les rayons β , certains sont animés d'une vitesse supérieure à celle des rayons étudiés par Kaufmann et se rapprochant encore davantage de la vitesse de la lumière.

21. *Nature de la masse des rayons β et des rayons cathodiques.* — La variation du rapport $\frac{e}{m}$ suivant la vitesse des particules qui constituent les rayons cathodiques et les rayons β , a donné lieu aux conceptions les plus hardies, comme nous le verrons à propos du problème de la charge électrique en mouvement. En effet, si l'on admet pour e une valeur constante, ce qui semble

peu contestable, on est obligé de supposer que la masse des particules augmente avec leur vitesse. Or des considérations théoriques ont montré qu'il doit en être ainsi pour la masse électromagnétique que l'existence d'une charge électrique ajoutée à la masse réelle d'un corps (v. chap. ix). On en déduit donc que la plus grande partie, sinon la totalité de la masse des particules composant les rayons cathodiques et les rayons β , n'est autre chose qu'une masse apparente due à l'inertie électromagnétique.

22. *Pénétration des rayons β .* — Nous avons vu, à propos des rayons cathodiques, quel est l'ordre de grandeur de la force vive d'une particule animée d'un mouvement aussi rapide. Puisque cette force vive varie comme le carré de la vitesse, on comprend que, malgré l'exiguité de leur masse, les rayons β puissent convoyer une quantité d'énergie relativement considérable et nous verrons à propos de la radioactivité, de la phosphorescence et de la catalyse, que les rayons β peuvent donner lieu, par transformation de cette énergie, à des phénomènes thermiques, lumineux ou chimiques plus marqués encore que ceux que provoquent les rayons cathodiques. Leur arrêt brusque produit également des pulsations de l'éther semblables aux rayons X et que nous étudierons plus loin sous le nom de rayons γ .

La très grande vitesse dont sont animés les rayons β les rend également plus pénétrants. Nous avons vu, en effet, que les rayons cathodiques ne traversent que de très minces plaques d'aluminium (10 μ) et sont absorbés par quelques millimètres d'air. Les rayons β traversent, au contraire, beaucoup plus facilement la matière, et dans l'air à la pression atmosphérique, ils ont pu être observés par P. Curie à plus de 1 m. 50 de leur source.

23. *Absorption des rayons β .* — Cette grande force de pénétration des rayons β a permis d'étudier plus facilement les conditions de leur absorption par la matière. On a pu ainsi reconnaître (Rutherford, Schmidt, Debièrne, Godlewski, etc.) que, à la condition d'opérer sur un faisceau de rayons homogènes, c'est-à-dire animés tous d'une même vitesse, l'absorption suit une loi exponentielle, c'est-à-dire croît en progression géométrique, lorsque l'épaisseur de la matière formant écran croît en progression arithmétique.

La force de pénétration des rayons β est d'autant plus considérable que leur vitesse est plus grande. Ce fait, mis en évidence par H. Becquerel, puis par Lénard, s'explique facilement si l'on considère les rayons β comme des projectiles animés d'une vitesse initiale

énorme. Wilson, Von Baeyer ont étudié les lois de la diminution de cette vitesse par le passage à travers la matière.

La nature de l'écran joue également un rôle important et il résulte des recherches de Rutherford, Crowther, Seitz, Schmidt, Borodowsky, que le coefficient d'absorption d'un atome est proportionnel au poids atomique et celui d'une molécule est égal à la somme des coefficients d'absorption des atomes qui la composent.

L'absorption des rayons β est liée à leur diffusion; mais l'étude de ce dernier phénomène est rendue plus difficile par la production de rayons secondaires. Le choc des rayons β contre les molécules de l'écran qui les arrête a en effet pour résultat la mise en liberté d'électrons, lesquels se dispersent dans toutes les directions avec une vitesse variable, mais qui ne peut dépasser celle des rayons incidents. H. Becquerel, Eve, Mac Clelland, Allen, Starke, etc... ont étudié d'une manière spéciale les conditions de production et de propagation de ces rayons secondaires.

24. Rayons δ . — L'étude des rayons cathodiques et celle des rayons β ont été facilitées par la grandeur relative de la force vive dont ils sont animés et dont nous pouvons percevoir les manifestations par transformation d'énergie. Mais cette force vive, étant proportionnelle au carré de la vitesse, diminue rapidement avec cette dernière. Aussi lorsqu'elle tombe des ordres de grandeur 10^9 et 10^{10} , c'est-à-dire de 10 000 et 100 000 kilomètres par seconde, à l'ordre de grandeur de 10^8 c'est-à-dire à 1 000 kilomètres par seconde, les particules ne possèdent plus une force vive suffisante pour provoquer des phénomènes d'une constatation facile, tels par exemple que l'ionisation gazeuse. On donne quelquefois le nom de rayons δ à ces électrons négatifs de faible vitesse, dont l'étude est forcément très difficile et par cela même, peu avancée.

J.-J. Thomson en a étudié l'émission par le polonium, le radium, l'uranium; miss Slater par l'émanation du thorium. Duane a constaté que le dépôt actif du radium en produit de grandes quantités. Ewers en a calculé le rapport $\frac{e}{m}$ et les résultats obtenus ont affirmé l'identité des rayons δ avec les rayons β .

Le mécanisme de la libération des rayons δ a fait plus récemment l'objet des recherches de Campbell, Hauser, Kleeman.

BIBLIOGRAPHIE

- CROOKES. *Philosoph. Trans.* Partie I, 1879, p. 135. — Part. II, 1879, p. 641. — Part. II, 1889, p. 648.
- FARADAY. *Experimental researches*, 1838.
- PLUCKER. *Poggend. Ann.*, 1839, t. 107, p. 77; 1862, t. 116, p. 45.
- HITTORF. *Poggend. Ann.*, 1869, t. 136, p. 8.
- PULICZ. *Radiant Electrode Matter. Physical Society Reprint of Memoires*, p. 275.
- J.-J. THOMSON. *Passage de l'électricité à travers les gaz. Traduction française*, Paris, Gauthiers-Villars, 1912. Chap. xix. — *Proceed. of the Cambridge Philos. Soc.*, 1879, t. 9, p. 243. — *Journ. Physique*, 1898, série III, t. 7, p. 39. — *Philos. Magaz.*, 1897, série V, t. 45, p. 293.
- STARKE. *Ann. der Physik.*, 1900, t. 3, p. 401.
- MOISSAN. *C. R. Acad. sciences*, 1897, t. 124, p. 633.
- WIEDEMANN et EBERT. *Sitzungsber. d. phys. med. Soc. Erlangen*, décembre 1891. — *Wied. Ann.*, 1892, t. 46, p. 158.
- WIEDEMANN. *Wied. Ann.*, 1898, t. 66, p. 61.
- EWERS. *Wied. Ann.*, 1899, t. 69, p. 167.
- VILLARD. *Les rayons cathodiques, Scientia*, Paris, Gauthier-Villars, 1908, p. 20. — *Journ. Phys.*, 1899, série III, t. 8, p. 140.
- E. BECQUEREL. *La lumière*, t. 1.
- GOLDSTEIN. *Sitzungsber. der Akad. der Wissens. zu Berlin*, 1894, p. 937; 1896, p. 1017. — *Wied. Annal.*, 1895, t. 55, p. 371 et 1897, t. 60, p. 491. — *Berlin. Monats.*, 1876, p. 284. — *Eine neue Form elektrischer Abstossung*, Berlin, Springer, 1880.
- WIEDEMANN et SCHMIDT. *Wied. Ann.*, 1895, t. 54, p. 262; 1898, t. 64, p. 78.
- ELSTER et GEITEL. *Wied. Ann.*, 1896, t. 59, p. 487.
- RÖNTGEN. *Sitzungsber. der Wurtzb. phys. med. Gesell.*, déc. 1895, traduit in *Journ. Physique*, 1896, série III, t. 5, p. 106.
- VARLEY. *Proceed. roy. soc.*, 1871, t. 19, p. 236.
- HERTZ. *Wied. Ann.*, 1892, t. 45, p. 28.
- J. PERRIN. *C. R. Acad. sciences*, 1895, t. 121, p. 1130. *Ann. de chimie et de physique*, 1909, série VIII, t. 18, p. 5.
- PRECHT. *Wied. Ann.*, 1897, t. 61, p. 330.
- QUIRINO MAJORANA. *Acad. dei Lincei*, 1897, t. 6, p. 183.
- BERNSTEIN. *Wied. Ann.*, 1897, t. 62, p. 45.
- KAUFMANN. *Wied. Ann.*, 1897, t. 61, p. 544, t. 62, p. 506; 1898, t. 65, p. 431.
- SIMON. *Wied. Ann.*, 1899, t. 69, p. 589.
- SEITZ. *Ann. d. Physik.*, 1902, t. 8, p. 233.
- CLASSEN. *Phys. Zeitschrift*, 1908, t. 9, p. 762.
- STARKE. *Deutsch. Phys. Gesells.*, 1903.
- HUPKA. *Deutsch. Phys. Gesells.*, 1909, t. 11, p. 249.
- WEICHERT. *Wied. Annal.*, 1899, t. 69, p. 739.
- BIRKELAND. *C. R. Acad. sciences*, 1897, t. 123, p. 492 et 1898, t. 126, p. 228.
- DESLANDRES. *C. R. Acad. sciences*, 1897, t. 124, p. 945 et 1247, t. 125, p. 373; 1898, t. 126, p. 1210.
- STRUTT. *Phil. Magazine*, 1899, série V, t. 48, p. 478.
- LÉNARD. *Annalen d. Physik.*, 1894, t. 51, p. 225.
- WINTON. *Proceed. Roy. Soc., London*, 1899, t. 65, p. 377.
- GEHRCKE. *Drudes Annal.*, 1902, t. 8, p. 81.
- GOUY. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 775.
- DES COUDRES. *Physik. Zeitschrift*, 1902, t. 4, p. 140.
- LEITHAUSER. *Sitzunberg. Acad. Wiss., Berlin*, 1902. — *Ann. d. Physik.*, 1904, t. 15, p. 283.
- WHIDDINGTON. *Proc. Cambr. philos. soc.*, 1912, t. 16, p. 321.
- BUTAVAND. *Ann. chim. et physique*, 1911, t. 24, p. 421.
- DUNOYER. *Radium*, 1910, t. 7, p. 300. — *Cong. intern. Radiologie*, Bruxelles, sept. 1910.
- HOULLEVIGUE. *C. R. Acad. sciences*, 1911, p. 1240-1846. — *Rev. gen. des sciences*, 1913, t. 24, p. 1.
- PIERRE et MARIE CURIE. *C. R. Acad. sciences*, 1900.
- MARIE CURIE. Thèse de doctorat, Paris, 1903.
- DORN. *Physik. Zeitschrift*, 1903.
- STRUTT. *Philosoph. Mag.*, 1903.

- H. BECQUEREL. *C. R. Acad. sciences*, 1903, t. 130, p. 819; 1901, *passim*.
 KAUFMANN. *Ann. d. Physik.*, 1906.
 PASCHEN. *Ann. d. Physik.*, 1904.
 RUTHERFORD. *Radioactivity*, 1903.
 W. SCHMIDT. *Phys. Zeitschrift*, 1907, 24 oct., t. 8, p. 361; 1909, t. 10, p. 929; 1910, t. 11, p. 262. — *Cong. intern. Radiologie*, Bruxelles, 1910.
 GODLEWSKI. *Philosoph. Mag.*, 1905, série VI, t. 10, p. 375.
 WILSON. *Proc. roy. soc.*, 1910, t. 84, p. 150. — *Proced. Cambr. philos. soc.* 1911.
 VON BAEYER. *Phys. Zeitschrift*, 1912, t. 13, p. 485.
 CROWTHER. *Philos. Mag.*, 1906. — *Radium*, 1906, t. 3, p. 353.
 SEITZ. *Phys. Zeitschrift*, 1904, t. 5, p. 395.
 BORODOWSKY. *Phil. Magaz.*, 1910, t. 19, p. 605.
 EVE. *Phil. Magaz.*, 1904, t. 8, p. 669, 1908.
 MAC CLELLAND. *Phil. Magaz.*, 1905.
 ALLEN. *Phys. Rev.*, 1906, trad. in *Radium*, 1906, t. 3, p. 292.
 STARKE. *Radium*, 1908, t. 5, p. 35.
 MISS SLATER. *Phil. Magaz.*, 1905.
 DUANE, cité par M^{me} CURIE. *Traité de radioactivité*, t. II, p. 213.
 EWEERS. *Phys. Zeit.*, 1906, t. 7, p. 148.
 CAMPBELL. *Phil. mag*, 1911, t. 22, p. 276. — *Phil. mag.*, 1912, t. 23, p. 46.
 HAUSER. *Phys. Zeitschrift*, 1912, t. 13, p. 936.
 KLEEMAN. *Phil. mag.*, 1912, t. 24, p. 198.

CHAPITRE II

L'ÉLECTRICITÉ POSITIVE

Nous étudierons l'électricité positive, comme nous l'avons fait de l'électricité négative, dans la décharge électrique à travers les gaz raréfiés et dans le rayonnement qui émane des substances radioactives.

Après avoir examiné les faits acquis par l'expérience, nous chercherons ensuite quels arguments on en peut tirer au profit de telle ou telle hypothèse sur la structure de l'électricité positive; car la nature de cette dernière paraît moins objectivement établie que celle de l'électricité négative.

25. *Rayons positifs dans les gaz raréfiés.* — Nous avons vu, à propos des rayons cathodiques, que la cathode reçoit de l'anode un afflux, auquel on attribue un rôle prépondérant dans la production, des phénomènes, dont l'ampoule de Crookes est le siège. Si l'on admet que cet afflux est formé de molécules gazeuses dissociées, dont les électrons négatifs, repoussés par la cathode, forment les rayons cathodiques, on comprend que c'est en arrière de la cathode qu'il faut rechercher les rayons positifs. C'est ce qu'a fait Goldstein en se servant d'une cathode perforée. Les rayons positifs lancés vers la cathode, en traversent les orifices et, pénétrant en arrière de la cathode, viennent marquer d'une tache lumineuse jaune l'endroit où ils frappent le verre.

La dénomination de ces rayons présente une abondante synonymie : on les désigne en effet sous le nom de rayons de Goldstein, rayons canaux (Kanalstrahlen), rayons de J.-J. Thomson, rayons anodiques, rayons positifs.

Il semble que ce dernier vocable soit le plus explicite.

26. *Rapport $\frac{e}{m}$ des rayons positifs.* — En effet, il a été possible à Wien, puis à Ewers, d'établir directement la charge positive de ces rayons à l'aide d'un dispositif analogue à celui qu'a employé Jean Perrin pour les rayons cathodiques. D'autre part, on a pu déterminer exactement le rapport $\frac{e}{m}$ de leur charge à leur masse par suite de la déviation qu'ils présentent sous l'influence d'un champ magnétique ou électrique, déviation dont le sens correspond à la nature positive des particules qui les composent.

Les mesures effectuées par Wien, J.-J. Thomson, Strasser donnent des résultats très différents de ceux obtenus avec les électrons négatifs. Alors que la valeur de $\frac{e}{m}$ chez ces derniers est constamment égale, comme nous l'avons vu, à $1,77 \times 10^7$, elle présente pour les rayons positifs une valeur très variable, mais dont la valeur maxima est de 10^4 . Cette valeur change, du reste, suivant la nature du gaz contenu dans l'ampoule, et est d'autant plus faible que l'atome de ce dernier est plus volumineux. Dans l'hypothèse de la scission de la molécule en un petit nombre de parties dont les unes ont une charge négative et les autres une charge positive, il est évident que les deux charges de sens inverse doivent être au moins du même ordre de grandeur. Si donc la valeur de e dans les deux rayons ne varie que dans des limites étroites, la masse des corpuscules positifs est beaucoup plus grande que celle des électrons négatifs. La limite supérieure 10^4 évoquerait, si l'on considère e comme identique, l'idée d'une masse environ 2000 fois supérieure à celle des rayons cathodiques ou β et égale à celle de l'atome d'hydrogène, qui serait ainsi le plus petit véhicule connu d'électricité positive.

Pour l'oxygène, l'azote, l'hélium, les résultats sont également assez concordants, et les masses de la majorité des rayons positifs qui prennent naissance dans ces gaz, lorsque la pression n'est pas très faible, sont à la masse des ions hydrogènes dans le même rapport que les poids atomiques. Ces mesures viennent donc confirmer l'hypothèse que le raisonnement suggérait. Les corpuscules qui transportent l'électricité positive semblent être des restes de molécule ayant perdu des électrons négatifs, ces derniers étant repoussés par la cathode et formant les rayons négatifs ou cathodiques.

27. *Vitesse des rayons positifs.* — Cette augmentation considérable de la masse ne va pas sans une diminution corrélative de la vitesse des corpuscules. Aussi, la rapidité de translation des rayons

positifs déterminée en même temps que le rapport $\frac{e}{m}$ est comprise entre 2000 kilomètres (J.-J. Thomson) et 3600 kilomètres (Wien) à la seconde.

28. *Hétérogénéité du faisceau positif. Travaux de J.-J. Thomson.* — Telle est la conception classique des rayons positifs. On ne peut nier toutefois qu'elle ne soit un peu schématique; car les phénomènes présentés par les rayons canaux sont loin d'être aussi simples.

En effet, le faisceau qu'ils forment est franchement hétérogène et la déviation produite par le champ magnétique ou électrique est très inégale. Elle peut même se produire en sens opposé et Wien a signalé la présence, en arrière de la cathode, de corpuscules présentant le même rapport $\frac{e}{m}$ que l'atome d'hydrogène, mais dont la charge serait négative. Ce fait a été ensuite confirmé par J.-J. Thomson.

Ce dernier auteur a, depuis 1908, consacré la plus grande partie de sa féconde activité à l'étude des rayons positifs et a pu, dans le faisceau de Goldstein, distinguer, en dehors des corpuscules à charge négative de Wien, trois ordres de rayons :

1° Des rayons non déviés dont on ne peut directement mesurer ni la vitesse ni le rapport $\frac{e}{m}$:

2° Des rayons secondaires engendrés par les rayons précédents, soit par leur propre dédoublement, soit par la dissociation des molécules qu'ils frappent. Ce sont les rayons habituellement étudiés : ils possèdent une vitesse constante, indépendante de la différence de potentiel et sensiblement égale à 2000 kilomètres à la seconde, 2×10^8 C.G.S. La valeur maxima du rapport $\frac{e}{m}$ atteint 10^6 , ce qui attribue aux plus petits d'entre eux la masse de l'atome d'hydrogène. Des recherches plus récentes de Hammer, il semble résulter que la vitesse de ces rayons atteint $2,51 \times 10^8$ C.G.S. et varie légèrement avec la différence de potentiel.

J.-J. Thomson insiste sur la présence constante de semblables corpuscules positifs, quel que soit le gaz qui remplisse le tube. Toutefois, lorsque ce gaz n'est pas de l'hydrogène, ils n'apparaissent que lorsque le vide est poussé assez loin. On peut en même temps constater l'existence du spectre de l'hydrogène.

D'accord avec les idées de Blanc et les mesures de Wellisch, J.-J. Thomson a une tendance à conclure qu'il s'agit là d'unités

d'électricité positive dont la masse est donc beaucoup plus considérable que celle des électrons négatifs, et égale à celle de l'atome d'hydrogène. La même valeur de $\frac{e}{m} = 10^8$ a été trouvée par J.-J. Thomson pour l'hélium, l'argon, l'oxygène, l'air, l'acide sulfureux, l'iodure de méthyle, le tétrachlorure de carbone, le tétrachlorure d'uranium, etc. Strasser est arrivé aux mêmes résultats.

Il semble que ce fait, lié à l'existence constante du spectre de l'hydrogène dans les rayons canaux, constitue, comme nous le verrons plus loin, un argument puissant en faveur de la théorie qui veut voir dans l'atome d'hydrogène un pantogène général des corps simples, constituant pour ainsi dire l'unité de matière.

3° Des rayons caractéristiques des gaz contenus dans le tube. Ces derniers ne sont visibles qu'à de très basses pressions et forment sur l'écran des taches brillantes inégalement déviées. Leur vitesse est proportionnelle à la différence de potentiel des électrodes, et le rapport $\frac{e}{m}$ est inversement proportionnel au poids atomique du gaz qui leur donne naissance. Cette dernière proposition a été vérifiée pour l'atome d'hydrogène, 1, la molécule d'hydrogène, 2, l'atome d'hélium, 4, l'atome d'azote, 14, l'atome d'oxygène, 16, ou leurs multiples.

Les recherches les plus précises sur les rayons positifs n'ont donc mis en évidence aucun phénomène de nature à faire supposer qu'ils soient constitués par autre chose que de la matière ordinaire. Nous allons voir que cette notion s'est encore concrétisée d'une manière plus complète par l'étude du rayonnement α des corps radioactifs.

29. *Les rayons α du radium.* — Les rayons α émis par les substances radioactives sont aux rayons de Goldstein ce que les rayons β sont aux rayons cathodiques. Le départ des rayons β de l'atome radioactif laisse à celui-ci une charge positive et, dans son effort vers l'équilibre et la neutralité, l'atome se débarrasse, pour ainsi dire, de particules électrisées positivement. Ce sont les rayons α .

Dès leur découverte dans le rayonnement radique, Marie Curie avait comparé les éléments de cette radiation à des projectiles animés d'une grande vitesse et, peu après, Strutt, Crookes, é mirent l'opinion que les particules possèdent une charge électrique positive. Ce fut Rutherford qui réussit à mettre hors de doute cette hypothèse, en obtenant la déviation des rayons α dans un champ magnétique. Cette déviation, moins considérable que celle observée sur les rayons cathodiques, se produit en sens inverse, ce qui affirme la nature positive de la charge.

Ces recherches furent ensuite confirmées par les expériences de H. Becquerel et, plus tard, Rutherford put apporter une nouvelle preuve en provoquant la déviation des rayons α dans un champ électrique.

30. Le rapport $\frac{e}{m}$ des rayons α . — La mesure de ces déviations permet, comme nous l'avons vu, de calculer d'une part la vitesse, d'autre part le rapport $\frac{e}{m}$ de la charge à la masse de la particule.

Rutherford, des Coudres, Mackenzie sont arrivés dans leurs déterminations à des résultats que l'on peut considérer comme à peu près concordants.

| | $\frac{e}{m}$ | v |
|------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| Rutherford. | 6×10^3 | $2,5 \times 10^9$ cent. à la seconde. |
| 2 ^e série d'expérience. | $5,07 \times 10^3$ | $2,06 \times 10^9$ — |
| Des Coudres | $6,4 \times 10^3$ | $1,65 \times 10^9$ — |
| Mackenzie | $4,6 \times 10^3$ | $1,37 \times 10^9$ — |

Nous pouvons donc considérer que les rayons α sont constitués par des corpuscules ayant une masse de 3 à 4000 fois supérieure à celle des corpuscules cathodiques et animés d'une vitesse de 13000 à 25000 kilomètres par seconde, soit 0,03 à 0,075 de la vitesse de la lumière.

Ces données ont permis de calculer que l'énergie d'une seule particule α oscille, suivant la nature de l'atome radioactif, autour de 1×10^{-5} erg. Or, pour communiquer à la charge positive e une énergie w égale à 1×10^{-5} erg, on constate que la chute de potentiel nécessaire atteint environ 4×10^6 , soit 4 millions de volts. Tel serait donc le potentiel de l'atome radioactif, bien supérieur à celui que l'on peut obtenir dans les laboratoires.

31. Mesure de la charge des rayons α . — On a pu même aller encore plus loin, et dans des expériences infiniment délicates, Rutherford et Geiger ont déterminé la valeur exacte de la charge positive e des rayons α du radium C.

La méthode qu'ils ont adoptée est basée sur la propriété, signalée par Crookes, qu'ont les rayons α , de provoquer lorsqu'ils rencontrent un écran de sulfure de zinc, une succession de petits éclairs lumineux, donnant lieu au phénomène de scintillation.

Cette scintillation serait due, d'après H. Becquerel, à la rupture ou au clivage des cristaux, formant la couche phosphorescente.

L'appareil qui sert à cet examen a reçu le nom de spinthariscopes (de $\sigma\pi\iota\theta\eta\varsigma$, étincelle).

L'examen au microscope de l'écran, soumis au bombardement par les rayons α , permet de distinguer isolément la lueur due à chaque choc, et de compter le nombre de chocs subis dans un temps donné, et, par cela même, le nombre des particules α reçues par l'écran. On peut donc arriver à calculer ainsi le nombre de particules α émises en un temps déterminé par une lame recouverte d'un mince dépôt radioactif: Si, corrélativement, on mesure la perte de charge positive éprouvée par la lame dans le même temps, on peut, en divisant cette quantité d'électricité par le nombre des particules α , fixer la valeur de la charge d'une seule particule. Le chiffre moyen obtenu par Rutherford et Geiger est de $9,3 \times 10^{-10}$ unités électrostatiques, les résultats des diverses expériences oscillant entre $8,7 \times 10^{-10}$ et $10,1 \times 10^{-10}$.

Regener, étudiant avec un dispositif analogue le rayonnement α du polonium, est arrivé à $9,58 \times 10^{-10}$, ce qui donne avec les chiffres de Rutherford et Geiger une concordance très satisfaisante.

32. *Nature chimique des rayons α .* — Telles sont les données d'ordre mécanique et électrique, que l'expérience a permis de déterminer en ce qui concerne les rayons α . Les chiffres obtenus permettent de supposer aux particules qui les composent, une grandeur de même ordre que celle des atomes. On a donc dû se demander s'il n'était pas possible de concrétiser la nature chimique du rayonnement α . C'est encore à Rutherford que l'on doit d'avoir apporté à ce problème une solution précise.

Dès le début des recherches sur la radioactivité, on avait remarqué la présence constante de l'hélium, gaz inerte de poids atomique égal à 4, dans tous les minéraux contenant des substances radioactives. Rutherford et Soddy, Ramsay et Soddy, P. Curie et Dewar, Himsstedt et Meyer, Debierne, etc., se demandèrent si la désintégration de l'atome radioactif n'avait pas pour résultat la formation de l'hélium, et établirent l'apparition des raies spectroscopiques de ce gaz dans une ampoule contenant du radium et scellée dans le vide. De là à voir dans les rayons α des atomes d'hélium électrisés, il n'y avait qu'un pas. Les chiffres donnés par la comparaison du rapport $\frac{e}{m}$ des rayons α avec celui de l'hydrogène électrolytique cadraient bien avec cette hypothèse. Mais la démonstration directe fut donnée par Rutherford et Roys, de deux manières différentes.

D'une part, dans une enceinte fermée, dans laquelle, après un vide

parfait, il ne pénètre que des rayons α , on voit au bout de quelques jours apparaître le spectre de l'hélium. D'autre part, en recevant ces rayons sur une lame de plomb, on peut par la spectroscopie déceler l'occlusion d'une certaine quantité d'hélium dans le métal.

La nature chimique des rayons α est donc parfaitement connue, et l'on peut considérer les particules qui les composent comme des ions d'hélium, c'est-à-dire des atomes d'hélium électrisés positivement par suite d'une perte d'électricité négative sous forme d'électrons. On évalue généralement à deux le nombre d'électrons négatifs nécessaires pour rendre aux rayons α leur neutralité électrique. Nous aurons à discuter plus loin les raisons qui plaident pour ou contre cette dernière hypothèse.

33. *Absorption des rayons α .* — Reprenant maintenant la comparaison si précieuse de Mme Curie qui assimile les rayons α à des projectiles animés d'une grande vitesse, nous allons examiner brièvement ce que devient l'énergie qu'ils transportent.

Nous avons vu que leur arrêt par l'écran du spinthariscopie donne naissance à des phénomènes lumineux sur lesquels nous reviendrons à propos de la phosphorescence. Nous étudierons également à propos de la catalyse radioactive, les phénomènes chimiques provoqués par les rayons α .

Mais dans la plupart des cas, l'énergie cinétique des rayons α se transforme en chaleur. Comme l'ont montré P. Curie et Laborde, le radium dégage constamment une quantité de chaleur, que l'on peut évaluer à 100 calories par gramme et par heure. Or, les rayons α fournissent environ 93 p. 100 de l'énergie nécessaire à cette production de calorique; le reste serait dû aux rayons β , comme le montrent à la fois le calcul et l'expérience (Rutherford, P. Curie et Laborde, Runge et Precht).

La production de chaleur n'est néanmoins que le produit de transformation ultime de l'énergie cinétique du rayonnement α , de même que la balle, arrêtée par un obstacle, transforme partiellement sa force vive en chaleur. Mais, entre temps, les rayons α exercent, à la manière d'un projectile, des effets mécaniques sur les corps qu'ils rencontrent sur leur trajet.

Si l'obstacle est solide, les rayons α peuvent le pénétrer et épuiser progressivement leur force vive jusqu'à l'arrêt complet. Ce fait a été mis hors de doute par Marie Curie qui a montré que les rayons α sont d'autant plus facilement absorbables que la quantité de matière déjà traversée par eux est plus grande. Suivant les recherches de H. Becquerel, Rutherford, Bragg et Kleemann, cette facilité d'absor-

montre expérimentalement inséparable des atomes matériels. Une question se pose donc tout naturellement. L'électricité positive est-elle une propriété même du support matériel, ou est-elle due à un corpuscule particulier très adhérent à l'atome et qui serait l'électron positif? Ici nous entrons forcément dans le domaine de l'hypothèse.

Certaines expériences, dues à Jean Becquerel et portant sur la déviation du faisceau positif des tubes de Crookes, sur le phénomène de Zeeman dans le spectre de certaines terres rares et sur la polarisation rotatoire magnétique, avaient conduit cet auteur à admettre l'existence possible d'électrons positifs ayant un rapport $\frac{e}{m}$, voisin de celui des électrons négatifs. Dufour, Bestelmeyer, Moulin, ont, au contraire, contesté la légitimité de cette interprétation. La question ne saurait donc être tranchée sans nouvelles bases expérimentales.

En tout cas, que l'électricité positive soit supportée par un électron positif très difficilement isolable de l'atome matériel, ou qu'elle soit une propriété même de cet atome matériel et due à l'affinité de la matière pour l'électron négatif, la différence entre les deux hypothèses n'a qu'une valeur spéculative, et si nous restons dans le domaine concret, les déductions que l'on peut tirer des données acquises dans ce chapitre sont, en effet, indépendantes de l'hypothèse adoptée sur ce point particulier; car il est possible de confondre pratiquement l'électron positif et son inséparable support matériel.

Toutefois, si ces unités d'électricité positive se confondent avec l'atome d'hydrogène ou plutôt l'ion H^+ , il est permis de se demander avec J.-J. Thomson si la notion de deux électricités, l'une positive et l'autre négative, est bien nécessaire. On serait ainsi ramené à la théorie d'un seul fluide, et l'explication qui nous semble de nature à expliquer le plus complètement les faits, est la suivante, que nous développerons plus amplement dans le chapitre consacré à la structure de l'atome :

La matière, composée elle-même d'unités qui semblent en dernière analyse n'être autres que des atomes d'hydrogène, possède une affinité propre pour les corpuscules qui sont les véhicules de l'électricité négative. Cette affinité qui se manifeste toutes les fois que la matière ne se trouve plus en état d'équilibre électrique par suite du départ d'électrons négatifs, constitue l'électricité positive qui serait ainsi une propriété de la matière.

Cette affinité des unités de matière (H^+) et des unités d'électricité (électrons) en provoque l'agrégat, ce qui a déterminé d'abord la formation des divers atomes des corps simples. Les formes d'équilibre électrique de ces édifices atomiques laissent toujours un léger

excès de charge positive, et les atomes continuent à attirer à eux les électrons, mais les retiennent avec une énergie bien inférieure à celle que l'on rencontre dans l'atome. Les électrons sont donc capables de servir de lien, soit entre des atomes de même nature, soit entre des atomes de nature différente, et ces agrégats de second ordre ne sont autres que les molécules chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

- GOLDSTEIN. *Sitzungsberichte der Akademie d. W. zu Berlin*, 1886, t. 30, p. 691. — *Wiedem Annal.*, 1898, t. 64, p. 38.
- WIEN. *Wied. Annalen*, 1898, t. 65, p. 440.
- EWERS. *Wied. Annalen*, 1899, t. 69, p. 167.
- J.-J. THOMSON. *Passage de l'électricité à travers les gaz*. Traduction française, Paris, Gauthier-Villars, 1912, § 343 et suiv.
- STRASSER. *Ann. d. Physik.*, 1910, t. 32, p. 1107.
- HAMMER. *Phys. Zeitschrift*, 1911, t. 12, p. 1077.
- MARIE CURIE. *Traité de radioactivité*, Paris, Gauthier-Villars, 1910, t. II, § 121 et suiv.
- STRUTT. *Philos. Trans.*, 1901.
- CROOKES. *Chem. News.*, 1902.
- RUTHERFORD. *Phil. Magaz.*, 1903, t. 5, p. 177. — *Philos. Magaz.*, 1905. — *Radioactivity*.
- H. BECQUEREL. *C. R. Acad. sciences*, 1903, t. 136, p. 1517.
- DES Coudres. *Physik. Zeitschrift*, 1903, t. 4, p. 17, 483.
- MACKENZIE. *Philos. Magaz.*, 1906.
- RUTHERFORD et GEIGER. *Proceed. Roy. Society*, 1908, A, t. 81, p. 141, trad. *Radium*, 1908, t. 5, p. 257.
- REGENER. *Sitzungsber. Verh. d. Deuts. Gesell.*, 1908, t. 10, p. 78. — *Radium*, 1910, t. 7, p. 8.
- RUTHERFORD et SODDY. *Philosoph. Magaz.*, 1903, p. 576.
- RAMSAY et SODDY. *Nature*, 1903. — *Proceed. Roy. Soc.*, 1903, 1904.
- P. CURIE et DEWAR. *C. R. Acad. sciences*, 1904. — *Chem. News* 1904.
- HIMSTEDT et MEYER. *Ann. d. phys.*, 1904.
- DEBIERNE. *C. R. Acad. sciences*, 1905.
- RUTHERFORD et ROYDS. *Philos. Magaz.*, 1909. — *Radium*, 1909, t. 6, p. 47.
- P. CURIE et LABORDE. *C. R. Acad. sciences*, 1903.
- RUNGE et PRECHT. *Sitzungsber. Akad. d. W. zu Berlin*, 1903.
- BRAGG et KLEEMANN. *Philos. Magaz.*, 1904, 1905.
- DUANE. *C. R. Acad. sciences*, 1908.
- EXNER. *Sitz. Akad. d. Wiss. in Wien.*, 1912, t. 3, p. 151.
- GEIGER et NUTTALL. *Phil. Mag.*, 1912, t. 23, p. 439.
- H.-A. WILSON. *Phil. Mag.*, 1912, t. 23, p. 981.
- GUYE. *Journ. chim. phys.*, 1905, t. 3, p. 220.
- JEAN BECQUEREL. *C. R. Acad. sciences*, 1906, t. 142, p. 876; 1908, t. 146, p. 1308. — *Radium*, 1907, t. 4, p. 49, 107, 328, 383; 1908, t. 5, p. 5, 193, 227, 329, 356; 1909, t. 6, p. 45.
- DEFOUR. *C. R. Acad. sciences*, 1908, t. 146, p. 118, 229, 634, 810; 1909, t. 148, p. 481, 1311. *Radium*, 1908, t. 5, p. 291; 1909, t. 6, p. 44, 117, 298, 366.
- BESTELMEYER. *Radium*, 1908, t. 5, p. 309.
- MOULIN. *Radium*, 1909, t. 6, p. 4.

CHAPITRE III

LES CORPS RADIOACTIFS

37. *Définition et historique.* — On donne le nom de corps radioactifs aux corps capables d'émettre spontanément et d'une manière continue un rayonnement spécial que l'on désigne sous le nom de rayonnement de Becquerel. Ce rayonnement complexe a la propriété de rendre conducteurs de l'électricité les gaz qu'il traverse, d'impressionner les plaques photographiques, et de n'être arrêté ni par le papier noir, ni même par une mince lame métallique. Les rayons qui le composent ne présentent aucun phénomène de réflexion régulière, de réfraction ni de polarisation.

C'est Henri Becquerel qui formula le premier, en 1896, les conditions d'émission de semblables rayons par l'uranium et ses sels. C'est la spontanéité de leur production et l'ionisation intense de l'air ambiant, qui constituent la caractéristique de cette importante découverte et la différencient des recherches à peu près contemporaines de G. Lebon sur la lumière noire, de Ch. Henry, G. Nievenglowski, Troost, sur le rayonnement qu'émettent les sulfures et qui ne saurait être rapporté à une réelle radioactivité. La découverte de H. Becquerel devint bientôt le point de départ de nombreux travaux, ayant pour but de rechercher si un rayonnement analogue ne pouvait être produit par d'autres corps chimiques. Marie Curie et Schmidt montrèrent à peu près simultanément que les composés du thorium sont également radioactifs. Puis vinrent les immortels travaux de Pierre et Marie Curie sur les propriétés de la pechblende, et l'existence de corps possédant à un très haut degré le pouvoir de rayonnement, signalé dans les composés de l'uranium et du thorium.

De ces recherches, résulta la découverte du radium dont la radioactivité intense permit de pousser très loin l'étude des radiations

nouvelles, et de donner un corps aux hypothèses jusque-là plus métaphysiques qu'objectives sur la structure de l'atome et la constitution de la matière. C'est pourquoi les découvertes de la radioactivité (H. Becquerel) et du radium (Pierre et Marie Curie) peuvent être considérées à bon droit comme ouvrant une ère nouvelle aux sciences physiques et chimiques.

Désireux de ne pas nous laisser entraîner trop loin du but de cet ouvrage et de ne nous étendre que sur les questions se rapportant directement à son objet, nous serons relativement bref sur ce chapitre, quoique les innombrables travaux, parus sur ces questions pendant ces douze dernières années, aient mis hors de conteste bien des vérités inattendues et élargi l'horizon des possibilités cosmogoniques. Les noms de Rutherford, Rutherford et Soddy, Debierne, Giesel, Danne, Elster et Geitel, Markwald, Ramsay, Hofmann et Wolf, Strauss, Baskerville, Demarçay, Wien, Strutt, Mac Lennan, Burton, etc., etc., méritent de prendre place auprès de ceux de H. Becquerel, et de Pierre et Marie Curie dans l'historique de cette réelle révolution scientifique.

L'admirable mise au point, faite par Marie Curie dans les deux volumes qu'elle a consacrés à son traité de la radioactivité, nous permet d'y renvoyer le lecteur, que ce trop succinct exposé rendrait désireux de se documenter plus complètement sur ces si passionnantes questions.

38. *Caractère et composition du rayonnement Becquerel.* —

La spontanéité de l'émission rayonnante est, comme nous l'avons vu, une des conditions nécessaires de la radioactivité. Le rayonnement est, en effet, indépendant de toute action extérieure (chaleur, lumière, pression) et n'est nullement influencé par les variations de ces facteurs.

A cette condition, doit s'ajouter celle d'être une propriété atomique, c'est-à-dire d'être liée à une espèce d'atome déterminée et de subsister pour tous les composés de ces atomes, indépendamment de la nature des combinaisons chimiques dans lesquelles ils sont engagés.

Le fait étrange qui domine les phénomènes radioactifs est le dégagement continu d'énergie, sans perte sensible du poids de matière et sans emprunt apparent d'énergie aux milieux ambiants.

Ces manifestations énergétiques sont liées à l'émission du rayonnement Becquerel. L'étude de ce dernier montre qu'il est loin d'être homogène et l'action d'un champ magnétique intense dévie d'une manière différente les diverses espèces de rayons qui le composent.

Comme tous agissent sur la plaque photographique, on peut constater, comme l'a fait Becquerel par la méthode radiographique, que le rayonnement total peut être décomposé en trois faisceaux distincts; l'un très facilement déviable d'un côté, un second faiblement déviable de l'autre, et un troisième à la fois rectiligne et très pénétrant. Le premier faisceau forme les rayons β , le second les rayons α , le troisième les rayons γ suivant la notation de Rutherford.

Les rayons β transportent de l'électricité négative et sont formés d'électrons libres. Nous les avons déjà étudiés en même temps que les rayons cathodiques, dont ils ne se différencient que par leur vitesse plus grande.

Les rayons α ne sont autres que des atomes ou plutôt des ions positifs d'hélium projetés avec une grande vitesse. Nous venons de voir l'importance de leur étude dans les conceptions actuelles de l'électricité positive.

Les rayons γ sont des rayons non déviables; en tout comparables aux rayons Röntgen ou rayons X, mais encore plus pénétrants que ces derniers. Les rayons γ ne forment qu'une faible partie du rayonnement. De même que les rayons X ordinaires sont dus à l'arrêt brusque des corpuscules cathodiques, de même les rayons γ semblent liés à l'arrêt des rayons β par un obstacle. En effet le rayonnement des corps radioactifs dépourvus de rayons β ne présente pas non plus de rayons γ . Nous aurons à étudier, lorsque nous traiterons des ébranlements de l'éther, la nature véritable des rayons X et des rayons γ .

39. *L'énergie des corps radioactifs.* — Nous savons maintenant de quoi se compose essentiellement le rayonnement du radium. Voyons maintenant comment peut être comprise l'action de ces différents éléments.

L'atome radioactif paraît être composé d'électrons négatifs, et de masses positives, dont la libération simultanée ou successive sous l'action d'une répulsion électrostatique puissante, convertit ces deux composants en véritables projectiles; la force vive de ceux-ci donne, par ses transformations, naissance aux phénomènes de radioactivité.

L'émission, liée à cette libération, se produit dans toute la masse du corps; mais une partie du rayonnement est arrêtée avant de parvenir à la surface, et c'est ainsi que peut s'expliquer, d'une part, la luminescence du radium par un processus que nous étudierons plus loin à propos de la phosphorescence, d'autre part, le dégagement continu de chaleur, qui maintient constamment l'enceinte où se trouve le radium à plusieurs degrés au-dessus du milieu ambiant. Un

gramme de radium dégage environ 80 petites calories à l'heure, soit une quantité de chaleur suffisante pour fondre son propre poids de glace. Aucune combinaison chimique ne peut rendre compte de ce flux incessant d'énergie, et c'est dans les modifications mêmes de l'atome que doit en être cherchée la cause.

L'atome radioactif est, en effet, en voie de transformation continue, jusqu'à ce qu'il parvienne à une forme stable. Si l'on part du principe suivant lequel la radioactivité d'un atome est une propriété fixe, indépendante des conditions extérieures (chaleur, lumière, pression, etc.), il faut conclure que, toutes les fois que l'on constate une augmentation ou une diminution de la radioactivité, on doit admettre la formation d'un atome nouveau. Entre un corps radioactif et la forme stable à laquelle aboutit sa transformation, il peut donc exister un grand nombre de corps intermédiaires et transitoires, parmi lesquels les plus intéressants sont certainement les corps gazeux connus sous le nom d'émanation.

40. *Émanations des corps radioactifs.* — Certains corps radioactifs, tels que le radium, le thorium, l'actinium ont en effet la singulière propriété de rendre radioactives les substances qui se trouvent dans leur voisinage. C'est là le phénomène de la radioactivité induite qui n'est nullement due à l'action du rayonnement Becquerel, mais se propage de proche en proche, peut être même dirigée à l'aide d'un courant d'air, persiste pendant un certain temps après l'éloignement du corps radioactif et finit par s'éteindre.

On doit à Rutherford l'hypothèse primordiale, vérifiée depuis par Dorn, Debiérne, etc., suivant laquelle la radioactivité induite est liée à l'émission d'une substance gazeuse particulière qui, grâce à son instabilité atomique, donne, au cours de ses transformations, naissance au rayonnement caractéristique.

L'émanation du radium est aujourd'hui bien connue. C'est un gaz, appartenant à la série des gaz rares, c'est-à-dire monoatomique et dénué d'affinités chimiques. Il a été décrit par Ramsay sous le nom de niton. Debiérne, d'après sa densité, lui avait assigné un poids atomique de 220. Gray et Ramsay, dans de plus récentes recherches ont obtenu 223. Le niton suit la loi de Mariotte, si, comme méthode de mesure, on substitue à la pression l'intensité du rayonnement; il peut être condensé par le froid et absorbé par les corps poreux.

Ces deux propriétés peuvent être mises en évidence à l'aide de deux ballons d'inégal volume et communiquant entre eux. On y fait un vide aussi complet que possible, et l'on y laisse pénétrer l'émanation se dégageant d'une certaine quantité de radium. Si l'on

plonge le plus petit dans l'air liquide ou qu'on y place un fragment de charbon de coco, la phosphorescence du verre qui rend lumineux les deux récipients disparaît. Si l'on ferme le robinet qui isole les deux ballons l'un de l'autre, et que l'on chauffe l'appareil, seul le petit ballon récupère sa luminosité, l'émanation s'y étant condensée sous l'influence du froid ou du charbon.

L'émanation ou niton n'émet que des rayons α , que l'on retrouve bientôt sous la forme d'hélium dans les récipients qui la renferment. Elle produit en même temps un corps solide, volatil vers 8 à 900°, le radium A, dont le poids atomique doit être inférieur de 4 unités à celui de l'émanation, puisque l'atome de niton se scinde en deux parties inégales, l'hélium dont le poids atomique est 4, et le radium A qui représente le reste de l'atome. Ce reste d'atome a été considéré par Jean Perrin comme formant des rayons α' , plus lourds et moins rapides que les rayons α .

Cette dissociation s'accompagne d'un dégagement énorme d'énergie, dû principalement à la force vive dont sont animés les rayons α . D'après Ramsay, la chaleur dégagée par la dissociation d'un centimètre cube de niton à la pression atmosphérique serait d'environ 7 millions de petites calories. Si l'on rapproche ce chiffre des 3 petites calories fournies par la combustion d'un centimètre cube de mélange d'oxygène et d'hydrogène, on voit qu'à volume égal, les transformations atomiques de l'émanation se font avec un dégagement d'énergie plusieurs millions de fois plus grand que celui qui accompagne la synthèse de l'eau. Cela nous donne la mesure du rapport entre l'énergie potentielle atomique et l'énergie potentielle moléculaire.

La destruction de l'émanation du radium, corrélative de la dissociation de l'atome, s'accomplit suivant une loi des plus remarquables étudiée par P. Curie. Quelles que soient les conditions extérieures (température, pression, nature du récipient) l'émanation dont on peut suivre la disparition par la diminution du rayonnement émis, se détruit suivant une loi exponentielle invariable.

On peut constater une diminution de moitié après 3 jours 23 heures 42 minutes.

Les émanations du thorium et de l'actinium, ont été beaucoup moins complètement étudiées en raison de leur vie très brève. Leur période, c'est-à-dire le temps nécessaire à une diminution de moitié, est de 51 secondes pour l'émanation du thorium, 3 secondes pour celle de l'actinium.

41. *La radioactivité induite.* — Comme tous les gaz, les émanations diffusent dans le milieu ambiant. Après la dissociation de leur

atome, le résidu solide qui se forme en même temps que l'hélium se dépose sur les corps solides ambiants et continue son évolution.

Cette dernière a été admirablement analysée par Rutherford. Cet auteur a vu que, loin de décroître suivant une courbe régulière, la radioactivité du dépôt radioactif présente de nombreuses irrégularités, qui ne peuvent être expliquées que par l'existence d'un certain nombre de corps intermédiaires entre l'émanation et le produit stable, dont la formation est décelée par la disparition des propriétés radioactives. En s'aidant des différences de volatilité, de l'isolement chimique, etc., il a réussi à enrichir la liste des substances radioactives d'un certain nombre de corps, produits par la désintégration de l'atome de radium, et dont l'ensemble forme le dépôt radioactif, origine de la radioactivité induite.

D'autre part, il a été possible de relier l'atome d'uranium à l'atome de radium par une série de corps intermédiaires. On peut donc maintenant se faire une idée concrète des phénomènes de radioactivité, en établissant d'une manière à peu près ininterrompue leur filiation.

42. *L'évolution des corps radioactifs et les familles radioactives.* — Les atomes radioactifs sont les atomes les plus volumineux ou, du moins, ceux dont le poids atomique est le plus élevé. Il semble qu'au delà d'une certaine limite, l'équilibre entre les forces qui déterminent l'agrégat atomique et celles qui tendent à le désagréger, atteigne un état d'instabilité tel, que dans les conditions actuelles de la Terre, la désagrégation l'emporte, et aboutit à la libération successive ou simultanée d'électrons et d'atomes d'hélium. Ces derniers constituent en effet un des agrégats matériels les plus stables.

L'atome radioactif franchit donc des étapes descendantes, en même temps que son poids atomique décroît. A chaque étape, correspond un nouvel état d'équilibre, dont la stabilité et la durée varient jusqu'au moment où la formation d'un atome, définitivement stable dans les conditions cosmiques considérées, vient terminer le processus. Voici par exemple l'évolution probable d'un atome d'uranium au cours de ses transformations.

| | Poids atomique. | Nature du rayonnement. | Période. |
|------------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------------|
| Uranium | 238,5 | α | 6 000 000 000 années. |
| Radio-uranium | | | |
| Uranium X | | β, γ | 24,6 jours. |
| Ionium | | α | 30 000 ans. |
| Radium | 226,5 | α, β, γ . | 2 000 ans. |
| Emanation ou niton | 220 à 223 | α | 3,85 jours. |

| | Poids atomique. | Nature du rayonnement. | Période. |
|-------------------------------|-----------------|---------------------------|---------------|
| Radium A | | α | 3 minutes. |
| Radium B | | β | 26,7 minutes. |
| Radium C | | α, β, γ . | 19,3 minutes. |
| Radium D | | ? | 15 ans. |
| Radium E | | β | 4,8 jours. |
| Radium F (Polonium) | | α | 140 jours. |
| Plomb ? | 207 | | stable |

Il est intéressant de noter que le plomb est présent dans tous les minerais radioactifs de la famille de l'uranium, et qu'en déduisant du poids atomique de l'uranium la valeur représentée par 8 émissions de rayons α soit $4 \times 8 = 32$, on arrive à peu près au poids atomique du plomb : 206,5 au lieu de 207,1. En se basant sur ces deux considérations, il est permis de supposer que le plomb est l'aboutissant des transformations de la famille uranium-radium. Dans la famille du thorium, les étapes, sauf la première, sont beaucoup plus rapides :

| | Poids atomique. | Nature du rayonnement. | Période. |
|-------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------|
| Thorium | 232 | α | 30 000 000 000 ans. |
| Mesothorium 1 | | | 5,5 ans. |
| Mesothorium 2 | | β, γ . | 6,2 heures. |
| Radiothorium | | α | 2 ans. |
| Thorium X | | α, β, γ . | 3,6 jours. |
| Emanation | | α | 53 secondes. |
| Thorium A | | β | 10,6 heures. |
| Thorium B | | α | 55 minutes. |
| Thorium C | | α | quelques secondes? |
| Thorium D | | β, γ . | 3,1 minutes. |
| Bismuth ? | 208 | stable | |

L'hypothèse suivant laquelle le bismuth serait l'aboutissant stable de la série du thorium est basée sur son poids atomique qui correspond à celui du thorium après déduction de 24, soit 6 fois le poids atomique de l'hélium.

Quant à la famille de l'actinium, le peu de connaissance que nous avons du rang chimique occupé par ce corps et ses dérivés, relègue au second plan, au moins pour le moment, l'importance doctrinale de son étude.

43. *La radioactivité et l'unité de la matière.* — De cette histoire des atomes radioactifs, une conclusion se dégage avec évidence. L'atome des corps simples ne doit plus apparaître comme une entité immuable et les faits obligent à admettre, d'une part la trans-

mènes qui semblaient au premier abord déposer en faveur de l'existence d'une radioactivité générale. Néanmoins les recherches d'Eve, Giesel, Blanc, etc., semblent avoir établi que ces phénomènes peuvent parfaitement être expliqués par la diffusion relativement considérable du radium, de l'uranium et du thorium à la surface de la croûte terrestre.

45. L'étude de l'ionisation en vase complètement clos a donné naissance à de nombreuses controverses. On a pu néanmoins mettre hors de doute l'action d'un rayonnement très pénétrant provenant du sol et, peut-être dans une moins grande proportion, de l'atmosphère. Strutt a également démontré que la nature de la paroi du vase exerce une grande influence sur l'intensité de l'ionisation du gaz qui y est renfermé. Eve, Mac Lennan, Campbell crurent pouvoir affirmer que chaque métal émet un rayonnement propre, et que ce rayonnement comporte des rayons α d'un parcours déterminé et variable suivant la nature du métal. L'étude attentive des propriétés d'un des métaux qui s'était montré le plus actif, le plomb, ont établi que l'on ne saurait considérer cette radioactivité comme une propriété spécifique de l'atome Pb. Le rayonnement s'est en effet montré très variable suivant les échantillons étudiés, et l'on a pu isoler du plomb ordinaire, un corps radioactif, qui y existerait à l'état de trace et ne semble autre que le polonium (Elster et Geitel). Ce résultat doit inspirer un certain scepticisme sur l'activité propre des autres métaux denses qui, actuellement, ne saurait être considérée comme établie, si l'on donne au mot radioactivité sa signification rigoureuse.

46. Ces recherches ont eu néanmoins un résultat très important. Elles ont en effet permis de constater d'une manière à peu près incontestable que les sels de potassium et de rubidium possèdent une radioactivité marquée, consistant principalement en rayons β très pénétrants. Nous aurons à revenir à propos des ions alcalins sur les recherches de J.-J. Thomson, Campbell, Campbell et Wood, Levin et Ruer, Mac Lennan et Kennedy, Ernst Muller, Dunoyer, Henriot, Strong, Büchner qui ont mis hors de conteste l'existence de ce phénomène dont l'importance biologique ne semble pas encore avoir été discutée.

47. Quant à la matière vivante, Tommasina en avait signalé les propriétés radioactives; mais les causes d'erreur sont si nombreuses que malgré les recherches de Werner et celles plus récentes de Caan, on peut considérer que l'on ne possède aucune donnée positive à ce sujet. Les expériences personnelles que nous avons instituées à ce sujet, nous ont donné les résultats les plus contradictoires suivant la

température, l'humidité, l'éclairement, etc. L'importance du rôle de ces facteurs permet de supposer qu'il ne s'agit pas là de radio-activité vraie.

BIBLIOGRAPHIE

- HENRI BECQUEREL. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 121, p. 501 et 559; 1897, t. 123, p. 855; t. 124, p. 438 et 800; 1899, t. 128, p. 997; 1900, t. 129, p. 996; 1905, t. 130, p. 206, 372, 809, etc.
- G. LEBON. *Revue scientifique. Passim*, 1890-1902. — *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122.
- CH. HENRY. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 312.
- G. NIEVERGLOWSKI. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 385.
- TROOST. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122. — *Radium*, 1904.
- MARIE CURIE. *C. R. Acad. sciences*, 1898, 1899-1900. — *Passim*. — Thèse de doctorat, juin 1903. — *Traité de la radioactivité*, 2 volumes, Paris, Gauthier-Villars 1910.
- SCHMIDT. *Wied. Ann.*, 1898, t. 65.
- PIERRE CURIE et MARIE CURIE. *Rapport au congrès de physique*, Paris, 1900. — *C. R. Acad. sciences. Passim*, 1899 et suiv.
- PIERRE CURIE. *Recherches récentes sur la radioactivité. Journ. chim. phys.*, 1903, t. 1, p. 409.
- P. CURIE et DANNE. *C. R. Acad. sciences*, 1903, 1904.
- RUTHERFORD. *Philos. Mag.*, 1899, t. 47, p. 109; 1902, t. 4, p. 1; 1903, t. 5, p. 177. — *Radioactive transformations*, Londres, 1906.
- RUTHERFORD et SODDY. *Philos. Magaz.*, 1903, p. 576. — *Journ. chem. Soc., London*, 1902, avril-novembre.
- DEBIERNE. *C. R. Acad. sciences*, 1899, t. 129, p. 593; 1900, t. 130, p. 206; 1903, 1904. *Passim*.
- GIESEL. *Ber. d. deuts. chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 3779; 1903, t. 36, p. 728. — *Physik. Zeitschrift.*, 1905.
- ELSTER et GEITEL. *Wied. Ann.*, 1899, t. 69 et *passim* depuis cette date.
- MARKWALD. *Phys. Zeitschrift*, 1902, t. 4, p. 51.
- RAMSAY. *Nature*, 1903, p. 354.
- HOFMANN et STRAUSS. *Ber. d. deuts. chem. Gesell.*, 1900, t. 33, p. 3126; 1901, t. 34, 1902, t. 35, p. 1003.
- HOFMANN et WOLF. *Ber. d. deuts. chem. Gesell.*, 1903, t. 36.
- BASKERVILLE. *Amer. chem. soc.*, t. 23, p. 761.
- DEMARÇAY. *C. R. Acad. sciences*, 1898, t. 127, p. 1218; 1899, t. 129; 1900, t. 131, p. 258.
- WIEN. *Physik. Zeitschr.*, 1903, t. 4.
- STRUTT. *Philos. Magaz.*, 1903. Juin. — *Proced. Roy. Society*, 1905, t. 70, p. 89.
- MAC LENNAN et BURTON. *Phil. Mag.*, 1903. Juin.
- DES COUDRES. *Physik. Zeitschrift*, 1903, t. 4, p. 17 et 483.
- CROOKES. *Proced. Roy. Soc.*, 1900, t. 66, p. 449 et *passim. Chem. News.*, avril 1903.
- KAUFMANN. *Göttingue Nachrichten*, 1901, t. 8, p. 143 et 1903, t. 10, p. 90.
- GRAY et RAMSAY. *Proced. Roy. Society*, 1911, t. 84, p. 536.
- GEITEL. *Phys. Zeitschrift*, 1900-1901. — *Radium*, 1905, t. 2, p. 193 et 225.
- MATTEUCCI. *Annales de chimie et de physique*, 1850, t. 28, p. 390.
- WARDERG. *Poggend. Annal.*, 1872, t. 145, p. 578.
- LINSS. *Meteorol. Zeitschrift*, 1887, t. 4, p. 352.
- NÄHRWOLD. *Wiedem. Ann.*, 1878, t. 5, p. 460.
- NARR. *Wied. Ann.*, 1878, t. 5, p. 145; 1879, t. 8, p. 266; 1880, t. 11, p. 155; 1882, t. 16, p. 558; 1884, t. 22, p. 550; 1892, t. 44, p. 123.
- BOYS. *Philos. Magaz.*, 1899, t. 28, p. 14.
- RUTHERFORD et ALLAN. *Phil. Mag.*, 1902, t. 4, p. 352.
- BUNSTEAD. *Amer. Journ. of sciences*, 1904, t. 18, p. 1.
- GOCKEL. *Phys. Zeitschrift*, 1903, t. 4, p. 604.
- EBERT et EWERS. *Phys. Zeitschrift*, 1902, t. 4, p. 162.
- BLANC. *Phil. Magaz.*, 1907, t. 13, p. 378. — *Phys. Zeitschrift*, 1908, t. 9, p. 255.
- EVE. *Phil. Mag.*, 1904, 1905, 1906, 1907. — *Radium*, 1906, t. 3, p. 363.
- GERDIEN. *Abh. Gött.*, 1907, t. 5, p. 5.

température, l'humidité, l'éclairement, etc. L'importance du rôle de ces facteurs permet de supposer qu'il ne s'agit pas là de radio-activité vraie.

BIBLIOGRAPHIE

- HENRI BECQUEREL. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 121, p. 501 et 559; 1897, t. 123, p. 855; t. 124, p. 438 et 800; 1899, t. 128, p. 997; 1900, t. 129, p. 996; 1905, t. 130, p. 206, 372, 809, etc.
- G. LEBON. *Revue scientifique. Passim*, 1896-1902. — *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122.
- CH. HENRY. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 312.
- G. NIEVERGLOWSKI. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 385.
- TROOST. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122. — *Radium*, 1904.
- MARIE CURIE. *C. R. Acad. sciences*, 1898, 1899-1900. — *Passim*. — Thèse de doctorat, juin 1903. — *Traité de la radioactivité*, 2 volumes, Paris, Gauthier-Villars 1910.
- SCHMIDT. *Wied. Ann.*, 1898, t. 65.
- PIERRE CURIE et MARIE CURIE. *Rapport au congrès de physique*, Paris, 1900. — *C. R. Acad. sciences. Passim*, 1899 et suiv.
- PIERRE CURIE. Recherches récentes sur la radioactivité. *Journ. chim. phys.*, 1903, t. 1, p. 409.
- P. CURIE et DANNE. *C. R. Acad. sciences*, 1903, 1904.
- RUTHERFORD. *Philos. Mag.*, 1899, t. 47, p. 109; 1902, t. 4, p. 1; 1903, t. 5, p. 177. — *Radioactive transformations*, Londres, 1906.
- RUTHERFORD et SODDY. *Philos. Magaz.*, 1903, p. 576. — *Journ. chem. Soc., London*, 1902, avril-novembre.
- DEBIERNE. *C. R. Acad. sciences*, 1899, t. 129, p. 593; 1900, t. 130, p. 206; 1903, 1904. *Passim*.
- GIESEL. *Ber. d. deuts. chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 3779; 1903, t. 36, p. 728. — *Physik. Zeitschrift.*, 1905.
- ELSTER et GEITEL. *Wied. Ann.*, 1899, t. 69 et *passim* depuis cette date.
- MARKWALD. *Phys. Zeitschrift*, 1902, t. 4, p. 51.
- RAMSAY. *Nature*, 1903, p. 354.
- HOFMANN et STRAUSS. *Ber. d. deuts. chem. Gesell.*, 1900, t. 33, p. 3126; 1901, t. 34, 1902, t. 35, p. 1003.
- HOFMANN et WOLF. *Ber. d. deuts. chem. Gesell.*, 1903, t. 36.
- BASKERVILLE. *Amer. chem. soc.*, t. 23, p. 761.
- DEMARÇAY. *C. R. Acad. sciences*, 1898, t. 127, p. 1218; 1899, t. 129; 1900, t. 131, p. 258.
- WIEN. *Physik. Zeitschr.*, 1903, t. 4.
- STRUTT. *Philos. Magaz.*, 1903. Juin. — *Proced. Roy. Society*, 1905. t. 76, p. 89.
- MAC LENNAN et BURTON. *Phil. Mag.*, 1903. Juin.
- DES COUDRES. *Physik. Zeitschrift*, 1903, t. 4, p. 17 et 483.
- CROOKES. *Proced. Roy. Soc.*, 1900, t. 66, p. 419 et *passim*. *Chem. News.*, avril 1903.
- KAUFMANN. *Göttingue Nachrichten*, 1901, t. 8, p. 143 et 1903, t. 10, p. 90.
- GRAY et RAMSAY. *Proced. Roy. Society*, 1911, t. 84, p. 536.
- GEITEL. *Phys. Zeitschrift*, 1900-1901. — *Radium*, 1905, t. 2, p. 193 et 225.
- MATTEUCCI. *Annales de chimie et de physique*, 1850, t. 28, p. 390.
- WARBURG. *Poggend. Annal.*, 1872, t. 145, p. 578.
- LINSS. *Meteorol. Zeitschrift*, 1887, t. 4, p. 352.
- NAHRWOLD. *Wiedem. Ann.*, 1878, t. 5, p. 460.
- NARR. *Wied. Ann.*, 1878, t. 5, p. 445; 1879, t. 8, p. 266; 1880, t. 11, p. 153; 1882, t. 16, p. 558; 1884, t. 22, p. 550; 1892, t. 44, p. 123.
- BOYS. *Philos. Magaz.*, 1899, t. 28, p. 14.
- RUTHERFORD et ALLAN. *Phil. Mag.*, 1902, t. 4, p. 352.
- BUMSTEAD. *Amer. Journ. of sciences*, 1904, t. 18, p. 1.
- GOCKEL. *Phys. Zeitschrift*, 1903, t. 4, p. 604.
- EBERT et EWERS. *Phys. Zeitschrift*, 1902, t. 4, p. 162.
- BLANC. *Phil. Magaz.*, 1907, t. 13, p. 378. — *Phys. Zeitschrift*, 1908, t. 9, p. 255.
- EVE. *Phil. Mag.*, 1904, 1905, 1906, 1907. — *Radium*, 1906, t. 3, p. 363.
- GERDIEN. *Abh. Gött.*, 1907, t. 5, p. 5.

- WILSON. *Proced. Soc., Cambridge*, 1902, 1903.
- DADOURIAN. *Amer. Journal of sciences*, 1905, t. 19, p. 16. — *Radium*, 1908, t. 5, p. 102.
- P. CURIE et LABORDE. *C. R. Acad. sciences*, 1904, 1906.
- MACHÉ et MEYER. *Wiener Ber.*, 1904. — *Phys. Zeits.*, 1905.
- ENGLER et SIEVECKING. *Chem. Zeitschrift*, 1907.
- SCHMIDT et KURZ. *Physik. Zeits.*, 1905, 1906.
- LORD RAYLEIGH. *Chem. News.*, 1896, t. 73, p. 75 et 247.
- RAMSAY. *Les gaz de l'air*, Naud, 1898.
- DEWAR. *Chem. News.*, 1894, t. 70, p. 87.
- BOUCHARD et TROOST. *C. R. Acad. sciences.*
- MOUREU. *C. R. Acad. sciences*, 1895, t. 121, p. 819; 1904, 1906.
- GIESEL. *Phys. Zeitschrift*, 1905.
- MAC LENNAN. *Philos. Magaz.*, 1907, t. 14, p. 760. — *Phys. Zeitschrift*, 1898, t. 15, p. 441 et 510. — *Radium*, 1908, t. 5, p. 142.
- CAMPBELL. *Proced. Cambrid. Phil. Society*. 1906. — *Jahrbuch. der Radioaktivität*, 1906, t. 2, p. 434.
- CAMPBELL et WOOD. *Soc. Phil., Cambridge*, 1906.
- LEVIN et RUER. *Physik. Zeitschrift*, 1908, t. 8, p. 248.
- MAC LEMAN et KENNEDY. *Philosoph. Magaz.*, 1908.
- ERNST MÜLLER. *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1909, t. 3, p. 72.
- DUNOYER. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 150.
- HENRIOT. *C. R. Acad. sciences*, 1909, ; 1910, ; 1911, t. 152, p. 851-1384. — *Radium*, 1912, t. 9, p. 189-224.
- STRONG. *Amer. Chem. Journal*, t. 42, p. 127.
- BÜCHNER. *Proced. Roy. Acad., Amsterdam*, 1909, p. 154. — *Rad.*, 1912, t. 9, p. 259.
- TOMMASINA. *C. R. Acad. sciences*, 1904, t. 139, p. 730.
- WERNER. *Munch. Med. Wochenschrift*, 1906, n° 1.
- CAAN. *Sitzungsber. der Akad. d. Wissen., Heidelberg*, 1911, mars, mémoire V.
- Consulter en outre :
- MARIE CURIE. *Traité de radioactivité*, 2 volumes, Gauthier-Villars, Paris, 1910.
- BATTELLI, OCCHIALINI et CHELLA. *La radioactivité et la constitution de la matière*, 1 vol., Genève, Paris, Gauthier-Villars, 1910.
- Le Radium, la radioactivité, les radiations, l'ionisation. *Journal de Physique théorique et expérimentale*, 9 années, Masson, éditeur. I. Danne, rédacteur en chef.

CHAPITRE IV

L'ATOME CHIMIQUE ET SA STRUCTURE

48. *Réalité atomique.* — On donne le nom d'atome chimique à la plus petite quantité d'un corps simple, pouvant entrer dans une combinaison. Nous ne pouvons nous étendre ici longuement sur les nombreuses discussions dont est sortie victorieuse la théorie atomique, universellement admise aujourd'hui comme base de la chimie. Avec les progrès des sciences physiques et chimiques, cette notion, d'abord purement abstraite et philosophique, est devenue, peu à peu, concrète et expérimentale. Actuellement, il est difficile de ne pas croire à la réalité des atomes, dont on a pu déterminer les poids relatifs et même absolus, et dont les différences de propriétés constituent la substance même de la chimie.

49. *L'atome n'est pas insécable.* — Les découvertes modernes néanmoins ont enlevé à l'atome un des caractères fondamentaux qui lui étaient anciennement attribués, et dont l'importance est soulignée par l'étymologie même du mot atome (α privatif; $\tau\epsilon\mu\epsilon\iota\nu$, couper). L'insécabilité de l'atome est surprise en défaut dans la dissociation des corps radioactifs et ce n'est pas là une des moindres acquisitions que doit la science aux recherches de H. Becquerel et de Pierre et Marie Curie. Il faut avouer, néanmoins, qu'une démonstration non moins frappante de la complexité de l'atome découlait pour ainsi dire naturellement des recherches spectroscopiques.

50. *L'atome et la spectroscopie.* — Depuis que, dans des conclusions reconnues depuis trop absolues, Bunsen et Kirchhoff avaient affirmé que le spectre des éléments chimiques est dû exclusivement aux atomes des corps simples, indépendamment de la nature de la combinaison dans laquelle ils se trouvent engagés, l'analyse spectrale

a permis d'explorer, directement pour ainsi dire, les propriétés de l'atome lui-même.

Suivant l'expression pittoresque de Rydberg, les raies spectrales sont la langue des atomes, et les théories électroniques ont grandement facilité la traduction de ce langage.

Ainsi que nous le verrons plus loin à propos des vibrations de l'éther, les ondes lumineuses sont produites par le mouvement d'un corps électrisé dont le nombre de vibrations atteint le chiffre de plusieurs centaines de trillions à la seconde. L'étude du phénomène de Zeemann, c'est-à-dire du dédoublement des lignes spectrales sous l'influence d'un champ magnétique intense, a démontré que le corps électrisé producteur des vibrations lumineuses, porte une charge négative, et possède un rapport $\frac{e}{m}$ de l'ordre de 10^7 . Il s'agit donc certainement d'électrons négatifs. Malgré de rares exceptions, qu'a signalées Jean Becquerel dans les spectres de quelques métaux des terres rares, on peut donc admettre comme une règle générale que, seules, les charges négatives sont mobiles dans l'atome. Voilà déjà une notion concrète que nous pouvons acquérir sur sa structure.

51. Les études spectroscopiques pourraient peut-être également nous renseigner sur le nombre des électrons contenus dans l'atome; un certain nombre d'observateurs simplistes ont cru pouvoir superposer le nombre de raies observées au nombre des électrons, chacun de ces derniers donnant naissance à une raie de longueur d'onde différente, suivant sa vitesse et le rayon de son orbite. Cette manière de voir ne tient pas compte d'un point important: à savoir la production possible d'harmoniques d'une note fondamentale, qui pourrait ainsi expliquer l'existence d'un certain nombre de raies résultant de l'action d'un seul électron.

Cette théorie des harmoniques a été formulée d'une manière très nette par Lecoq de Boisbaudran. D'après cet auteur, les raies d'un spectre, loin d'être placées au hasard sur l'échelle des longueurs d'onde, dérivent d'une ou plusieurs raies primitives formant un groupe élémentaire, lequel en subissant des augmentations ou des diminutions successives de longueurs d'onde, se répète sur l'échelle lumineuse sans changer d'aspect général. De même que les ondes sonores, les vibrations lumineuses peuvent se reproduire par harmoniques et la facilité de reproduction n'est pas la même pour tous les harmoniques.

Cette loi est certainement un peu trop schématique, et Cornu a démontré qu'elle n'est que très approximativement vérifiée par le calcul; néanmoins il est hors de doute que les différentes raies du

spectre d'un même corps sont reliées entre elles par des relations numériques dont on a pu déterminer les formules empiriques sans néanmoins en faire la théorie complète. Telles sont les formules de Balmer, Pickering, Paschen pour le spectre de l'hydrogène, de Rydberg Kayser et Runge pour les métaux alcalins.

Les nombreuses recherches ayant eu pour but de déterminer les lois qui relient entre elles les raies spectrales, ont établi que, seul, le spectre primaire de l'hydrogène est composé de lignes dont les longueurs d'onde respectives relèvent d'une formule simple, connue sous le nom de formule de Balmer. Il est donc possible que l'émission lumineuse de l'hydrogène soit due à la vibration d'un seul électron.

Les spectres de tous les autres corps simples sont formés de raies que l'on ne peut relier en une formule unique. Quelques-unes forment des groupes justiciables d'une formule analogue à celle de Balmer et que l'on désigne sous le nom de séries. Mais ces séries sont toujours multiples et proviennent forcément de la vibration d'électrons distincts. Il faut donc admettre que la structure intime de l'atome comporte la présence de plusieurs électrons négatifs, susceptibles d'engendrer par leur mobilité les ondes électro-magnétiques dont est formée la lumière. Exner et Haschek ont même montré que la complexité du spectre et, par cela même, la multiplicité des électrons producteurs, croit avec le poids atomique des éléments.

§2. W. Ritz a tenté de donner une explication de ces formules en attribuant ces vibrations à l'influence de champs magnétiques intenses, provenant de pôles magnétiques distribués dans l'atome suivant des lois géométriques simples. Cette théorie nécessite l'intervention, à côté du corps vibrant, d'aimants élémentaires, les magnétons de P. Weis, qui apparaîtraient à côté des électrons comme les constituants universels de la matière.

La théorie des harmoniques de Lecoq de Boisbaudron est néanmoins loin d'être abandonnée. M. Deslandres a, en effet, montré que, dans les spectres de bandes, les raies composantes peuvent être divisées en séries identiques, dont les intervalles forment à peu près une progression arithmétique. D'après cet auteur, l'analogie est frappante avec la loi qui règle la succession des harmoniques des corps solides. MM. Hadamard et Fredholm ont également étudié mathématiquement le rapport qui existe au point de vue de la longueur d'onde entre les phénomènes spectroscopiques et les autres phénomènes vibratoires connus.

L'étude du phénomène de Zeeman dans les raies de séries corres-

pondantes, a conduit également Preston à formuler à ce sujet une règle qui semble affirmer leur communauté d'origine. Enfin nous verrons à propos des phénomènes de résonance que Wood a réussi à provoquer, dans les vapeurs de sodium et d'iode, des spectres à raies équidistantes, que peut seule expliquer l'hypothèse des vibrations harmoniques.

La question de la relation des raies spectrales avec le nombre des électrons n'est donc pas encore complètement élucidée, mais la spectroscopie apparaît désormais comme la méthode d'exploration la plus objective, pouvant solutionner ces problèmes d'astronomie atomique, suivant la pittoresque expression de Lodge.

Il est toutefois impossible de considérer les atomes des corps simples comme des unités indivisibles, ne possédant aucun élément composant commun. Les électrons négatifs font partie de la structure atomique; nous sommes amenés ainsi à nous demander quelle place ils y occupent, et quel est leur mode de répartition dans le composé complexe qui constitue l'atome des corps simples. On voit que les données objectives que nous possédons maintenant, permettent de pousser plus loin l'analyse et de formuler des hypothèses, dont on peut discuter la valeur sans sortir du domaine des faits.

53. *Théorie électrique de la matière.* — La théorie purement électrique de l'atome admet l'existence d'électrons négatifs et d'électrons positifs, groupés de manière à former un agrégat stable.

L'extrême petitesse attribuée aux électrons permettrait à ces corpuscules de se mouvoir facilement dans l'espace atomique. Le rayon de celui-ci est, en effet, en moyenne de l'ordre de 10^{-8} centimètre; or nous avons vu qu'en supposant la masse électronique constituée uniquement par l'inertie électromagnétique, le rayon de l'électron négatif est de 10^{-13} et celui de l'électron positif de 10^{-16} .

Dans ces conditions, on conçoit qu'un grand nombre d'électrons seraient susceptibles d'évoluer dans l'espace atomique, tout en conservant entre eux une distance suffisante pour que leurs champs électro-magnétiques n'empiètent pas les uns sur les autres. Cette distance serait en effet analogue à celle des planètes dans le système solaire.

On a donc pu concevoir l'atome comme un véritable système planétaire, dans lequel un grand nombre d'électrons tourneraient autour d'un centre; et l'on a calculé que la vitesse de rotation nécessaire pour donner naissance à des rayons lumineux de couleur rouge, serait d'environ 300 kilomètres à la seconde.

Quant à la situation respective des électrons positifs, les uns les

placent en groupe au centre du système; les autres, au contraire, les répartissent dans la partie la plus excentrique (Guye).

54. *Objections à la théorie électrique de la matière.* — Cette théorie purement électrique de la matière apparaît certainement comme une spéculation hardie que justifient jusqu'à un certain point les énormes progrès dus à la notion atomique de l'électricité. Néanmoins les objections qu'elle comporte sont de nature à faire supposer qu'elle ne correspond pas à la réalité des faits.

Nous avons vu plus haut que la forme sous laquelle on connaît objectivement l'électricité positive, est loin d'imposer la notion d'électrons positifs semblables aux électrons négatifs. En tout cas, si l'analyse spectrale montre parfois, comme l'a démontré Jean Becquerel, que ces charges positives peuvent participer à la production des raies lumineuses, ce n'est qu'à titre exceptionnel; et l'on peut affirmer avec la plupart des auteurs que, dans l'immense majorité des cas, les charges négatives sont seules mobiles dans l'édifice atomique.

D'autre part, l'énergie qui devrait être accumulée dans l'atome au cas où toute son inertie résulterait de l'inertie des électrons qu'elle contient, atteint un chiffre tellement élevé qu'il constitue une réelle difficulté pour la conception d'une théorie uniquement électrique de la matière. En effet, on a calculé qu'un gramme de matière devrait contenir dans ces conditions 2.10^7 chevaux-heures. (Drumeaux).

Une objection très sérieuse peut être également tirée de la perte d'énergie qui serait subie par l'atome par suite du rayonnement, ainsi que nous le verrons au chapitre IX. Le mouvement des électrons s'amortirait donc fatalement dans un espace de temps plus ou moins long (Wien).

Enfin, en se plaçant au point de vue chimique, il est difficile de concevoir comment pourrait se produire l'accolement de deux systèmes ainsi composés. Les molécules en résultant présenteraient forcément une instabilité peu compatible avec les faits connus.

55. *Théorie des anneaux de J.-J. Thomson.* — La théorie de lord Kelvin et de J.-J. Thomson se rapproche sensiblement de la précédente, dont elle diffère principalement par la répartition qu'elle attribue à l'électricité positive.

Dans l'hypothèse de lord Kelvin, l'électricité positive est distribuée d'une manière uniforme dans l'intérieur d'une sphère contenant les électrons négatifs. Ces derniers sont attirés vers le centre de la sphère et se repoussent les uns les autres avec une force inver-

sement proportionnelle au carré de leur distance réciproque. Ils prennent donc dans l'espace atomique une position dépendant de leur nombre, et la configuration interne de l'atome sera d'autant plus compliquée que le nombre de corpuscules sera plus grand.

Le problème semble inextricable, si l'on admet que les électrons sont libres de se mouvoir dans les trois directions. Pour simplifier, J.-J. Thomson ne les suppose mobiles que dans un plan et est arrivé par le calcul à des résultats intéressants.

Il suppose en effet que les électrons sont disposés en anneaux concentriques, et il a pu déterminer dans quelles conditions ces anneaux sont susceptibles de former un système stable, par suite de la répartition des corpuscules sur la circonférence périphérique et à l'intérieur du cercle qu'elle limite.

Nous ne pouvons entrer ici dans le détail des conclusions suggestives de J.-J. Thomson. Sa méthode est certainement très ingénieuse et elle a permis à son auteur de donner une hypothèse concrète de la nature de la valence et d'expliquer, jusqu'à un certain point, les séries de Mendéléeff.

D'autre part les calculs de J.-J. Thomson ont été vérifiés expérimentalement par Mayer. Cet auteur, en effet, a étudié les situations respectives que prennent, suivant leur nombre, de petits aimants mobiles à la surface d'un liquide lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un aimant fixe. Les figures, ainsi obtenues, rappellent d'une manière satisfaisante les anneaux de J.-J. Thomson.

56. *Objections à la théorie de J.-J. Thomson.* — La théorie de J.-J. Thomson est passible d'un grand nombre d'objections dont la principale est que, basée sur une conception plane de l'atome, elle ne peut évidemment correspondre à la réalité, l'atome étant un volume et non une surface.

D'autre part, ce que nous avons vu de la nature des rayons positifs, n'est pas conciliable avec l'existence d'une sphère positive homogène, et il est probable que les beaux travaux de J.-J. Thomson lui-même que nous avons cités plus haut, ont dû modifier sur ce point la conception atomique du grand physicien anglais.

Enfin elle est en contradiction flagrante avec ce que nous savons de l'édifice atomique. Pour J.-J. Thomson en effet, le nombre des corpuscules négatifs qui composent l'atome, n'est qu'incomplètement fixé. Sous des influences relativement faibles, l'atome est susceptible, soit d'acquérir, soit de perdre un certain nombre d'électrons. Ces derniers, sortant de la sphère positive ou y rentrant, modifient ainsi la charge électrique de l'atome, et lui donnent une valence plus

ou moins élevée suivant le nombre d'électrons acquis ou perdus. Or ce va-et-vient des électrons intra-atomiques, cette sorte d'incertitude sur le nombre déterminé d'électrons constituant l'atome, éveillent forcément l'idée d'un édifice instable, qui s'accorde peu avec l'intégralité que conserve l'atome au cours des réactions chimiques les plus brutales, ou sous l'influence des facteurs physiques les plus puissants.

Il semble plus rationnel d'admettre que les parties composant l'agrégat atomique sont plus solidaires les unes des autres, et que la soustraction ou l'addition d'électrons aurait pour résultat l'éroulement ou du moins le remaniement de tout l'édifice.

L'étude des phénomènes radioactifs illustre, on ne peut mieux, cette proposition. Quelle que soit la petitesse de la masse d'un électron par rapport à celle d'un atome radioactif, le départ d'un corpuscule négatif sous forme de rayon β est loin d'être indifférent et de se traduire uniquement par un changement de valence. Nous avons vu, en effet, que certains corps radioactifs n'émettent que des rayons β , et pourtant sous cette influence, les changements de propriété de l'atome sont tels que l'on passe, par exemple, de l'uranium X dont la durée n'est que de quelques jours, à l'ionium dont la période est d'environ 30 000 ans.

57. Hypothèse du mélange d'électrons et d'unités de matière.

— Ce sont ces considérations, et d'autres que nous allons étudier maintenant, qui nous ont poussé à rechercher si les faits connus ne pouvaient pas conduire à une hypothèse plus vraisemblable de la structure atomique, et il nous a semblé que celle que nous avons déjà sommairement indiquée plus haut (§ 36) est de nature à en donner une explication simple et satisfaisante.

Sans entrer dans des conceptions purement spéculatives sur la nature même de la matière, nous pensons que tout atome, sauf celui de l'hydrogène, est constitué par un agrégat de particules matérielles positives, unies entre elles électrostatiquement par l'interposition d'électrons, agissant à la manière d'un véritable ciment. La force électro-magnétique est très suffisante pour expliquer cet équilibre, puisque les recherches de Ritz, sur l'origine des raies spectrales, ont permis d'attribuer au champ magnétique intra-atomique la valeur énorme de 100 millions de Gauss.

Quant aux particules positives, l'étude des rayons positifs et des rayons α permet de supposer qu'elles sont de grandeur atomique, et comme on peut considérer que le poids atomique de l'hélium est un multiple exact de l'unité (4,002 pour $H=1$), il est probable que

l'atome d'hydrogène constitue l'élément matériel primordial, composant universel de tous les corps simples par son union avec l'atome d'électricité libre.

Cette hypothèse n'est, du reste, qu'une manière plus moderne de formuler la théorie de l'unité de la matière, qui a eu, tant au point de vue philosophique qu'au point de vue physico-chimique, ses heures de gloire et de déclin; nous allons rechercher si les nouvelles acquisitions de la physique sont de nature à lui apporter des preuves nouvelles et permettent de combattre les objections qui lui ont été opposées.

58. *L'unité de la matière.* — L'hypothèse de l'unité de la matière, c'est-à-dire de la constitution des atomes par l'agglomération d'un pantogène unique, est loin d'être nouvelle. Prout, en 1815, admettait déjà que l'atome d'hydrogène est l'unité de matière, et que tous les corps simples sont des polymères de l'hydrogène. Dumas (1857) donna à l'hypothèse de Prout l'appui de sa grande autorité, et admit comme vraisemblable que les poids atomiques des corps simples sont des multiples exacts de celui de l'hydrogène. Ce fait, s'il était démontré, serait une confirmation éclatante de l'existence d'une unité de matière qui ne serait autre que l'atome d'hydrogène.

Dans le but de vérifier cette proposition, Stas consacra de longues années à de patientes recherches sur la valeur précise des poids atomiques. Sa conclusion fut nettement défavorable. D'après les déterminations de Stas, il n'existe pas de commun diviseur des poids atomiques; l'hypothèse de Prout est une pure illusion; les atomes des corps simples sont des êtres distincts.

Des affirmations aussi nettes, venant couronner l'immense travail de Stas, portèrent un coup mortel à la théorie de l'unité de la matière, et pendant longtemps il n'en fut plus sérieusement question.

Néanmoins, les progrès de la science ont mis hors de conteste un certain nombre de faits objectifs, qui démontrent jusqu'à l'évidence la complexité des atomes. Nous avons vu, au commencement du chapitre, l'appui important que la spectroscopie a apporté à cette proposition.

59. *La radioactivité et l'unité de la matière.* — L'effritement des atomes radioactifs par la séparation d'atomes d'hélium prouve d'une manière irrécusable, qu'il existe dans l'atome d'uranium, ainsi que dans ceux de radium, de niton, de thorium, etc., un élément ou un groupement correspondant à l'atome d'hélium. Or, en ce qui

concerne l'hélium dont le poids atomique est exactement égal à quatre, on peut supposer qu'il est formé de l'union solide de quatre atomes d'hydrogène.

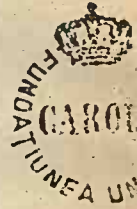
60. *L'évolution des étoiles et l'unité de la matière.* — Les recherches admirables de sir Norman Lockyer sur la composition chimique des étoiles viennent apporter un puissant argument en faveur de l'hypothèse de l'hydrogène, unité de matière.

D'après cet auteur, les étoiles les plus chaudes ne donnent que le spectre de l'hydrogène; puis apparaît celui de l'hélium. A une température inférieure, les spectres de ces gaz sont mélangés aux raies que l'on obtient avec les métaux portés aux plus hautes températures connues; ce sont les raies protométalliques. A une température plus basse encore, les gaz disparaissent entièrement et les spectres des métaux peuvent être décelés avec les caractères qu'ils présentent dans l'arc électrique. D'une manière générale, les éléments apparaissent dans l'ordre des poids atomiques croissants.

Se basant sur ces faits, sir Norman Lockyer admet que la matière évolue et que, sous l'influence des très hautes températures, les corps simples se dissocient progressivement pour arriver à se résoudre en deux formes primitives : l'hydrogène et l'hélium. Inversement, sous l'influence du refroidissement, les atomes d'hydrogène et d'hélium s'agrègent pour former des éléments dont le poids atomique va en croissant.

Les idées cosmogoniques de sir Norman Lockyer ont été soumises à de nombreuses critiques, principalement en ce qui concerne le rôle prépondérant de la température. Ses résultats mêmes ont été diversement interprétés (Poincaré). Mais les faits matériels sur lesquels il s'appuie, sont hors de conteste; et cela suffit pour placer ses observations au nombre des preuves les plus péremptoires en faveur de l'unité de la matière.

61. *Les rayons positifs et l'unité de la matière.* — Nous ne reviendrons pas longuement ici sur ce que nous avons dit des recherches de J.-J. Thomson, à propos des rayons positifs (chap. II). Nous rappellerons simplement que, quel que soit le gaz raréfié contenu dans l'ampoule de Crookes, on trouve, lorsque le vide est poussé très loin, un faisceau constitué par des particules matérielles ayant la masse de l'atome d'hydrogène; en même temps, le spectre de l'hydrogène apparaît constamment au voisinage du pôle positif. Des différentes explications qui ont été données de ce fait, la plus rationnelle consiste à admettre que, sous l'influence du bombarde-



ment cathodique, les atomes du gaz sont fractionnés en leurs éléments constitutifs dont l'hydrogène constitue le plus simple.

On ne peut nier que ces différents ordres de faits ne soient de nature à ébranler la foi absolue dans la rigueur des conclusions de Stas. La discussion sur la valeur précise des poids atomiques mérite donc d'être reprise.

62. *Les nouvelles déterminations des poids atomiques.* — De nombreuses déterminations de poids atomiques ont été faites pendant ces dernières années et il faut citer entr'autres les noms de Guye et de Richards, parmi ceux des auteurs qui ont cherché à procéder dans leurs expériences avec une rigueur sans cesse plus ingénieuse. Les résultats obtenus ont présenté de nombreux désaccords avec les chiffres intangibles de Stas; et cela doit déjà nous mettre en garde contre la valeur absolue des chiffres proposés, tant par les uns que par les autres, et jeter quelque suspicion sur la réalité de décimales, qui résultent plutôt de moyennes que d'expériences concordantes.

Néanmoins, il faut admirer la patiente ingéniosité avec laquelle les chimistes ont cherché et ont réussi souvent à triompher de nombreuses causes d'erreur, susceptibles de fausser, dans une certaine proportion, la détermination des poids atomiques.

63. *Les difficultés de la détermination des poids atomiques.* — En premier lieu, il faut placer la difficulté d'obtenir certains corps à l'état de pureté parfaite, principalement lorsqu'il s'agit de gaz ou de substances rares dont le critérium de pureté n'est pas toujours parfaitement établi.

Dans d'autres cas, l'obstacle provient des affinités chimiques du corps simple étudié. Il est parfois nécessaire de se contenter de méthodes physico-chimiques dont la précision, certes, est très grande, mais ne fait que gagner en rigueur, lorsque les méthodes chimiques peuvent apporter des résultats concordants. Souvent aussi, le rapport chimique entre le corps considéré et l'oxygène n'est déduit qu'indirectement des données expérimentales; la moindre erreur dans le poids atomique du corps intermédiaire, sur lequel porte directement l'expérience, se reproduit forcément dans la fixation du poids atomique vis-à-vis de l'oxygène.

Quel que soit le degré de perfection des balances employées, leur sensibilité a une limite et d'autre part, on sait depuis les recherches de Landolt, Sandford et Rey, Heydwiller, Morley, Guye, etc., que les poids semblent subir, dans les réactions chimiques, des variations sur l'étendue desquelles on n'est pas bien fixé, quoi que l'on

admette en général qu'elles puissent intéresser à peine la deuxième décimale des poids atomiques.

L'absorption des gaz ou de l'eau (Richards), la relative solubilité des composés les plus insolubles, la trop grande division de certains précipités, qui échappent aux filtrations les plus soigneuses, etc., sont encore des causes possibles d'erreur; c'est en cherchant à les éviter que Richards, Guye, etc., ont pu reconnaître la nécessité de reviser le plus grand nombre des poids atomiques déterminés par Stas.

64. *Les poids atomiques et l'unité de la matière.* — Actuellement, une commission internationale fixe chaque année les poids atomiques les plus probables; c'est dans les chiffres donnés pour 1912 que nous allons chercher une preuve en faveur de l'unité de la matière.

En premier lieu, il faut se souvenir que les nombres ainsi fixés sont des moyennes déduites de données expérimentales. Un apôtre infatigable et convaincu de l'unité de la matière, Hinrichs, dans un grand nombre de publications, a cherché à établir que les limites vers laquelle tendent ces moyennes, sont nombres entiers. L'ensemble des calculs et des courbes d'Hinrichs est certainement très impressionnant au premier abord; mais la base mathématique de la méthode a été elle-même récemment critiquée par Le Chatelier, qui lui conteste toute valeur pour l'indication des poids atomiques les plus probables.

Il nous semble plus simple et plus rigoureux de comparer entre eux les poids atomiques admis par la commission internationale, et de voir s'ils semblent se grouper autour des nombres entiers, ou si, au contraire, les décimales résultant des données expérimentales sont aussi irrégulièrement distribuées que le voudrait la loi des probabilités, au cas où les atomes des corps simples formeraient des êtres distincts, n'ayant entre eux aucune commune mesure.

Or, si l'on compare les poids atomiques, tels qu'ils figurent dans la table de 1912, on ne peut pas ne pas être frappé de l'énorme prédominance de corps dont le poids atomique correspond exactement à l'unité ou en diffère de moins de $1/10$, et il est vraiment étonnant que la plupart des auteurs passent sous silence une pareille coïncidence, qui ne peut pas être un résultat du hasard.

En effet, si nous prenons les 40 premiers corps simples, c'est-à-dire ceux dont les poids atomiques, inférieurs à 100, présentent les meilleures chances pour une exacte détermination, nous trouvons qu'ils se répartissent de la manière suivante.

| | |
|---|----|
| Correspondant exactement à un nombre entier | 8 |
| Décimales de 0,9 à 1. | 8 |
| — 0,0 à 0,1 | 11 |
| — 0,1 à 0,2 | 2 |
| — 0,2 à 0,3 | 1 |
| — 0,3 à 0,4 | 2 |
| — 0,4 à 0,5 | 2 |
| — 0,5 à 0,6 | 2 |
| — 0,6 à 0,7 | 2 |
| — 0,7 à 0,8 | 0 |
| — 0,8 à 0,9 | 2 |

Le groupement autour de l'unité, c'est-à-dire les corps dont les décimales vont de 0,9 à 1,1, devrait, d'après les probabilités en cas de fausseté de l'hypothèse de Prout, ne comprendre que 8 corps : soit le $\frac{1}{5}$ de 40 ou 20 p. 100. Or, nous voyons qu'il réunit 27 corps, soit 67,5 p. 100. Il est impossible d'admettre qu'une telle dérogation aux lois de la probabilité soit le simple fait du hasard; nous pouvons en conclure que la comparaison des poids atomiques doit être considérée comme un puissant argument en faveur de l'unité de la matière.

65. *Interprétation des décimales des poids atomiques.* — Reste à interpréter les exceptions. En dehors des causes d'erreur énumérées plus haut, la complexité même de l'atome peut fournir une explication des écarts entre les données expérimentales et les nombres entiers que l'on devrait trouver, si l'agrégat atomique était uniquement composé d'unités matérielles, possédant la masse de l'atome d'hydrogène. Il faut tenir compte en effet de la présence des électrons négatifs et de leur inertie électro-magnétique. Or dans l'état actuel de la science, nous n'avons aucune donnée sur la manière dont se comportent les électrons vis-à-vis des forces de gravité. Nous savons seulement l'influence qu'exercent sur eux les champs magnétique et électrique. Or, suivant les modalités de l'équilibre entre les masses positives et les électrons dont l'agglomération forme les atomes, il est parfaitement admissible que l'électricité terrestre puisse exercer une attraction ou une répulsion susceptible d'influer, dans une certaine mesure, sur les résultats des pesées. Depuis les recherches d'Ebert, Gerdien, Langevin et Moulin, etc., on sait en effet que la terre attire les ions gazeux positifs et repousse les ions gazeux négatifs. Il peut en être de même pour les molécules dont la charge, bien que toujours très faible, n'est pas forcément nulle comme nous le verrons plus loin. Bien entendu, plus l'atome est volumineux, plus les chances d'erreur provenant de ce fait sont grandes; c'est pourquoi on peut

considérer comme les plus exacts les poids atomiques les moins élevés.

Si donc nous prenons les 22 corps simples dont le poids atomique officiel est inférieur à 50, et si nous procédons comme précédemment, nous trouvons que 17, soit environ 80 pour 100, ne diffèrent pas de l'unité de plus de $1/10$. Les seules exceptions sont le néon, (20,2), l'argon (39,88), le magnésium (24,32) le silicium (28,3) et le chlore (35,46).

Les deux premiers corps appartiennent à la catégorie des gaz rares et leur indifférence chimique est telle que, seules, les méthodes chimico-physiques leur sont applicables. L'extrême difficulté que l'on éprouve à les purifier, peut très bien avoir déterminé la légère divergence des chiffres obtenus.

En ce qui concerne le magnésium et le silicium, les chiffres de 24,32 et de 28,3 proviennent d'expériences nouvelles; la grande majorité des déterminations antérieures avait fixé les poids atomiques de ces deux corps aux nombres entiers 24 et 28.

Reste le chlore, pour lequel le poids atomique de 35,46 à 35,5 semble bien acquis, et l'existence de cette fraction est certainement un argument sérieux à opposer à la théorie uniciste.

66. On ne peut néanmoins admettre avec quelques auteurs que l'unité de matière est égale à une fraction — la moitié dans l'espèce — de l'atome d'hydrogène : car alors on devrait trouver autour de la décimale 0,5 un groupement analogue à celui que l'on observe autour du nombre entier. Or parmi les poids atomiques des 40 premiers corps simples, 4 seulement, comme nous l'avons vu plus haut, présentent des décimales comprises entre 0,4 et 0,6. L'hypothèse semble donc peu admissible.

Il semble moins irrationnel de supposer que, pour ces corps exceptionnels, le véritable agrégat primitif est composé de plusieurs atomes ayant une unité commune. Par exemple, le poids atomique du chlore serait 71 et il se sectionnerait en deux atomes 35, et 36. Si l'unité en plus ou en moins ne se trouve pas sur la surface de combinaison telle que nous la définissons plus loin, les propriétés chimiques ne seront pas modifiées. Une semblable hypothèse, tout en n'étant qu'à demi satisfaisante, est, à notre avis, moins invraisemblable que toute théorie qui exclurait l'unité de la matière et ne pourrait donner aucune explication rationnelle de la radioactivité, de l'évolution des étoiles, de la nature des rayons positifs ni du groupement des poids atomiques, que nous avons signalés plus haut.

67. *La structure atomique.* — Si donc nous résumons en quelques mots les notions acquises dans ce chapitre, l'hypothèse qui nous semble la plus vraisemblable sur la composition de l'atome est la suivante :

Les atomes sont formés par l'agglomération, sous l'influence de l'énergie électrique, de particules négatives et de masses positives. Nous connaissons bien les éléments négatifs qui ne sont autres que les électrons ou atomes d'électricité libre. La nature des masses positives est moins certaine. Néanmoins tous les faits connus sont conciliables avec l'hypothèse suivant laquelle il existe une unité d'électricité positive, qui est l'atome matériel d'hydrogène. Cette unité d'électricité positive serait donc en même temps l'unité de matière à laquelle, par suite de sa formation dans et par l'éther, il convient d'attribuer la forme sphérique; la sphère est en effet le solide géométrique dont la surface est la plus petite par rapport au volume.

Un atome peut donc être représenté d'une manière très vraisemblable par un agrégat de sphères identiques, en nombre égal aux unités du poids atomique, réunies entre elles par un ciment plastique formé d'électrons.

La forme de l'atome sera conditionnée par l'équilibre entre les sphères matérielles et les électrons; mais en tout cas, la liaison ne sera pas absolument rigide et, étant de nature énergétique, présentera une élasticité compatible avec un certain degré de déformabilité de l'atome, comme l'ont signalé de nombreux auteurs parmi lesquels il convient de signaler Davy, Braun, Muller-Erzbach, Hagermann, Traube, Richards et ses élèves. D'autre part, sous les influences extérieures, l'électron est susceptible d'entrer en vibrations; mais la force qui le rappelle à sa position d'équilibre étant constante, la période de la vibration, sera également constante. C'est ainsi que l'on peut, avec Wien, Horton, expliquer l'invariabilité des raies spectrales.

BIBLIOGRAPHIE

- BUNSEN et KIRCHOFF. *Pogg. Ann.*, t. 110, p. 161. — *Ann. chim. et phys.*, 1861, t. 62, p. 452, 1862, t. 64, p. 257, 1863, t. 63, p. 181.
- RYDBERG.
- JEAN BECQUEREL. *C. R. Acad. sciences*, 1906, t. 142, p. 775, 874. — *Rad.*, 1908, t. 6, p. 356.
- BALMER. *Wied. Ann.*, 1885, t. 25, p. 80. — *Journ. phys.*, 1886, série II, t. 5, p. 515.
- EXNER et HASCHKE, cités par Urbain. *Introduction à l'étude de la spectrochimie*, p. 241, Paris, Herman, 1911.
- GUYE. *Journ. de chimie physique*, 1904, t. 2, p. 549 et 1905, t. 3, p. 188.
- DRUMEAUX. *La théorie corpusculaire de l'électricité*, Paris, Gauthier-Villars, 1911.
- WIEN. *Ueber Elektronen*, Leipzig, 1909.

- LORD KELVIN. *Philog. Mag.*, 1902, t. 3, p. 257.
 J.-J. THOMSON. *Phil. Mag.*, 1904, t. 7, p. 237.
 MAYER. *Phil. Mag.*, 1879, t. 9, p. 98.
 RITZ. *Revue gén. des sciences*, 1909, p. 171.
 PROUT. *Du rapport entre les pesanteurs spécifiques des corps dans leur état gazeux et des poids de leurs atomes*, 1815.
 DUMAS. *Mémoire sur les équivalents de corps simples*, 1857.
 STAS. *Bull. Acad. royale de Belgique*, 2^e série, t. X, n^o 8.
 SIR NORMAN LOCKYER. *L'évolution inorganique. Bibl. scient. internat.*, Paris, Alcan, 1905.
 H. POINCARÉ. *Leçons sur les hypothèses cosmogoniques*, Paris, Hermann, 1911, p. 229.
 GUYE. *Journ. de Chim. physique*, 1906, t. 4, p. 174.
 RICHARDS. *Proced. Amer. Acad., passim depuis 1893*. — *Publ. Carnegie Institut*, n^o 1 à 76. *Zeitschrift physik., Chem., passim depuis 1902*. — En français, *Journ. Chim. Phys.*, 1908. — *Revue scientifique*, 1912, 1^{er} semestre, p. 321.
 LANDOLT. *Sitzungs. Ak. d. Wissen. Berlin*, 1906, t. 8, p. 266.
 SANDFORD et REY cités par Guye. *J. chim. phys.*, 1906, p. 184.
 HEDWILLER cité par Guye. *J. chim. phys.*, 1906, p. 184.
 MORLEY. *Zeits. f. phys. chim.*, 1905, t. 20, p. 450.
 HINRICHS. *C. R. Acad. sciences*, 1893, t. 116, p. 695, 753. t. 117, p. 1075 et *passim* depuis cette date. — *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1907, t. 67, p. 733; 1908, t. 68, p. 155, t. 69, p. 454 et *passim*.
 LE CHATELIER. *C. R. Acad. sciences*, 1912, t. 155, p. 110.
 EBERT. *Phys. Zeitschrift*, 1901, t. 2, p. 662; 1902, t. 3, p. 338; 1903, t. 4, p. 93, 162; 1904, t. 5, p. 135, 499; 1905, t. 6, p. 825, 828. — *Jahrb. d. Radioactiv. u. Elektronik*, 1906, p. 61.
 GERDIEN. *Phys. Zeitschrift*, 1903, t. 4, p. 632, 660; 1905, t. 6, p. 433, 465, 647, 800.
 LANGEVIN et MOULIN. *Radium*, 1907, t. 4, p. 218.
 DAVY. *Collected Works*, 1840, t. 3, p. 133.
 V. BRAUN d'après Johnson. *J. Chem. Soc.*, 1877; t. 31, p. 252.
 MÜLLER-ERZBACH. *Ber. deut. chem. Gesell.*, 1881, t. 14, p. 517 et 2043.
 HAGEMANN. Berlin. Friedländer, 1900.
 TRAUBE. *Techn. Vorträge d. Ahrens.*, t. 4, p. 256.
 HORTON. *Phil. mag.*, 1911, t. 22, p. 114.

CHAPITRE V

LA MOLÉCULE ET LA FORME DES ATOMES

68. *La réalité moléculaire.* — Dans les conditions cosmiques de notre univers, les atomes n'ont, en grande majorité, aucune tendance à rester isolés. Aussi les molécules mono-atomiques ou masses libres composées d'un seul atome, constituent une exception. Sous des influences que nous allons maintenant étudier, les atomes se réunissent entre eux pour former des molécules polyatomiques. Ces agrégats peuvent être composés d'atomes de même espèce — ce sont les molécules des corps simples — ou d'atomes d'espèces différentes — ce sont les molécules des corps composés.

Les lois chimiques règlent la formation des molécules qui apparaissent ainsi comme les plus petites unités possibles d'un corps chimiquement défini. On peut, en effet, théoriquement diviser un corps de manière à isoler ses molécules, sans en changer la nature chimique. Mais si l'on pousse plus loin la dissociation, la molécule chimique est détruite; et les atomes ou les radicaux isolés ont des propriétés chimiques différentes de celles des molécules dont la dislocation les a mis en liberté.

La notion de molécule est donc bien distincte de la notion d'atome, quoi qu'elles aient été longtemps confondues jusqu'aux travaux de Dumas, de Gaudin et de Gerhardt.

De même que l'atome ou l'électron, la molécule ne doit pas être considérée comme une abstraction. Nous connaissons le poids de la molécule qui est la somme du poids des atomes composants. La théorie cinétique des gaz, la pression osmotique, la cryoscopie, etc., démontrent qu'il ne s'agit pas là simplement d'une conception théorique. Il existe toute une physique moléculaire reposant sur des bases solides et récemment encore, comme nous le verrons à propos du mouvement brownien, Jean Perrin apportait de nouvelles preuves de la réalité moléculaire.

Au point de vue chimique, l'union des atomes entre eux pour la formation des molécules est dominée par la propriété atomique que l'on appelle l'atomicité, ou la valence des atomes.

69. *La valence atomique.* — La notion de valence dérive de la loi de Dalton sur les équivalents chimiques. On a depuis longtemps remarqué que dans une molécule complexe, un atome peut être remplacé par un autre d'une espèce différente, sans que les propriétés chimiques ou physiques du corps composé en soient modifiées d'une manière radicale. Les atomes, ainsi susceptibles de se substituer l'un à l'autre, sont dits chimiquement équivalents. Ainsi, par exemple, dans un premier groupe on trouvera, Fl, Cl, Br, I, Li, K, Na, etc.; dans un second, O, Mg, Zn, S, Ca, Sr, etc.; dans un troisième, B, Az, P, As, Sb, etc.; dans un quatrième, C, Si, etc. Si l'on compare les groupes entre eux, on s'aperçoit que les corps composant l'un d'eux, peuvent être substitués à un corps appartenant à une autre série, mais non plus dans la proportion d'un atome contre un atome; au contraire, un certain nombre d'atomes d'un groupe peut remplacer un nombre différent d'atomes appartenant à un autre groupe. On est ainsi amené à comparer la valence de ces divers éléments et à en déterminer la valeur quantitative. La valence de l'hydrogène étant prise pour unité, les corps qui peuvent être remplacés par un atome d'hydrogène sont dits univalents; ceux qui nécessitent l'intervention de deux, trois, quatre atomes d'hydrogène, sont dits, bivalents, trivalents, quadrivalents. Dans l'énumération faite plus haut, le premier groupe est univalent, le second bivalent, le troisième trivalent, le quatrième quadrivalent.

Ce que nous disons ici pour les atomes, peut également s'appliquer à des groupes d'atomes, formant ce que l'on nomme un radical. Par exemple CH^3 est monovalent, CH^2 ou CO , bivalent, CH , trivalent, etc.

Cette notion de valence est, après celle du poids atomique, une des plus concrètes parmi les notions chimiques que nous puissions acquérir sur un atome; elle présente donc un intérêt capital au point de vue de la classification des corps simples en familles naturelles.

70. *Variabilité de la valence.* — Il faut néanmoins se garder d'attribuer à la valence une valeur trop absolue. Certains corps, en effet, peuvent, dans certains cas, passer d'un groupe dans un autre et présenter ainsi une valence variable. Ainsi, par exemple, l'union du carbone à l'oxygène dans le gaz CO ne peut s'expliquer que par une diminution de la valence du carbone, ou par une augmentation de

la valence de l'oxygène. L'azote est trivalent dans $Az II^3$ et quintivalent dans $Az II^4O$. On pourrait multiplier ces exemples.

Néanmoins il existe pour chaque corps une valence prédominante qui suffit à le caractériser. Quant aux variations, on a cherché à les expliquer par l'existence de valences secondaires (Werner), ou de combinaisons moléculaires (Naumann). Ces explications peuvent paraître satisfaisantes lorsqu'il s'agit d'une augmentation du nombre des valences au-dessus de la valence normale; mais elles semblent bien insuffisantes pour rendre compte des cas où il s'agit au contraire d'une diminution de celle-ci.

71. *Valence et affinité.* — Il existe parfois, ainsi que nous allons le voir dans le paragraphe suivant, une réelle confusion entre l'affinité et la valence.

L'affinité, qui est la force chimique proprement dite, correspond à l'attraction réciproque qui existe entre les atomes et détermine leur combinaison. Elle peut être mesurée comme une *quantité*.

La valence correspond au contraire à la possibilité d'exercer cette attraction vis-à-vis de un ou de plusieurs atomes. Si l'atome est monovalent, il n'existe entre lui et un autre atome qu'un point de contact possible sur lequel s'exerce l'affinité; s'il est bivalent, il peut se combiner par deux points, par trois s'il est trivalent, etc., et ainsi de suite. La valence peut donc se mesurer par le nombre de *directions*, suivant lesquelles l'affinité peut s'exercer sur les autres atomes.

Cette distinction semble avoir été méconnue par nombre de chimistes, qui semblent considérer la valence comme un multiple de l'affinité, le pouvoir de combinaison étant, de par l'intensité de l'affinité, limité à un atome chez les monovalents, à deux atomes chez les bivalents et ainsi de suite.

Cette manière de voir est certainement erronée; car en mesurant thermochimiquement l'énergie d'affinité chez un corps polyvalent, on devrait, constamment et dans un rapport direct avec la valence, trouver cette dernière plus considérable que chez un atome monovalent. Or il n'en est rien: le platine, par exemple, présente une affinité générale beaucoup moins intense que le fluor, bien que ce dernier corps soit monovalent et que le platine se montre fréquemment octovalent. Nous verrons en effet, plus loin, que la distinction entre valences négatives et valences positives, formant une somme égale chez tous les corps, est une hypothèse inutile et ne correspond pas à la réalité des faits.

HYPOTHÈSES SUR LA NATURE DE LA VALENCE

L'affinité est donc une notion énergétique; la valence, au contraire, une notion topographique. Nous dirons d'abord quelques mots des théories qui ne tiennent pas compte de cette distinction et qui sont par cela même des théories plutôt de l'affinité que de la valence.

72. *Théories quantitatives de la valence. Théories non électrochimiques.* — Parmi celles-ci, un premier groupe peut comprendre les opinions des auteurs qui font de l'affinité, confondue avec la valence, la manifestation d'une forme d'énergie plus ou moins distincte de l'énergie électrique.

Théorie de Werner. — A ce groupe appartient la théorie de Werner, qui est plutôt négative que positive; car tout en niant que la valence puisse être une force individuelle dirigée, Werner affirme l'existence de valences principales et de valences secondaires suivant qu'elles s'exercent entre des radicaux, pouvant ou non constituer des ions indépendants. Il y a là une confusion évidente avec l'affinité dont les travaux de Werner, très nourris de faits, donnent une définition plutôt qu'une explication.

Théorie de Barlow et Pope. — Barlow et Pope dans des recherches récentes sur la cristallisation, considèrent également que l'action de l'atome s'exerce d'une manière uniforme dans toutes les directions. D'accord avec Sollas, ils admettent que les agrégats moléculaires sont stabilisés par une force attractive, qui pourrait être analogue à la gravité et contre laquelle agit une force répulsive, formée probablement par l'énergie cinétique de l'atome. Ces forces s'exercent dans une partie définie de l'espace qui varie suivant l'atome ou le radical considéré; et la valence serait directement proportionnelle au volume de la sphère d'influence atomique. Il se peut que la théorie de Barlow et Pope, comme le montrent les ingénieuses figures de leur mémoire, aide à la compréhension des phénomènes cristallographiques; mais elle semble mal s'accorder avec les données chimiques et perd toute vraisemblance, si on veut l'appliquer à des molécules gazeuses.

73. *Théories électrochimiques.* — Les théories électrochimiques s'appuient au contraire sur des faits bien établis. On sait en effet qu'en une première approximation, les atomes et les radicaux pouvant former des ions, se répartissent en deux groupes, entre lesquels il existe un évident contraste polaire; car on observe une vive affinité

entre les représentants des deux groupes différents, alors que l'on constate une indifférence chimique presque complète entre les éléments d'un même groupe. D'un côté se trouvent l'hydrogène, les métaux, certains radicaux tels que AzH^+ , etc.; l'autre groupe est composé des métalloïdes et de radicaux tels que OH , SO^+ , etc.

Or, comme nous le verrons dans les phénomènes de l'électrolyse, tous les représentants du premier groupe se portent à la cathode, et ceux du second groupe à l'anode. On peut donc affirmer que le contraste polaire, qui apparaît entre les corps doués d'une affinité chimique réciproque, est de nature électrique.

Telle est la base sur laquelle Davy et surtout Berzelius ont édifié l'électrochimie.

Leur doctrine était fondée sur la théorie dualistique de l'électricité. La voici dans toute sa simplicité : certains atomes possèdent une charge positive, d'autres au contraire une charge négative. Ils s'attirent donc l'un l'autre, et la molécule neutre, qui résulte de la jonction des deux atomes chargés d'électricités opposées, est maintenue dans un état stable par l'attraction électrique.

Malgré son insuffisance, la théorie de Berzelius a rendu de grands services; mais elle ne peut expliquer certains phénomènes tels que la formation de molécules stables par la réunion de deux atomes de même espèce.

Elle a reçu l'appui de la grande autorité d'Helmoltz, et Blomstrand la reliait à la notion de valence de la manière suivante, confirmée par Hinrichsen : « l'intensité de l'affinité électro-chimique d'un atome est inversement proportionnelle à la valeur numérique de sa valence. »

74. Théories électroniques de la valence. — La théorie électronique trouvait dans l'affinité une application toute indiquée. Pour J.-J. Thomson et pour Lodge, c'est la perte ou l'acquisition d'électrons qui décide du sens de la charge d'un atome et le nombre d'électrons acquis ou perdus fixe la valence. Un atome est univalent et négatif, s'il acquiert facilement un électron, univalent et positif, s'il le perd avec la même facilité.

Nous avons vu plus haut les objections considérables que suscite cette conception de l'atome, et combien la stabilité reconnue de l'édifice atomique semble s'opposer à cet échange incessant d'électrons, entrant et sortant de l'atome. En outre, les atomes polyvalents devraient présenter des formes intermédiaires, dans lesquelles la valence pourrait être réduite à l'unité lorsque le nombre d'électrons perdus ou acquis serait inférieur à la valeur maxima. Ainsi l'atome neutre d'oxygène n'ayant perdu qu'un électron, devrait

être monovalent, le carbone mono, bi, trivalent. Or on sait que dans les valences variables, les modifications de chiffres se font le plus souvent de 2 en 2, certains corps ayant habituellement une valence paire et certains autres, une valence impaire. Enfin la théorie électronique de Thomson et de Lodge ne tient absolument compte que de l'intensité de l'affinité, et nullement de sa direction.

75. *Théories topographiques de la valence.* — Il semble que ce soit Crum Brown qui le premier se préoccupa d'une théorie topographique de la valence. Pour lui l'affinité de chaque atome est la résultante de deux sortes de forces attractives, l'une négative et l'autre positive, agissant sur des points différents de l'atome. Ces points d'action sont les pôles de l'atome et la valence est déterminée par le nombre de ces pôles. Crum Brown ne considère pas comme électriques les forces mises en action dans l'affinité; néanmoins il admet qu'elles peuvent partiellement ou complètement être neutralisées par l'électricité.

La même préoccupation topographique apparaît dans la théorie d'Ensrud. Pour cet auteur, les atomes sont composés de noyaux de grande densité, entourés d'une atmosphère de densité beaucoup moindre. Les atmosphères se repoussent entre elles et les noyaux s'attirent. La valence se manifeste dans la direction du noyau qui est supposé excentrique. En cas de pluralité de noyaux, la valence est multiple et est déterminée par le nombre des noyaux et leur position. On voit le nombre d'hypothèses que met en jeu cette théorie peu vraisemblable.

Pour Abegg, Abegg et Bodländer, la direction des valences est rejetée au second plan; mais néanmoins une certaine polarité des atomes résulte fatalement de la théorie de ces auteurs.

D'après celle-ci, il faudrait attribuer à chaque atome un certain nombre de valences normales et de contrevalences dont la somme est toujours égale à 8. Les valences normales des métaux sont positives; celles des métalloïdes sont négatives. Inversement les contrevalences des métaux sont négatives et celles des métalloïdes positives. Les corps peuvent être ainsi groupés en sept familles de la manière suivante.

| | | | | | | | |
|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Valences normales : | +1 | +2 | +3 | ±4 | -3 | -2 | -1 |
| Contrevalences : | -7 | -6 | -5 | ±4 | +5 | +6 | +7 |

Il faut néanmoins signaler que, dans les travaux d'Abegg, on voit,

pour la première fois, apparaît la notion de l'électro-affinité, c'est-à-dire de l'affinité de l'atome pour l'électron, étudiée depuis quantitativement par Kœnigsberger.

La théorie d'Abegg rend compte de certains faits chimiques, mais se trouve souvent en défaut. Elle n'explique que difficilement la stabilité des molécules formées d'atomes de même espèce.

76. *Théorie de Ramsay.* — Avec Ramsay, nous abordons la notion topographique de la valence en même temps que la théorie électronique de l'affinité. Pour le grand chimiste anglais, l'électricité est un élément chimique et les atomes sont formés de l'union des ions avec les électrons. Ces derniers, incorporés aux atomes, servent de trait d'union dans la formation des molécules. Par exemple l'ion Na^+ , s'unissant à un électron forme l'atome NaE , qui, s'unissant au chlore, donne le chlorure de sodium NaECl .

La théorie de Ramsay marque un progrès capital dans la notion de la valence. Il est regrettable que l'auteur ait cru nécessaire de la déformer en admettant par exemple l'existence de réserve d'électrons latents, qui jouent un rôle, soit dans les valences variables, soit dans les molécules formées d'atomes de même espèce. Il en résulte que pour Ramsay, la molécule de chlore serait $\text{E}_6\text{ClEClE}_7$. Nous verrons plus loin comment il nous semble possible d'éviter de pareilles complications.

77. *Théorie de Stark.* — Stark a donné à la théorie de Ramsay une forme encore plus topographique. Pour lui, la surface de la sphère qui représente l'atome, a une structure assez compliquée. Elle se compose de parties positives et de points négatifs correspondant à la présence d'électrons, faisant partie de l'atome, et que Stark désigne sous le nom d'électrons de valence. Le nombre de ces électrons, susceptibles d'agir sur la surface de l'atome, détermine la valence. On peut faire à la théorie de Stark le même reproche qu'aux précédentes. Il est difficile de réaliser, d'après elle, une molécule diatomique composée de deux atomes semblables, telles que H^2 , O^2 , Cl^2 . Si, en effet, l'unique électron de valence de l'hydrogène ou du chlore fixe un atome semblable par sa partie positive, l'électron de ce second atome reste libre et n'a pas de raison de ne pas s'attirer un troisième atome, et ainsi de suite, de manière à former non plus une molécule diatomique, mais une série linéaire d'atomes liés entre eux de manière semblable.

78. *Théorie de Friend.* — Friend a cherché à concilier dans une théorie mixte les avantages des théories de Ramsay, de Stark et d'Abegg. Pour lui, il y a trois sortes de valence, les valences négatives libres, les valences positives libres, et des valences résiduelles ou latentes. Ces dernières correspondent aux valences neutres de Spiegel ou aux doubles valences électriques d'Arrhénius. L'union des atomes se fait par l'attraction des centres électrisés de sens contraire, et la stabilité de la molécule dépend du rayon de la sphère atomique et de l'angle que font les rayons joignant le centre de la sphère aux points de la surface chargée d'électricité différente. Cette théorie est passible des mêmes objections que celle de Stark dont elle se rapproche beaucoup.

79. *Critique des théories électroniques de la valence.* — En somme, si ce que nous connaissons maintenant de la structure des atomes chimiques donne une probabilité prépondérante aux théories électroniques, aucune de celles formulées jusqu'ici ne fournit une explication complète des faits observés. On peut donc en conclure que les hypothèses sur lesquelles elles sont basées, sont inexactes ou du moins ne sont que partiellement exactes.

Si l'on analyse les théories de J.-J. Thomson, Abegg, Ramsay, Stark, Friend, on rencontre implicitement ou explicitement les trois hypothèses suivantes.

1° L'atome est neutre et se différencie ainsi de l'ion qui possède une charge électrique;

2° les électrons qui agissent dans la valence se trouvent à l'intérieur de l'atome;

3° l'atome a une forme sphérique.

80. *La neutralité électrique de l'atome.* — La neutralité de l'atome est affirmée explicitement par Ramsay, Stark, implicitement par les autres auteurs. En effet pour qu'une molécule puisse se former par la juxtaposition de deux atomes de même espèce et si l'on admet que la force qui les unit réside dans l'atome et non au dehors, il faut que ces deux atomes pris globalement soient électriquement neutres; sinon ils se repousseraient évidemment l'un l'autre.

Or, en chimie, nous ne connaissons pas d'atomes libres neutres, autres que ceux des gaz rares. En effet les molécules polyatomiques sont incontestablement très voisines de la neutralité; mais toutes les fois qu'un atome isolé s'en sépare, c'est sous forme d'ion possédant une charge électrique. Si la molécule d'hydrogène H_2 est neutre, on ne connaît, au moins dans les solutions, l'atome d'hydro-

gène que sous forme d'ion positif. De même la molécule Cl^2 est neutre, mais l'atome Cl ne se rencontre libre que sous forme d'un ion négatif. Une forme délicate d'étude des atomes isolés consiste dans l'examen des rayons positifs déviés. Or J.-J. Thomson a pu rencontrer des atomes II possédant une charge positive, plus rarement des atomes II possédant une charge négative, mais jamais il n'a rencontré expérimentalement d'atomes neutres. Il en est de même des atomes Cl, C, Az, etc.

L'hypothèse d'un atome neutre, distinct de l'ion, est donc purement gratuite et ne repose sur aucun fait expérimental.

81. *Électrons intra-atomiques et interatomiques.* — Cette hypothèse n'est d'ailleurs nullement nécessaire, si l'on repousse également la seconde hypothèse fondamentale, suivant laquelle les électrons dont la présence ou l'absence détermine la charge de l'atome, sont intérieurs et en forment partie intégrante. Il suffit alors d'admettre que tous les atomes ont une charge positive, pour comprendre qu'ils puissent être agglomérés par des électrons interatomiques.

La molécule, dans cette hypothèse, serait donc formée de la même manière que l'atome par un mélange de matière positive et d'électrons; mais l'union existant entre deux agrégats atomiques est moins intime que celle qui maintient les unités de matière constituant l'atome. Celui-ci constitue un agrégat de premier rang, la molécule un agrégat de second rang.

Cette hypothèse explique parfaitement la formation des molécules composées d'atomes de même espèce, formation qui constituait comme nous l'avons vu, la pierre d'achoppement des théories précédentes.

Au contraire deux atomes possédant chacun une charge positive capable de neutraliser la moitié de la charge d'un électron négatif, seront très solidement unis par cet électron et formeront une molécule aussi stable que si elle était formée d'atomes différents.

L'attraction d'un atome pour l'électron sera évidemment en raison directe de sa charge positive. Or comme nous le verrons, cette charge positive étant répartie topographiquement par valence, il faut considérer non la force attractive globale de l'atome, mais la force attractive de chaque valence.

Du fait que l'électron est l'atome d'électricité, il n'est nullement nécessaire d'en conclure que chaque valence correspond soit à un électron entier soit à un multiple-exact de l'électron. La charge d'un atome, ayant fixé un électron, est égale à la somme algébrique de la

charge négative de l'électron, et de la charge positive de l'atome. Si cette somme est nulle, c'est-à-dire si l'électron est complètement neutralisé par l'électricité positive de l'atome, la molécule ainsi formée n'a aucune tendance à fixer un nouvel atome ou un nouvel électron; elle est chimiquement neutre et monoatomique.

Un exemple très net nous est fourni par les rayons α . D'après notre théorie, ces rayons sont constitués par des atomes d'hélium libres, dont la charge positive correspond à la charge négative d'un électron ou à un multiple exact de cette charge. Après fixation de ce ou ces électrons, l'atome d'hélium devient la molécule d'hélium que l'on sait être monoatomique et chimiquement inerte.

Le plus souvent, la valeur positive d'une valence est inférieure à la valeur négative de l'électron, et il est nécessaire que plusieurs atomes concourent à la neutralisation de l'électron. L'agrégat qui en résulte forme une molécule polyatomique qui, pour se rapprocher de la neutralité électrique, devra comprendre un nombre d'électrons égal à la moitié de la somme des valences des atomes qui la composent.

Prenons par exemple l'atome d'hydrogène et admettons qu'il possède une charge positive correspondant environ à la moitié d'un électron, considéré comme atome d'électricité. L'accolement d'un électron à l'atome d'hydrogène formera une molécule non plus neutre comme l'atome d'hélium, mais ayant une charge résiduelle négative égale à un demi-électron. La rencontre d'un second atome d'hydrogène détermine la fixation de ce dernier et la formation d'une molécule biatomique d'hydrogène à peu près neutre. Je dis à peu près neutre; car J.-J. Thomson, dans son étude si précise des rayons positifs, a toujours trouvé que la molécule d'hydrogène possède une légère charge positive, mesurable par sa déviation dans un champ magnétique.

Les molécules composées d'atomes différents ont un mode de formation analogue. Voici par exemple un atome de chlore. Il possède une charge positive très marquée et a donc pour l'électron une affinité considérable; mais néanmoins, après la fixation d'un électron, la molécule ainsi formée possède un excédent de charge négative et doit se compléter par l'adjonction d'un autre atome de manière à se rapprocher de la neutralité électrique. Toutefois, si sous une influence quelconque, la molécule est rompue, l'atome chlore entraînera avec lui l'électron, formant la liaison moléculaire, et deviendra un ion négatif.

Nous pouvons donc, d'ores et déjà, fixer les conditions d'affinité d'un atome monovalent ou d'une valence déterminée d'un atome

polyvalent. La force, fixant les deux atomes à l'électron qui leur sert de liaison, sera d'autant plus grande, que la quantité d'électricité positive globale des deux atomes sera plus voisine de la valeur négative de l'électron. Si en effet cette somme est plus petite, l'électron sera incomplètement fixé par les deux atomes; si au contraire elle est sensiblement plus grande, la répulsion des deux masses positives apportera à la molécule un élément d'instabilité.

Nous ne pouvons nous étendre plus longuement sur les nombreuses considérations chimiques qui découlent de l'hypothèse des électrons interatomiques. Nous aurons à y revenir dans les chapitres suivants et renvoyons le lecteur désireux d'un développement plus étendu à notre ouvrage en cours de préparation sur l'atomistique objective. Nous devons néanmoins signaler ici que l'hypothèse de la situation interatomique des électrons-liaisons donne une explication rationnelle de certains phénomènes physiques.

On a pu en effet déterminer le nombre d'électrons qui entrent en jeu dans certains phénomènes, tels que la dispersion de la lumière (Drude), la réfraction moléculaire (Isidor Traube), la phosphorescence, etc.; les chiffres obtenus indiquent avec une grande approximation que le nombre d'électrons qui participent à ces phénomènes, est égal à la somme des valences des éléments chimiques présents. Ces calculs sont basés sur une valeur de l'électron égale à la charge positive d'un ion H^+ . Nous croyons pouvoir démontrer que la charge de l'électron négatif est approximativement double (chap. VIII). Dans ce cas, le nombre des électrons actifs serait égal aux liaisons interatomiques; et il est facile de comprendre que, moins fixés que les atomes électriques intraatomiques, les électrons interatomiques puissent plus facilement réagir aux actions extérieures.

Nous verrons également plus loin, combien la conductibilité métallique et la théorie électronique des métaux deviennent d'une conception simple, si l'on admet l'hypothèse des électrons interatomiques.

LA FORME DES ATOMES

Il nous reste à examiner maintenant le côté topographique de notre théorie de la valence, et nous devons nous demander d'abord quelle est la raison déterminante des directions différentes dans lesquelles s'exerce l'affinité.

82. *L'atome n'est pas sphérique.* — Le problème est extrêmement difficile à résoudre si, comme la plupart des auteurs, on attribue aux atomes une forme sphérique. On sait, en effet, qu'à la surface d'une sphère, le potentiel est uniformément distribué. Sur un atome sphérique, l'attraction serait égale en tous les points, et le nombre de valences serait uniquement conditionné par l'intensité de la charge positive, ce qui est, comme nous l'avons vu, contraire aux faits établis. D'autres raisons militent également contre la forme sphérique des atomes, et permettent de leur attribuer avec beaucoup de probabilité des formes géométriques différentes.

Sans les développer ici, nous signalerons les arguments que l'on peut tirer de la difficulté d'interpréter, dans l'hypothèse des atomes sphériques, les phénomènes de cristallisation, de réfraction, de polarisation.

De même si le volume, et non la forme, différencie entre eux les atomes, la courbe des propriétés atomiques devrait se présenter sous une forme continue et ne pas affecter l'apparence périodique qu'ont montrée les recherches de Champcourtois, Newlands, Lothar Meyer et Mendeleeff. Il est au contraire naturel d'admettre entre les atomes des différentes familles chimiques, une relation morphologique qui détermine leurs propriétés principales (valence, isomorphisme, etc.).

De même, certains corps, comme l'argon et le calcium, possèdent le même poids atomique. Comment ne pas expliquer par une différence dans l'arrangement des unités qui les composent, la diversité si frappante de leurs propriétés chimiques? La même supposition peut être faite pour le nickel et le cobalt.

La filiation des atomes radioactifs, dont les propriétés physiques et chimiques sont si différentes, évoque également l'idée d'un remaniement complet de la forme de l'atome, qui recherche un équilibre nouveau par suite du départ d'un électron négatif ou d'un groupe de quatre unités de matière.

Enfin, quand on considère les atomes de faible poids atomique, on reconnaît que si, comme il est vraisemblable, l'on attribue à l'unité de matière une forme sphérique, il est impossible de constituer une sphère avec un petit nombre d'unités. Par exemple, la seule forme solide, susceptible de résulter de l'union rigide de quatre sphères, est un tétraèdre régulier, et telle sera la forme la plus probable de l'atome d'hélium.

83. *La stéréochimie du carbone.* — Pouvons-nous, avec les notions que nous possédons sur les atomes, poids atomique, valence,

propriétés analogues, nous faire une idée objective de leur forme? C'est là la base de la stéréochimie, créée par Le Bel et Vant'hof, et qui a donné déjà de remarquables résultats; bien que la notion directrice des spéculations de Vant'hoff, nous semble manifestement erronée.

La stéréochimie n'a, en effet, été développée d'une manière un peu large qu'en ce qui concerne le carbone et la constitution de ses composés, c'est-à-dire des corps dont l'ensemble forme la chimie organique.

Malheureusement, les spéculations qui ont conduit à assigner une forme tétraédrique à l'atome de carbone, ne semblent pas pouvoir correspondre à la réalité et soulèvent deux ordres d'objections.

En premier lieu, le carbone avec sa tétravalence dominante se range parmi les corps simples dont la valence est la plus élevée. Le tétraèdre, au contraire, est parmi les solides celui qui présente le moins de sommets. Il serait difficile de concevoir de la même manière des atomes monovalents, bivalents, trivalents, puisqu'il n'existe pas de solides géométriques n'ayant qu'un, deux ou trois sommets. L'hypothèse de Vant'hoff ne leur serait donc pas applicable.

D'autre part, est-il bien rationnel de localiser aux sommets du solide les points par lesquels se font les liaisons atomiques? Il suffit de vouloir réaliser ces agrégats pour voir combien ils seraient instables et s'éloigneraient de la solidité relative des molécules.

Enfin, si nous attribuons à l'atome une forme géométrique, une comparaison naturelle avec la pyroélectricité des cristaux nous montre que, chez les cristaux héminorphes, le pôle négatif ou antilogue est représenté par un sommet, et le pôle positif ou analogue par une face.

Ces considérations permettent d'émettre l'hypothèse que la conjonction des atomes serait plutôt due au rapprochement des faces qu'au contact des sommets.

84. *Les surfaces de combinaison chimique.* — Avec l'ensemble de ces notions, il nous a semblé que l'on pouvait concevoir une forme de l'atome telle, qu'elle puisse fournir une explication facile des propriétés chimiques des différents corps simples. Il suffit d'admettre pour cela que la combinaison des atomes a lieu par des surfaces géométriques, disposées symétriquement pour les corps à valence paire, asymétriquement pour les corps à valence impaire.

Ces surfaces de combinaison sont semblables entre elles dans chaque famille chimique et décident des affinités. Elles correspondraient à ce que Delauney et Garnier ont nommé le poids atomique vif, par opposition au poids atomique mort qui, d'après ces auteurs, ne prend point part aux réactions chimiques, et, d'après notre

hypothèse, est constitué par la partie de l'atome située en dehors des surfaces de combinaison.

La forme de ces surfaces est commandée par la jonction des unités sphériques de matière. La réunion dans un plan soit de trois, soit de quatre sphères donne naissance à une surface de combinaison ne présentant entre les sphères qu'une seule dépression. Ce sera là une surface monovalente. Six sphères se grouperont suivant un parallélogramme, présentant deux dépressions et correspondant à une valence double; sept formeront un hexagone présentant six dépressions trop rapprochées pour être utilisées en même temps; la valence d'une telle surface sera triple et ainsi de suite.

Un atome simple peut avoir plusieurs surfaces de combinaison et la somme des valences de ces surfaces représente la valence globale des atomes. Quelques exemples montreront la valeur objective de cette hypothèse, qui permet de réaliser d'une manière concrète les molécules chimiques et même d'en prévoir dans certains cas la possibilité.

85. *Les différentes familles des corps simples*¹. — Les gaz rares. — Commençons par l'hélium. La forme la plus solide formée par 4 sphères est un tétraèdre régulier. Un tel solide possède 4 faces égales. La charge positive de l'hélium sera divisée également entre ces quatre surfaces et comme nous avons vu que la présence d'un ou de deux électrons annule à peu près exactement cette charge, l'affinité de ces quatre surfaces sera à peu près nulle, et n'aura aucune tendance à déterminer l'adjonction d'un autre atome de même espèce ou d'espèce différente. Les corps, ayant la même forme que l'hélium, posséderont des propriétés analogues. Nous pouvons donc déduire la forme des molécules des autres gaz rares; et en effet, nous pouvons construire avec un nombre de sphères, égal au poids atomique de ces corps, des solides géométriques présentant des faces égales. Le xénon seul présente une troncature.

Les métaux alcalins. — Le lithium a pour poids atomique 7 et pour valence 1. L'adjonction d'une surface de trois sphères à l'atome d'hélium, donne une forme d'atome satisfaisant à ces deux conditions. Si nous procédons de même vis-à-vis du néon, nous obtenons un atome monoatomique, correspondant au sodium.

La disparition d'une des unités formant un des sommets de l'argon nous donne le potassium. Le cæsium correspond exactement

1. Ces notions n'apparaissent avec toute leur clarté que, si l'on a sous les yeux, soit les modèles que nous avons construits, soit leurs photographies. Pour cela, nous renvoyons à notre ouvrage en préparation sur l'atomistique objective.

à l'adjonction de trois unités à l'atome de xénon. Pour le rubidium seul, existe une différence d'une unité dans le poids atomique, d'avec le solide formé par l'adjonction de trois unités à l'atome de krypton.

Les métaux alcalino-terreux. — Les métaux alcalino-terreux bivalents comportent deux surfaces univalentes, formées de quatre sphères et séparées l'une de l'autre par une unité (glucinium—9); 16 unités réunies en prisme, (Magnésium—24); 2×16 unités (Calcium—40); 5×16 unités (Strontium—88); 8×16 unités (Baryum—136 au lieu de 137).

La famille du carbone. — Le carbone présente deux surfaces bivalentes formées de 6 unités. Sa forme est donc celle d'un prisme formé par l'adjonction de deux plaquettes de six unités. Le silicium (28) correspond à la réunion de ces deux mêmes plaquettes à un prisme de 16 unités. On peut également construire facilement dans cette série le germanium, l'étain, le plomb.

La famille de l'azote. — La série de l'azote présente une surface bivalente et une surface monovalente, ainsi que deux valences latérales, lui permettant d'être tri ou quintivalent. On peut construire de même le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth.

La famille de l'oxygène. — L'oxygène est représenté par un prisme de 16 unités, qui joue un rôle important dans la construction d'un grand nombre d'atomes. Le soufre (32) est obtenu par la juxtaposition de deux prismes semblables, le sélénium (80 au lieu de 79) par l'union de 5 prismes de 16, le tellure (128) par la soudure de 8 prismes de 16.

Nous nous bornons ici à ces quelques indications; mais nos recherches ont porté sur tous les atomes et nous croyons avoir réussi à attribuer à chacun une forme vraisemblable, correspondant à l'ensemble de ses propriétés chimiques. Nous développerons ailleurs les coïncidences extraordinaires qui résultent de la mise en œuvre de cette hypothèse, et qui nous portent à croire qu'elle n'est pas seulement un instrument de travail commode, et qu'elle répond aussi à la réalité de la forme atomique. En tout cas, elle permet de représenter objectivement tous les phénomènes chimiques et, à ce point de vue, elle possède certainement une valeur pédagogique considérable.

D'autre part, elle rend compte d'une manière concrète de la réalité des familles chimiques et des rapports simples entre les poids atomiques des différents corps qui les composent, ainsi que l'ont montré de nombreux auteurs parmi lesquels nous signalerons principalement H. Wilde et Lachaud.

La production de chaleur dans les combinaisons chimiques peut

également trouver une explication facile dans l'hypothèse des électrons interatomiques. Il suffit d'admettre que la compression mécanique de l'électron dégage de la chaleur, ce qui est parfaitement d'accord avec les phénomènes connus (chaleur due aux chocs, à la compression, etc.). Dans ces conditions, la compression sera maxima, lorsque la somme des charges positives des valences en présence sera égale à la charge négative d'un électron, c'est-à-dire lorsque l'affinité sera elle-même maxima.

BIBLIOGRAPHIE

- DUMAS. *Philosophie chimique*, Paris, 1836. — *Mémoires Acad. sciences*, 1832.
 GAUDIN. *Architecture du monde des atomes*, Paris, Gauthiers-Villars, 1873.
 GERHARDT. *Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire*, 1848. — *Traité de chimie organique* 1853-1856.
 JEAN PERRIN. *Ann. chim. et phys.*, 1909, série VIII, t. 18, p. 5.
 WERNER. *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, Brunswick, 1905. *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, 1901, t. 34, p. 1570.
 NAUMANN. *Die Molekülverbindungen*, Heidelberg, 1872.
 BARLOW et POPE. *Trans. chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 1675; 1907, t. 91, p. 1150; 1908, t. 93, p. 1528.
 SOLLAS. *Proced. Roy. Soc.*, 1893, t. 63, p. 270; 1902, t. 69, p. 294; 1903, t. 89 A, p. 267.
 DAVY. *Philos. Trans.*, 1807, p. 1.
 BERZELIUS. *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité*, Paris, Méquignon, 1819.
 HELMOLTZ. *Faraday lecture. Trans. chem. Soc.*, 1881, t. 39, p. 302.
 BLOMSTRAND. *Chemie der Jetztzeit*, 1869, p. 217.
 HINRICHSSEN. *Zeits. physik. Chem.*, 1902, t. 39, p. 305.
 J.-J. THOMSON. *Philos. Magaz.*, 1904 (série VI), t. 7, p. 237; 1906, t. II, p. 769.
 O. LODGE. *Modern Views on Matter. Romanes Lecture*, 1903. — *Nature*, 1904, t. 70, p. 176.
 CRUM BROWN. *On the theory of Chemical combination*, Edimbourg, 1879.
 ENSRUD. *Zeitschrift physik. Chem.*, 1907, t. 58, p. 257.
 ABEGG. *Zeit. Anorg. Chemie*, 1904, t. 39, p. 330.
 ABEGG et BODLÄNDER. *Zeits. anorgan. Chem.*, 1899, t. 20, p. 453.
 KOENIGSBERGER. *Verh. d. deutsch. phys. gesells.*, 1911, t. 13, p. 931. — *Phys. Zeits.*, 1911, t. 12, p. 1084.
 RAMSAY. *Trans. chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 778. — *La chimie moderne*, Paris, Gauthier-Villars.
 STARK. *Jahrbuch. d. Radioakt.*, 1908, t. 5, p. 124.
 FRIEND. *Trans. chem. Societ.*, 1908, t. 93, p. 260. — *The theory of valence*, Londres, Longmans Green and Co, 1909.
 SPIEGEL. *Zeits. anorg. chem.*, 1902, t. 29, p. 365.
 ARRHÉNIIUS. *Theorien der Chemie*, Leipzig, 1906.
 DRUDE. *Ann. de Phys.*, 1900, t. 1, p. 566; t. 3, p. 369; 1902, t. 7, p. 687; 1904, t. 14, p. 936.
 TRAUBE. *Ber. deuls. chem. Gesell.*, 1907, t. 40, p. 130, 723, 734.
 DE CHAMP-COURTOIS. *La vis tellurique*, Paris, 1863.
 NEWLANDS. *Chem. News.*, 1864, t. 10, p. 59; t. 12, p. 83, 94.
 LOTHAR MEYER. *Die modernen Theorien der Chemie*, 1864, traduit en français, Paris, 1887.
 MENDELEJEV. *Journ. de la Société chimique russe*, 1869, t. 1, p. 60. — *Principes de chimie*, t. II. — *Zeitsch. f. chim.*, 1869, p. 405.
 LE BEL. *Bull. Soc. chim.*, série II, 1874; t. 37, p. 300. — *La chimie dans l'espace*, 1875.
 VANT'HOFF. *Ansichten über die organische Chemie*, 1881.
 DELAUNAY et GARNIER. *Moniteur de Quesneville*, 1910.
 HENRY WILDE. *Mem. and Proceed. of the Manchester litt. and Philos. Society*, 1895, t. 9, p. 67.
 LACHAUD. *Nouvelle théorie des sciences physiques*, Paris, Dunod et Pinat, 1910.

CHAPITRE VI

LES IONS ÉLECTROLYTIQUES

86. *Faraday et l'électrolyse.* — Le point de départ de la théorie actuelle des ions se trouve dans les études de Faraday sur l'électrolyse. Ce fut lui qui, développant les idées antérieurement émises par Grothus, montra la manière dont se propage un courant à travers un liquide déterminé, et donna le nom d'électrolytes aux composés liquides se comportant comme conducteurs.

Il établit, en outre, que l'électricité est convoyée par deux éléments provenant de la division de la molécule dissoute dans le liquide, éléments dont l'un se rend au pôle positif (anode) et l'autre au pôle négatif (cathode). En raison de ce cheminement, Faraday donna le nom d'ion (de *ων*, allant) à chacun de ces éléments. Les ions se dirigent vers les pôles chargés d'électricité contraire à celle dont ils sont eux-mêmes chargés ; l'anion se trouve être l'ion chargé d'électricité négative et le cation celui qui transporte l'électricité positive. Pour éviter la confusion, pouvant résulter du changement de signification que prennent les préfixes *αν* et *κα* dans la composition de ces mots, nous emploierons de préférence les termes : ions positifs et ions négatifs suivant la nature de leur charge, en retenant qu'ils se rendent chacun au pôle de nom contraire.

Dès le début de cette étude, il est nécessaire de bien différencier les ions électrolytiques dont nous allons nous occuper, des ions gazeux qui font l'objet du chapitre suivant, et qui présentent principalement des analogies physiques avec les éléments de la dissociation électrolytique.

87. *Clausius et la dissociation spontanée des molécules dissoutes.* — Parmi les substances expérimentées, les sels métalliques se montrent les meilleurs conducteurs de l'électricité et les courants

les plus faibles passent à travers leurs solutions en suivant la loi de Ohm. Si donc on admet l'hypothèse de Faraday, il en résulte que la plus petite dépense d'énergie suffit pour déterminer l'électrolyse.

Clausius, frappé de ce fait, fut, dès 1857, amené à formuler une hypothèse suivant laquelle la dissociation de la molécule en ions n'est pas due au passage du courant, mais lui est antérieure; les forces électriques n'auraient d'autre effet que d'orienter les ions, les uns vers la cathode, les autres vers l'anode, au lieu de leur laisser leur liberté de mouvement. On peut formuler l'hypothèse de Clausius de la manière suivante : *les deux molécules partielles en lesquelles se résout la molécule totale d'un sel, lorsqu'il est en dissolution, ne sont réunies par aucune force.*

Néanmoins, pour ne pas trop heurter les opinions chimiques régnantes, Clausius donna à sa pensée une forme atténuée, en admettant que cette dissociation ne porte que sur un nombre extrêmement petit des molécules en présence.

Les idées de Clausius furent ensuite précisées par les déterminations des vitesses de transport des ions, qui furent faites par Hittorf et Kohlrausch. En 1880 même, Helmholtz posait très nettement la question de la dissociation électrolytique, préexistant au courant électrique.

88. Arrhénius et la théorie moderne des ions. — Mais il appartenait à Svante Arrhénius de généraliser l'hypothèse de Clausius et de la vérifier par d'autres observations convergentes dérivant, comme nous le verrons, des lois de Vant'Hof et de Raoult. Aussi, à juste titre, fait-on dater la théorie moderne des ions, du mémoire fondamental du savant suédois (1887).

D'après l'hypothèse d'Arrhénius, les électrolytes sont exclusivement constitués par des solutions soit d'acides, soit de bases, soit de sels minéraux ou organiques. Avant le passage du courant, les molécules des corps dissous sont déjà dissociées en éléments distincts ou ions, cette dissociation étant d'autant plus complète que la dissolution est moins concentrée.

La dislocation moléculaire ne dépend pas seulement de la nature du corps dissous : le solvant ne joue pas un moindre rôle, et certains liquides, tels que l'eau, la glycérine, les alcools éthylique et méthylique, l'acétone, la nitrobenzine, l'ammoniaque liquide, etc., sont dits bons ionisants alors que la benzine, le toluène, le chloroforme, l'éther, le pétrole, le sulfure de carbone sont mauvais ionisants, suivant que les solutions salines dans ces liquides conduisent bien ou mal l'électricité.

89. *La dissociation des acides et des bases.* — La théorie d'Arrhénius généralise aux acides et aux bases la notion d'ions, appliquée aux sels par Faraday et Clausius. Nous voyons ainsi apparaître les ions positifs $\overset{+}{\text{H}}$ et les ions négatifs $\overline{\text{OH}}$, dont nous étudierons plus loin le rôle capital dans les phénomènes catalytiques et biologiques. De même qu'un sel se trouve dissocié en un ion positif représenté par le métal, et un ion négatif comprenant le reste de la molécule, un acide se dissocie en un ion positif $\overset{+}{\text{H}}$ et un ion négatif constitué par le radical restant; de même la molécule d'une base se divise en un ion négatif $\overline{\text{OH}}$ et un ion positif représenté par le métal, s'il s'agit d'une base métallique, et par tout le reste de la molécule, s'il s'agit d'une base organique.

Il est évident que la différence des charges ne peut être mise en évidence que par le passage du courant. Lorsque les ions ne sont pas orientés, ils existent en mélange dans la plus faible quantité de la solution, et comme ce mélange comprend des proportions égales des deux espèces d'ions, on ne peut déceler aucune différence de potentiel dans l'intérieur du liquide; on explique ainsi l'électroneutralité de la solution ionisée, les charges de sens contraire s'annulant mutuellement.

90. *La pression osmotique et la cryoscopie.* — Telle est, dans ses grandes lignes, la théorie d'Arrhénius. Avant d'aller plus loin dans cette étude de la dissociation électrolytique, examinons les arguments qui militent en faveur de la *réalité* de la notion des ions, et les objections que l'on peut lui adresser.

Arrhénius ne semble pas avoir été conduit à sa découverte par les hypothèses de Faraday et de Clausius sur l'électrolyse, mais plutôt par les exceptions apparentes que les solutions salines, acides ou basiques, présentent aux lois de Vant'hoff et de Raoult, que nous allons brièvement rappeler.

On sait que la base même de la théorie cinétique des gaz consiste dans la règle d'Avogadro, formulée de bien des manières, mais de laquelle on peut donner l'énoncé suivant qui nous semble le plus clair :

Des quantités égales de moles¹ de gaz quelconques occupent à température et à pression égales un volume égal.

Il résulte évidemment de cette loi que, le volume et la température restant constants, un nombre égal de moles d'un gaz quelconque exerce sur la paroi qui les limite une pression égale.

1. La mole représente un poids en grammes égal au poids moléculaire de chaque sorte de molécules. C'est une abréviation de molécule gramme.

Vant'hof généralisa hardiment cette notion aux solutions, et comparant d'une part la pression osmotique à la pression des gaz sur une paroi, et d'autre part les molécules dissoutes aux molécules gazeuses, il put formuler la proposition suivante : *Une mole de tout corps dissous pour lequel une membrane osmotique est imperméable, exerce sur elle dans l'unité de volume et à une température donnée une même pression osmotique.*

La difficulté d'obtenir une membrane osmotique parfaitement perméable au solvant et imperméable au corps dissous, rendrait la vérification de cette loi un peu difficile, si l'on ne retrouvait une facilité de mesure dans la cinquième loi de Raoult, déjà entrevue en 1874 par de Coppet et permettant également la détermination des poids moléculaires :

Quand on dissout une mole (ou une quantité proportionnelle au poids moléculaire) d'un corps quelconque dans une quantité constante d'eau, le point de congélation du dissolvant est toujours abaissé de la même quantité, quelle que soit la nature du corps dissous.

On peut également arriver au même résultat par la mesure de la tension de vapeur ou de la tension superficielle, mais la méthode cryoscopique est certainement celle qui donne le plus facilement les résultats les plus précis.

Or si, dans la détermination des poids moléculaires à l'aide de ces différentes méthodes, l'on arrive à des résultats concordants avec ceux que donnent l'analyse chimique pour une certaine catégorie de corps, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit des sels, des acides et des bases. Les chiffres d'abaissement du point de congélation, d'élévation du point d'ébullition, de pression osmotique, etc., sont toujours trop forts, et par cela même le poids moléculaire indiqué est plus faible que le poids moléculaire réel.

Cette contradiction, d'autant plus marquée que la solution sur laquelle on opère est plus diluée, retint l'attention d'Arrhénius et le trait de son génie fut d'associer cette propriété anormale des solutions d'électrolytes avec la faculté qu'elles ont de permettre le passage du courant électrique.

Tout, en effet, s'enchaîne logiquement, si l'on admet que les molécules sont dissociées en ions du fait même de la solution, chaque ion se comportant au point de vue physique comme une molécule, et augmentant ainsi le nombre apparent de ces dernières.

L'explication de ces contradictions à des lois dont les applications nombreuses ont établi la généralité, jointe aux observations incontestables suivant lesquelles le début de l'électrolyse ne demande

aucune dépense d'énergie, constitue une grande présomption en faveur de la réalité objective de l'hypothèse d'Arrhénius.

91. *Les ions électrolytiques et les propriétés physiques des solutions.* — La théorie des ions rend compte également d'un grand nombre de propriétés physiques des solutions.

A. *Couleur.* — La couleur, par exemple, est constante pour une espèce déterminée d'ion, et lorsque plusieurs ions colorés se trouvent dans une même solution, la coloration totale est celle qui résulte du mélange des deux couleurs. Un exemple classique montre bien cette constance. Bien que le cuivre métallique soit rouge et ses composés solides très polychromes, les solutions de ses sels donnent toujours une coloration bleue. Cette coloration caractéristique de l'ion Cu ne varie pas en raison directe de la concentration, mais bien en raison de la dissociation du sel; les molécules salines non dissociées sont, en effet, souvent incolores, et celles du sulfate de cuivre en offrent un bon exemple. Si le sel non dissocié est coloré comme par exemple le chlorure cuivrique, la couleur brun-jaune du chlorure non dissocié s'unit à la coloration bleue de l'ion Cu et donne une solution verte.

Lorsque la couleur caractéristique de l'ion n'apparaît pas dans la solution, on peut en déduire qu'il s'est formé des ions complexes de coloration différente, et l'analyse chimique indique la présence réelle de ces combinaisons.

B. *Réfraction et polarisation.* — La constance des autres propriétés optiques des solutions s'explique facilement par la théorie des ions. Ainsi, Ostwald a montré que les spectres d'absorption de solutions diluées de différents sels, ayant un ion commun, sont identiques. Gladstone, Kannonikoff et Le Blanc ont observé que le pouvoir réfringent moléculaire d'une solution diluée est égal à la somme des pouvoirs réfringents de ses ions. Enfin, Landolt et Oudemans ont établi que les solutions diluées de tous les sels d'une base ou d'un acide optiquement actif, produisent la même déviation polarimétrique, lorsque les concentrations moléculaires sont équivalentes. Il est évident que, dans ce cas, l'ion actif est seul à considérer et le pouvoir rotatoire dû à lui seul. Il en est de même, d'après Jahn, en ce qui concerne le pouvoir rotatoire magnétique, découvert par Faraday dans les solutions qui, ne possédant pas d'activité optique, en acquièrent lorsqu'on les introduit dans un champ magnétique.

92. *Les ions et les propriétés chimiques des solutions.* — Les considérations chimiques ne sont pas moins en faveur de la théorie

des ions. On peut, grâce à celle-ci, comprendre facilement le fait qu'un métal dans tous ses sels et un radical acide dans tous ses composés donnent lieu aux mêmes réactions. Ce n'est pas, en effet, la molécule du sel qui entre en jeu, ce sont les ions libres, toujours semblables à eux-mêmes, qui exercent les uns sur les autres leur affinité propre. Le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique ne présentent que peu de ressemblances; néanmoins, leurs dissolutions, contenant l'une et l'autre des ions Cl libres, précipitent toutes deux les sels d'argent. Le fait est si vrai que la réaction ne se produit pas, si l'atome chlore existe sous une forme autre que sous la forme d'ion, comme par exemple, dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, qui ne sont pas des électrolytes et ne se dissocient pas en ions.

D'autres fois, le métal, tout en existant dans un sel ne présente pas les réactions caractéristiques de l'ion de ce métal; c'est alors qu'il fait partie d'un agrégat moléculaire donnant un ion complexe. Par exemple, dans les ferrocyanures et les ferricyanures, l'ion positif est formé par le métal, K, Na, etc., et l'ion négatif par la combinaison cyanurée du fer.

Enfin le rôle chimique des ions est bien mis en relief par l'inactivité relative de corps à réactions violentes, lorsqu'ils ne sont pas mélangés à un solvant. On sait, en effet, l'intensité de l'action de l'acide sulfurique en solution aqueuse sur les métaux et spécialement le fer. Lorsqu'au contraire cet acide est concentré, c'est-à-dire non dissocié, il peut être transporté dans des fûts en fer, qu'il détruirait rapidement si l'on ajoutait un peu d'eau à l'acide.

On conçoit facilement l'importance biologique de ce fait au point de vue de la toxicité des corps. Si l'ion phosphore est toxique, l'ion acide phosphorique PO_4 ne l'est nullement; si la plupart des combinaisons arsenicales sont toxiques à l'état d'ion, l'atome As peut néanmoins faire partie intégrante de molécules non toxiques comme celles des cacodylates.

Il en est de même des sels de mercure dont l'activité est due à l'ion Hg. En effet, dans les composés où le métal est dissimulé à ses réactifs, comme dans le salicylate, la toxicité est très diminuée.

93. *Objections à la théorie des ions.* — Différences de propriétés entre l'ion et la molécule neutre. — La principale objection à la théorie d'Arrhénius consiste dans la difficulté que l'on éprouve à comprendre la différence existant entre un ion et l'agrégat moléculaire sous lequel nous avons l'habitude de connaître les corps simples. Prenons par exemple le chlore dont la solution dans l'eau

est jaunâtre et d'autre part le potassium qui décompose violemment l'eau à la température ordinaire. Il répugne au premier abord d'admettre l'existence à l'état libre de l'ion chlore et de l'ion potassium dans une solution diluée de chlorure de potassium, qui reste incolore et ne présente aucun signe de décomposition de l'eau. Mais cette difficulté disparaît, si l'on songe aux modifications profondes apportées aux propriétés du chlore par son union avec CH dans le chloroforme, à celles du fer par son union avec CAz dans les composés ferro et ferricyanurés. Entre les molécules neutres qui nous sont connues, et les ions chargés électriquement, il ne doit nullement sembler étonnant de constater des différences aussi accentuées qu'entre le chlore libre et le chlore combiné au carbone par exemple. Nous ne connaissons, en effet, les corps que par les effets de l'énergie qu'ils détiennent. Or, entre la molécule neutre et l'ion chargé d'électricité, la différence d'énergie potentielle est assez grande pour que les propriétés physiques et chimiques soient totalement différentes.

L'importance de la charge électrique dans les propriétés physiques et chimiques d'un ion est bien mise en évidence par les différences qui existent entre les ions des atomes à valence variable. Le chlorure ferreux FeCl^2 par exemple, se dissocie en ions Cl et en ions Fe^{++} portant deux charges d'électricité positive; le chlorure ferrique FeCl^3 se dissocie en ions Cl et en ions Fe^{+++} portant trois charges positives. L'ion Cl étant le même dans les deux cas, la différence dans les propriétés physiques et chimiques des solutions des deux chlorures, sont dues uniquement aux propriétés spéciales de ions Fe^{++} et Fe^{+++} , qui ne diffèrent en dernière analyse que par une charge plus grande du second.

94. Électroneutralité de la solution. — Nous avons répondu par avance à l'objection tirée de l'électroneutralité des solutions. Il est évident que, si les charges de sens contraire sont égales et également réparties dans le liquide, on ne peut déceler aucune charge électrique moyenne, celle-ci étant forcément nulle. La loi d'électroneutralité des solutions est en effet une loi statistique d'autant plus probable que la quantité de liquide considérée est plus grande.

La théorie des ions semble donc bien répondre à la réalité des choses puisqu'elle fournit une explication facile de faits, inexplicables sans elle et répond victorieusement aux objections qu'on lui a faites. On doit néanmoins tenir compte de la résistance que de grands esprits comme Traube, Piking, etc., mettent à l'adopter. Cependant, dans l'état actuel de la science, elle représente l'hypothèse la plus probable sur la structure intime des solutions.

95. *Nombre des ions dans une solution. Degré de dissociation.* — On a cherché à pousser plus loin l'analyse et à déterminer le nombre d'ions présents dans le liquide, leur charge électrique et leur vitesse. Si, avec Arrhénius, on admet que tous les ions possèdent une charge égale et que le passage du courant s'effectue grâce au transport de cette charge par les ions, on est amené à conclure que l'intensité du courant pour un potentiel donné, est proportionnelle au nombre d'ions présents dans le liquide.

Mais ce nombre d'ions n'est pas lui-même proportionnel à la concentration du corps dissous. Si, en effet, la dissociation peut être considérée comme complète dans les solutions étendues, le rapport entre le nombre des molécules intactes et celui des molécules dissociées augmente en même temps que la concentration.

Il résulte de ce fait que, pour une quantité déterminée d'électrolyte, une molécule gramme, par exemple, la conductibilité totale varie suivant le degré de dissociation et atteint un maximum lorsque la dissociation est complète. A partir de ce maximum, la conductibilité reste stationnaire quelle que soit la dilution.

Il devient donc possible de mesurer le degré de dissociation d'une solution d'électrolyte. Si, en effet, on désigne sous le nom de conductibilité moléculaire d'un corps, la conductibilité d'une solution contenant une molécule gramme par centimètre cube et placée entre deux électrodes parallèles distantes de 1 centimètre, on arrive par un calcul simple à l'importante loi d'Ostwald.

Le degré de dissociation a d'une solution est égal au rapport de la conductibilité moléculaire (Λ) de cette solution à la conductibilité qu'elle aurait (Λ_∞) si on la diluait suffisamment pour que toutes les molécules fussent dissociées : soit $a = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$.

On peut également calculer le degré de dissociation a en fonction de la pression osmotique, de l'abaissement du point de congélation, ou de la tension de vapeur. La formule est alors la suivante

$$1 + (n-1)a = \frac{P}{P_0} \quad \text{ou} \quad a = \frac{P - P_0}{(n-1)P_0}$$

dans cette formule, n représente le nombre d'ions en lesquels se divise la molécule, P_0 , la valeur numérique du phénomène (pression, degré de congélation, tension de vapeur) telle qu'elle devrait être sans tenir compte de la dissociation, P la valeur réellement observée.

96. *Influence de la température sur la dissociation.* — La température augmente considérablement la dissociation de la molé-

cule en ions. Voici par exemple les chiffres observés pour la concentration des ions H^+ et OH^- dans l'eau à différentes températures.

| Températures. | Concentration des ions $\times 10^7$. |
|---------------|---|
| — 2. | 0,35 |
| + 10. | 0,56 |
| + 18. | 0,80 |
| + 26. | 1,09 |
| + 34. | 1,47 |
| + 42. | 1,93 |
| + 50. | 2,48 |

97. *Charge d'un ion électrolytique.* — Lorsqu'un ion provenant de la dissociation d'un électrolyte vient au contact d'une électrode, il lui cède sa charge en reprenant l'état neutre. Pour calculer cette charge, il suffit donc d'adapter à la théorie moderne les lois de Faraday sur l'électrolyse :

1° Dans toute électrolyse, le poids des éléments déposés aux électrodes est proportionnel à la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte dans un temps donné.

2° Lorsqu'une même quantité d'électricité traverse des électrolytes différents insérés en série dans un même circuit, le poids de chacun des éléments dans chaque électrolyte est proportionnel à l'équivalent électro-chimique de cet élément.

L'énoncé moderne de cette dernière loi est le suivant :

Dans toute électrolyse, le nombre des valences rompues est indépendant de l'électrolyte, il est simplement proportionnel à la quantité d'électricité qui la traverse.

Or, comme l'expérience a montré que, pour dégager de ses combinaisons un gramme d'hydrogène, il faut dépenser une quantité d'électricité égale à 96 537 coulombs, on peut en déduire que chaque ion gramme possède la charge énorme de 96 537 coulombs par valence.

Ceci donne une valeur concrète à la notion de valence que nous avons étudiée dans le chapitre précédent. Prenons, par exemple, l'acide sulfurique $\text{SO}_4^{\text{H}^+}$. Sa dissociation donne deux ions H^+ positifs et un ion SO_4^- négatif. En raison de l'électroneutralité de la solution, il faut que l'ion SO_4^- équilibre les deux charges positives des ions H^+ ; il doit donc posséder une double charge négative.

De même l'hydrate de baryte $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se dissocie en 3 ions, 2 ions OH^- négatifs et un ion Ba^{++} . Ce dernier, pour faire équilibre aux deux ions OH^- , doit posséder une double charge positive.

Pour donner à la charge de l'ion une valeur absolue, il suffit de diviser le chiffre de 96 537 coulombs par le nombre d'ions contenus dans un ion gramme. Nous étudierons dans un chapitre prochain la détermination exacte de la charge de l'ion électrolytique en même temps que la valeur de l'électron négatif.

98. *Vitesse des ions électrolytiques.* — Il ne nous reste plus, pour compléter nos notions objectives sur les ions, qu'à connaître leur vitesse. A ce point de vue, il est nécessaire d'insister dès l'abord, sur la signification à donner à ce concept de vitesse des ions.

Nous verrons, à propos du mouvement brownien, ce qu'est le mouvement moléculaire, et la vitesse relativement considérable dont sont agitées les molécules, si l'on ne tient pas compte de la direction mais simplement de leur déplacement en tous sens. Lorsqu'on parle de vitesse des ions, il s'agit de la mesure du déplacement réel de l'ion dans la direction de l'électrode, en ne tenant aucun compte de la longueur du trajet total effectué. L'étude de cette vitesse basée sur les différences de concentration en sels que l'on peut constater après un certain temps dans les liquides qui entourent la cathode ou l'anode, a été d'abord entreprise par Hittorf, puis par Kohlrausch, Bredig, Nernst, etc., qui sont arrivés à des résultats expérimentaux concordants. Cette vitesse est relativement très faible. Pour l'ion H^+ , le plus rapide, elle est seulement de 0 cent. 00337 par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre. Cette vitesse tombe à 0 cent. 00184 pour l'ion OH, à 0,00078 pour l'ion K, à 0,00077 pour l'ion Cl, à 0.00034 pour l'ion Na.

Cette vitesse est augmentée de 1,5 à 2,7 p. 100 pour une élévation de température de 1 degré. Ce facteur vient s'ajouter à l'augmentation du degré de dissociation pour expliquer l'augmentation de conductibilité des électrolytes avec la température.

Sauf pour l'oxygène, qui accroît parfois la vitesse de l'ion auquel il vient s'adjoindre, toute addition d'atome ou de groupe d'atomes ayant pour résultat d'augmenter le poids moléculaire de l'ion, en diminue la vitesse. Cette diminution toutefois ne se fait pas régulièrement, mais tend vers une vitesse minima qui est de 0 cent. 00020 environ (Ostwald, Walden, Bredig).

NATURE DE L'ION ÉLECTROLYTIQUE

Jusqu'ici, nous avons simplement exposé les faits qui militent en faveur de la conception de la dissociation ionique des molécules dans les solutions : nous allons maintenant rechercher comment les

faits acquis s'accroissent des diverses théories électro-chimiques de la valence.

99. *Théorie dualistique.* — L'hypothèse dualistique de l'électricité est encore celle que l'on rencontre le plus fréquemment dans les traités classiques. D'après elle, l'ion négatif, chargé d'électricité négative, se rend au pôle positif, abandonne sa charge et redevient neutre : de même l'ion positif abandonne sa charge au pôle négatif et reprend sa neutralité. Cette explication serait satisfaisante, si l'on trouvait aux deux pôles des atomes libres et non des molécules ; mais avec la théorie dualistique, la formation de ces dernières reste mystérieuse. D'autre part, comment expliquer les cas où un atome peut, suivant la nature des combinaisons dans lesquelles il est engagé, se comporter comme un ion positif ou un ion négatif ?

100. *Théorie des électrons intra-atomiques.* — La théorie électronique de Ramsay, Stark, Friend, conduit à des résultats à peine plus vraisemblables. La situation intra-atomique des électrons de valence, admise par ces auteurs, oblige à supposer que dans la dissociation de la molécule, l'ion négatif arrache à l'atome qui formera l'ion positif, son ou ses électrons de valence. On ne peut comprendre autrement comment les deux parties de la molécule acquièrent, l'une une charge négative (acquisition d'électrons), l'autre une charge positive (perte d'électrons). Dans ces conditions, l'édifice moléculaire serait plus solide que l'édifice atomique, ce qui est contraire aux faits les plus élémentaires.

Pas mieux que la précédente, du reste, cette hypothèse n'explique comment les atomes, redevenus neutres par leur contact avec les électrodes, se groupent en molécules.

101. *Théorie des électrons interatomiques.* — La théorie des électrons interatomiques rend compte facilement de ces faits. La molécule, agrégat relativement fragile, présente comme point faible la liaison électronique qui relie les deux atomes. Sous diverses influences, parmi lesquelles on peut attribuer un rôle au mouvement moléculaire, à la viscosité du solvant, aux affinités de ce dernier, etc., la molécule se brise en son point faible. D'un côté, la partie de la molécule, atome ou radical, dont l'électroaffinité est la moins marquée, constitue l'ion positif. De l'autre côté, le fragment doué d'une électroaffinité plus grande, entraîne avec lui l'électron, et comme la somme algébrique de ses charges est négative, constitue l'ion négatif.

Si, comme nous le verrons, on considère qu'à la cathode se trouvent des électrons soumis à une certaine pression (voltage), les poussant à sortir du conducteur, les ions positifs, joignant leur puissance attractive à cette pression, arrachent un électron à la cathode et forment immédiatement une molécule par l'adjonction d'un ou plusieurs ions positifs voisins au système ion positif + électron.

Au pôle positif, il y a, au contraire, aspiration d'électrons par l'anode. Si deux ions négatifs se trouvent en contact avec le conducteur, le métal absorbe un des électrons et l'ion négatif s'unit à l'atome ou au radical restant pour former une molécule.

Non seulement l'hypothèse des électrons interatomiques explique ainsi facilement la formation des ions, le passage des courants à travers les solutions d'électrolytes, la formation des molécules aux électrodes, mais encore elle indique qu'il doit exister un rapport défini entre la pression positive ou négative des électrons aux deux électrodes, et l'électro-affinité des ions.

Enfin, le passage du courant étant assuré par la sortie au pôle négatif et l'entrée au pôle positif d'une quantité égale d'unités électriques indivisibles, on comprend facilement la loi de Faraday, suivant laquelle la quantité d'électricité qui passe est proportionnelle au nombre des valences rompues.

102. *Applications biologiques de la théorie des ions.* — L'importance biologique de la théorie des ions est considérable; car la dilution des sels solubles dans les liquides de l'organisme est telle, que l'on a beaucoup moins à se préoccuper de l'action physiologique des molécules d'électrolytes que de celle de leurs ions, la dissociation étant à peu près complète.

Toxicité des solutions. — Nous avons signalé, plus haut, le rôle des ions dans la toxicité des composés. De nombreuses expériences ont été faites sur la valeur antiseptique des électrolytes. Les travaux de Dreser, Kahlenberg et True, Heald, Paul et Kronig, Maillard, Bial, etc., ont établi que, pour un ion actif déterminé, Hg, Ag, Cu, H, etc., le pouvoir antiseptique ou toxique, est en raison directe du degré de dissociation.

Actions médicamenteuses. — Il en est de même des agents médicamenteux. Par exemple, les sels de quinine n'agissent qu'en raison de la proportion d'ions quinine qu'ils renferment, indépendamment des anions Cl ou So^4 , et des molécules non dissociées.

En ce qui concerne les eaux minérales, la théorie des ions montre combien il est inutile le plus souvent de rechercher ce qu'il est con-

venu d'appeler la constitution probable. En raison de la dilution habituelle de ces dissolutions salines, leur dissociation peut être en général considérée comme complète. En tout cas, seuls, les ions susceptibles de se former, sont les éléments qui doivent préoccuper le médecin; car il est nécessaire que la dissociation ait lieu dans l'organisme ou en dehors de lui pour que l'activité thérapeutique se fasse sentir.

Fixité de la conductibilité du sérum. — Les ions sont en effet indispensables à la production d'un grand nombre de phénomènes vitaux. On peut déjà tirer cette conclusion de la constance remarquable, que l'on observe dans la conductibilité électrique du sérum. Pour chaque espèce animale, cette propriété présente une fixité presque absolue, ainsi qu'il résulte des recherches de Stewart, Bugarsky et Tangl, Roth, Oker-Blom, Viola, Dongier et Lesage, etc. On peut même baser sur cette fixité, une détermination du volume occupé par les globules en suspension par rapport au volume total du sang.

Rôle des différents ions sur les animaux aquatiques. — Dans de très intéressantes recherches sur la durée de la vie d'animaux aquatiques dans les solutions contenant un mélange de cations monovalents et polyvalents, Loeb et ses élèves ont établi le rapport qui doit exister entre les ions de valences différentes pour que le milieu soit propre aux besoins vitaux.

Rôle des ions dans les contractions musculaires. — Il en est de même en ce qui concerne l'action des ions sur les contractions musculaires.

Rôle des ions dans les phénomènes nerveux. — L'action des ions sur le système nerveux a été mise en évidence par Hober et Kiesow, Kahlenberg, Richards, qui ont démontré que les sensations gustatives sont provoquées, non par les molécules elles-mêmes, mais par les ions provenant de leur dissociation. Pour certains auteurs, tels que Mendelssohn, le rôle des ions libres dans l'organisme est encore plus important et, comme nous le verrons plus loin, on pourrait leur attribuer les phénomènes d'électricité animale et le courant nerveux lui-même.

Rôle des ions dans les phénomènes de parthénogénèse. — On connaît les intéressantes recherches de Loeb sur la parthénogénèse et la fécondation des ovules à l'aide de certains électrolytes. Là encore il est probable que les ions jouent un rôle important (voir sur cette question, le très lumineux et complet exposé d'Yves Delage).

Enfin et surtout, nous aurons à revenir en détail sur l'action dominante des différents ions dans les phénomènes diastasiques (Chapitres xxxv et xxxvi).

Par ce court résumé, on voit à quel point la théorie moderne de la dissociation intéresse le biologiste, et l'on peut dire même que l'action des ions domine presque toutes les manifestations importantes de la vie.

BIBLIOGRAPHIE

- FARADAY.
 GROTHIUS. *Mémoires sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique*, 1805.
 CLAUDIUS. *Poggend. Ann.*, 1857, t. 101, p. 338.
 HITTORF. *Poggend. Ann.*, 1853, t. 89, p. 177; 1859, t. 103, p. 337.
 KOHLRAUSCH. *Poggend. Ann.*, 1876, t. 159, p. 272. — *Wied. Ann.*, 1879, t. 6, p. 1; 1885, t. 26, p. 159; 1893, t. 50. — *Zeits. f. Electr.*, 1902, t. 2, p. 288, 626; 1907, t. 13, p. 333; 1908, t. 14, p. 129.
 HELMOLTZ. *Wied. Annal.*, 1880, t. 11, p. 737.
 S. ARRHÉNIUS. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1887, t. 1, p. 631; 1888, t. 2, 491; 1889, t. 3, p. 115.
 VANT'HOFF. *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué ou dissous*, Stockholm, 1886. — *Zeitsch. f. phys. chem.*, 1887, t. 1, p. 481.
 RAOULT. *C. R. Acad. sciences*, t. 94, p. 1517; t. 95, p. 180 et 1030. — *Ann. de chim. et de phys.*, série V, t. 28, p. 153; série VI, t. 2, p. 133; t. 4, p. 99 et 115; t. 8, p. 289 et 317.
 AVOGADRO. *Classiques d'Ostwald*.
 COPPET. *Ann. chim. et de phys.*, 1871, série IV, t. 23, p. 366; 1872, t. 25, p. 502; t. 26, p. 98.
 GLADSTONE. *Philos. Trans.*, 1868.
 KANNONIKOFF. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1885, série II, t. 31, p. 339.
 LE BLANC. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1889, t. 4, p. 553.
 LANDOLT. *Ber. deutsch. chem. Gesells.*, 1873, t. 6, p. 1073.
 OUDEMANS. *Wiedem. Beibl.*, 1885, t. 9, p. 635.
 TRAUBE.
 PICKERING.
 OSTWALD. *Lehrbuch. f. allgem. Chem.*, 1890.
 BREDIG. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1894, t. 13.
 NERNST. *Zeits. f. Elektisch.*, 1897. — *Traité de chimie générale*, Paris, Hermann, 1911. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 1888, t. 2, p. 613; 1894, t. 13, p. 531.
 WALDEN. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1903, t. 46, p. 103; 1906, t. 55, p. 246.
 RAMSAY. *La chimie moderne*, Paris, Gauthier-Villars.
 STARK. *Jahrbuch d. Radioak.*, 1908, t. 5, p. 124.
 FRIEND. *The theory of valence*, Longman Green, Londres, 1909.
 DRESER. *Arch. f. experim. Path. und Pharmak.*, 1893; t. 32.
 KAHLBERG et TRUE. *Botan. Gazette*, 1896.
 HEALD. *Botan. Gazette*, 1896.
 PAUL et KRONIG. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1896, t. 21.
 MAILLARD. *Journ. Physiol. et path. générale*, 1899.
 BIAL. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1902, t. 40.
 STEWARD. *Journ. of Physiol.*, 1899, t. 24, p. 356.
 BUGARSKY et TANGL. *Pflugers Arch. f. Phys.*, 1898, t. 72, p. 531.
 ROTH. *Virchows Archiv.*, 1897.
 OKER BLOM. *Pflugers Arch.*, 1900, t. 79, p. 527.
 VIOLA. *Rivist. venet. science med.*, 1901.
 DONGIER et LESAGE. *C. R. Acad. sciences*, 1902.
 LOEB. *Amer. Journ. of Physiol.*, 1902, 1903, 1904. — *Pflugers Archiv.*, 1899, 1904.
 HOBER et KIESOW. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1898, t. 27.
 KAHLBERG. *Journ. of physik. Chemistry*, 1899, t. 4.
 RICHARDS. *Amer. Chem. Journ.*, 1898, t. 20.
 MENDELSSOHN. *Électricité chez les êtres vivants. Scientia*, Paris, Gauthier-Villars.
 YVES DELAGE. *Verhandl. des VIII Internat. Zool. Kongress*, 1910, p. 100.

CHAPITRE VII

LES IONS GAZEUX

103. *Les ions gazeux.* — La similitude des mots pourrait faire croire que nous possédons sur les ions gazeux des notions aussi concrètes que sur les ions électrolytiques. Il n'en est rien. On ne peut relever une analogie entre ces deux genres d'ions, qu'en ce qui concerne la conductibilité électrique. Les gaz ionisés laissent, en effet, passer le courant de la même manière que les solutions ionisées. Mais le point de vue chimique qui domine l'histoire des ions électrolytiques, est ici complètement négligé; il est même étonnant de voir combien ce côté de l'histoire des ions gazeux est resté dans l'ombre, alors que leur étude physique progressait rapidement, grâce aux travaux des J.-J. Thomson, des Langevin et de leurs émules.

Dans les conditions normales, les gaz sont des isolants mais sont-ils des isolants parfaits? Deux ordres de faits démontrent ce qu'il y aurait de trop absolu dans une telle proposition.

104. *Décharge disruptive.* — En premier lieu, l'étude de la décharge disruptive montre qu'à partir d'un certain potentiel auquel on a donné le nom de potentiel explosif, l'électricité peut se frayer un passage à travers les gaz en provoquant des étincelles dont, à pression égale, la longueur possible est proportionnelle au voltage de la source électrique. De nombreuses recherches ont eu pour objet la détermination du potentiel explosif, et parmi les auteurs qui se sont occupés de cette question, il faut citer principalement lord Kelvin, Baille, Liebig, Paschen, Peace, de la Rue et Muller, Orgler, Strutt, Bouty, Earhart, Carr, Russell, Hobbs, Kinsley, etc.

Le résultat le plus précis de ces études est connu sous le nom de loi de Paschen; suivant cette loi, en cas d'électrodes planes et parallèles,

le potentiel explosif ne dépend que de la masse gazeuse contenue entre elles par unité de surface. En d'autres termes, si l'on désigne par V le potentiel explosif, par p la pression du gaz et par d , la distance des électrodes, c'est-à-dire la longueur de l'étincelle, on a :

$$V = pd.$$

On voit, par cette équation, que la distance possible des électrodes augmente à mesure que la pression diminue, et la loi de Paschen donne ainsi une explication mathématique du facile passage du courant dans les ampoules à gaz raréfiés.

En tout cas, c'est bien la matière même du gaz qui sert de conducteur, puisque, dans le vide absolu, la plus petite solution de continuité du conducteur métallique oppose une résistance invincible au passage de l'électricité, quelle que soit la différence de potentiel mise en œuvre.

105. *Conductibilité électrique des gaz à l'état normal.* — Mais même dans les conditions ordinaires, les gaz ne sont pas dépourvus de toute conductibilité. Nous avons vu, à propos de la radioactivité, que, conformément aux observations de Coulomb, un corps chargé d'électricité, placé dans un gaz, même exempt de poussières, subit d'une manière constante une déperdition électrique. Les conditions de cette perte de charge ont été déterminées par Matteucci, Warburg, Boys, qui montrèrent le peu d'influence de l'état hygrométrique du gaz, Nahrwold et Narr qui établirent l'indépendance de la déperdition vis-à-vis de la température. Linss, Elster et Geitel mesurèrent dans des expériences précises, faites à l'air libre, la conductibilité de l'atmosphère. Enfin Geitel, Wilson, Rutherford et Allen, Cooke, Mac Clennan et Burton démontrèrent que, même en vase clos et à l'abri de la lumière, on peut observer un pouvoir conducteur qui augmente pendant un certain temps.

106. *Ionisation des gaz. Courant de saturation.* — Sous diverses influences que nous étudierons dans les chapitres suivants : rayons cathodiques, rayons des substances radioactives, rayons X, rayons ultra-violet, contact de corps incandescents, actions mécaniques, chimiques, etc., cette conductibilité augmente dans des proportions considérables. Le gaz devient bon conducteur; toutefois si le courant traversant le gaz augmente avec la différence de potentiel établie entre les plateaux métalliques, cet accroissement tend assez rapidement vers une limite, à partir de laquelle le courant demeure constant. Il est alors considéré comme saturé, et la mesure de cette saturation permet de caractériser le degré d'ionisation du gaz.

En effet, la conductibilité de ce dernier s'explique nécessairement de la manière suivante : sous l'influence d'une des actions précitées, les molécules gazeuses se brisent en plusieurs fragments dont les uns, chargés négativement, se rendent au pôle positif, les autres chargés positivement, se dirigent vers le pôle négatif, établissant, comme dans l'électrolyse, un transport d'électricité lié à un transport matériel.

On comprend ainsi comment la valeur du courant de saturation entre deux électrodes parallèles, croît proportionnellement à leur distance, alors que, d'après la loi d'Ohm, le résultat inverse devrait être observé.

En effet, si l'on considère des électrodes dont la surface est égale à l'unité, et que l'on désigne par q le nombre d'ions gazeux créés dans l'unité de temps par la cause ionisante, par e la charge de chaque ion, par l la distance entre les deux électrodes, par I l'intensité du courant, on a l'équation suivante : $I = qel$.

On peut se rendre compte, en effet, que, l'électricité étant transportée par les ions, le courant est d'autant plus intense que le nombre des ions est plus considérable. D'autre part, ce nombre, pour l'unité de surface des électrodes, est d'autant plus grand que le volume du gaz compris entre ces surfaces est lui-même plus grand, c'est-à-dire que les électrodes sont plus éloignées l'une de l'autre. Ceci n'est vrai, bien entendu, que pour une distance permettant une homogénéité complète de l'action ionisante sur le gaz, et un voltage suffisant pour que l'attraction sur les centres électrisés puisse se faire sentir efficacement sur toute l'épaisseur de la masse gazeuse.

Le passage du courant n'est, en effet, qu'une manière de constater l'ionisation du gaz; celle-ci, de même que pour les ions électrolytiques, lui est étrangère et le courant électrique n'agit que pour attirer vers les électrodes les ions de sens contraire. Ceux-ci, parvenus au contact des électrodes, leur cèdent leur charge, et c'est là l'explication même de l'établissement du courant qui correspond au nombre d'ions formés par la cause ionisante dans l'unité de temps, ou plutôt à la différence entre le nombre d'ions formés et le nombre d'ions se recombinant par chocs et revenant ainsi à l'état neutre. On conçoit que, pour une source d'ionisation constante, la quantité d'ions existant à un moment donné dans la masse gazeuse, tende vers un état de régime, qui se manifeste par l'existence du courant de saturation.

107. *Persistence de l'ionisation. Recombinaison des ions.* — La disparition de la conductibilité gazeuse ne se produit pas immé-

diatement après la suppression de la cause ionisante. Le pouvoir conducteur persiste, au contraire, tant que la recombinaison des ions ne s'est pas effectuée et peut être décelé pendant un temps, excédant parfois la valeur d'une minute.

Rutherford a donné une formule simple permettant de calculer le temps nécessaire pour la disparition, en l'absence du courant, de la moitié du nombre des ions, par suite de leur recombinaison entre eux.

$$T = \frac{1}{n_0 \alpha}$$

Dans cette formule, T est le temps, en secondes, au bout duquel l'ionisation tombe à la moitié de sa valeur; n_0 le nombre d'ions libres dans 1 centimètre cube, lorsque le gaz a atteint l'état de régime; α une constante variant suivant les gaz.

La valeur de T peut être considérablement diminuée par la présence de poussières. Elle varie aussi légèrement avec la pression (Mac Clung, Langevin) et considérablement avec la température (Mac Clung).

On admet que la recombinaison des ions s'opère par choc, lorsque deux ions de signe contraire viennent à se rencontrer. Langevin a déterminé, sous le nom de coefficient de recombinaison, le rapport entre le nombre des collisions donnant lieu à une recombinaison et le nombre total des collisions.

En dehors de cette disparition spontanée, on peut encore détruire la conductibilité en faisant passer le gaz à travers des toiles métalliques fines ou des tubes métalliques longs et étroits, en faisant barboter le gaz bulle à bulle dans de l'eau, ou encore en le filtrant sur un tampon d'ouate ou de coton de verre. Dans ce cas, la perte de la conductibilité s'explique par la décharge des ions au contact des parois conductrices, ou par leur adhérence aux corps solides constituant le filtre.

PROPRIÉTÉS DES GAZ CONDUCTEURS

La conductibilité électrique des gaz ionisés étant le principal moyen de constater la dissociation des molécules gazeuses, nous ne pouvons bien connaître ce dernier phénomène qu'en étudiant, comme nous l'avons fait pour l'ionisation des solutions : 1° le degré de dissociation des gaz, c'est-à-dire le nombre d'ions par unité de volume; 2° la vitesse des ions; 3° la charge électrique que transporte chaque ion.

Le produit de ces trois facteurs N, v, e peut être connu par la

mesure du courant qui traverse le gaz; aussi les physiciens se sont-ils attachés à déterminer d'une manière différente N et v ; et l'on ne peut qu'admirer l'ingéniosité déployée par eux dans cette recherche.

108. *Nombre des ions.* — Le dénombrement des ions gazeux par la méthode de J.-J. Thomson est basé sur la propriété, qu'ont les ions, de servir de noyaux à la condensation de la vapeur d'eau et de donner ainsi naissance à un nombre déterminé de gouttelettes, lorsqu'ils sont introduits dans une enceinte remplie de vapeur sursaturée.

Coulier, Aitken, Kiessling avaient montré que, dans l'air exempt de poussières, la vapeur d'eau peut demeurer à l'état sursaturé et n'a aucune tendance à se condenser. Pour la formation des nuages, il est nécessaire qu'il existe dans l'air des poussières formant noyaux de condensation. Plus ces centres sont rares, plus ils réalisent autour d'eux une condensation abondante et donnent ainsi naissance à des gouttes plus volumineuses et plus espacées.

Lord Kelvin mit en lumière la condition nécessaire de cette condensation, en montrant que plus une surface liquide présente une courbure accentuée, plus sa tendance à l'évaporation est grande. Un globule extrêmement petit de liquide, présentant une surface infiniment convexe, se réduirait immédiatement en vapeur. La condensation ne peut donc se produire qu'à la surface d'une poussière ou de tout autre corps de courbure finie.

D'autre part Helmholtz, Helmholtz et Richarz, Bidwell, Barus avaient montré que, sous l'influence de l'électricité, la vapeur d'eau sous pression se condense abondamment en gouttelettes.

En 1888, J.-J. Thomson a rapproché ces deux ordres de faits, en établissant théoriquement que, lorsqu'il s'agit d'une particule électrisée, le rayon de courbure peut être considérablement diminué, la tension superficielle électrique faisant équilibre à la tension superficielle hydrostatique. Il en résulte que les ions peuvent, en l'absence de poussières, provoquer la condensation de la vapeur; et, s'ils existent en quantité considérable, il se forme un épais brouillard, formé de gouttelettes uniformes, susceptibles de servir à la numération des ions formant leur noyau. Il démontra, en même temps, que les ions négatifs ont un pouvoir de condensation bien supérieur à celui des ions positifs.

Wilson, dans ses recherches sur la formation des nuages par l'action des rayons X et de la lumière ultraviolette, ayant indiqué un moyen de précipiter une quantité connue et définie de vapeur

sous forme visible, J.-J. Thomson eut l'idée d'appliquer aux gouttelettes de brouillard obtenues à l'aide de l'appareil de Wilson, la formule de Stokes sur la chute des sphères dans un fluide et de calculer ainsi leur rayon. On peut, en effet évaluer, d'une manière précise la vitesse de cette chute, en déterminant le temps nécessaire pour que la limite supérieure d'un brouillard, obtenu dans une cloche de verre; s'abaisse d'une hauteur donnée. Le rayon est alors facilement obtenu par l'application de la formule de Stokes.

$$v = \frac{2}{9} \frac{gPr^2}{\zeta},$$

v étant la vitesse de chute, g l'accélération de la pesanteur, P l'excès de la densité de la sphère sur celle du milieu dans lequel elle se meut, r le rayon de la sphère, ζ le coefficient de viscosité du milieu.

Du moment que l'on peut obtenir le poids de vapeur condensée, en tenant compte du changement de température qui se produit dans le milieu gazeux à la suite de la détente, il devient possible de calculer le nombre de gouttelettes et, par cela même, le nombre d'ions contenus dans un centimètre cube de gaz.

Pour montrer combien de telles expériences sont délicates, disons que, dans certaines d'entre elles, J.-J. Thomson a pu déterminer dans un centimètre cube la présence de 30 000 gouttelettes pesant ensemble $\frac{1}{200}$ de milligramme.

Cette numération a permis de constater que, malgré une source d'ionisation intense, le nombre d'ions produits est toujours fort petit par rapport au nombre des molécules gazeuses. Le chiffre le plus grand a été donné par Langevin et ne dépasse pas un ion pour un trillion de molécules.

109. *Vitesse et déplacement des ions.* — Il ne faut pas confondre la vitesse des ions d'une masse gazeuse placée entre deux électrodes, avec leur déplacement par diffusion en dehors de toute différence de potentiel. La détermination du coefficient de diffusion des ions a fait l'objet des recherches de Townsend, Rutherford, Mac Clelland. D'une manière générale, il a été trouvé plus faible que celui des molécules gazeuses, ce qui est probablement dû à la grosseur relative des ions. L'ion négatif se déplace un peu plus rapidement que l'ion positif, sauf toutefois en présence de vapeur d'eau, d'alcool ou d'éther. L'abaissement de température diminue sensiblement le coefficient de diffusion des ions.

La vitesse de déplacement des ions dans un champ électrique a été déterminée par Rutherford, Zeleny, Mac Clelland, Langevin, Chattock, Wilson, etc,

Rutherford, se basant sur la persistance de la conductibilité après la disparition de la cause ionisante, a pu calculer la somme de la vitesse des deux ions en les supposant sensiblement égales. Il obtint, pour un champ de 1 volt par centimètre, une mobilité totale de 3 cm. 2 pour l'air, 2 cm. 8 pour l'oxygène, 2 cm. 5 pour l'acide carbonique, 10 cent. 4 pour l'hydrogène, etc.

Zeleny, expérimentant directement sur chaque espèce d'ion, établit que les ions négatifs ont en général une mobilité un peu plus grande que les ions positifs et que l'humidité des gaz exerce une influence sur cette mobilité. La somme des deux vitesses correspond à peu près aux résultats de Rutherford; voici les chiffres obtenus par Zeleny.

| GAZ | VITESSE EN CENTIM.-SECONDE DANS UN CHAMP DE 1 VOLT PAR CENTIMÈTRE | |
|----------------------------------|--|----------------|
| | Ions positifs. | Ions négatifs. |
| Air sec | 1,36 | 1,87 |
| Air humide | 1,37 | 1,51 |
| Oxygène sec | 1,36 | 1,80 |
| Oxygène humide | 1,29 | 1,52 |
| Acide carbonique sec. | 0,76 | 0,81 |
| Acide carbonique humide. | 0,82 | 0,75 |
| Hydrogène sec. | 6,70 | 7,95 |
| Hydrogène humide | 5,30 | 5,60 |

Les observations de Rutherford et de Zeleny portaient sur des ions obtenus à l'aide des rayons X; les ions, provenant d'autres sources ionisantes, présentent en général une mobilité moindre.

Voici les chiffres obtenus par Rutherford pour des ions provenant de l'action de la lumière ultraviolette : air, 1 cm. 2, hydrogène, 3 cm. 8, acide carbonique, 8 cm. 78. La vitesse des ions obtenus par la chaleur est encore moindre. Mac Clelland a trouvé, dans l'air, 0 cm. 20 pour l'ion positif et 0 cm. 23 pour l'ion négatif.

Il est à noter toutefois que la vitesse des ions gazeux est considérablement supérieure à celle des ions électrolytiques qui, nous l'avons vu, est de l'ordre du centimètre par heure, soit environ 36 000 fois moins que la vitesse des ions d'hydrogène obtenus par l'action des rayons X.

110. *Charge électrique d'un ion gazeux.* — Le nombre et la vitesse des ions gazeux ayant été ainsi déterminés, on peut, connaissant le produit Nee, obtenir la valeur de e , c'est-à-dire la

charge électrique d'un ion gazeux. Nous étudierons cette question dans le chapitre suivant, à propos de la détermination de la charge de l'électron négatif. Disons néanmoins que les chiffres obtenus par les divers observateurs (J.-J. Thomson, Wilson, Millikan, Fletcher, etc.), ne s'éloignent pas beaucoup de la valeur de la charge de l'ion électrolytique.

111. *Nature des ions. Hypothèse de J.-J. Thomson.* — On a peu de connaissances concrètes sur la structure des ions gazeux.

J.-J. Thomson admet que la cause ionisante brise l'atome et en détache un électron ou corpuscule qui forme le centre de l'ion négatif; le reste de l'atome brisé étant électrisé positivement, constitue le centre de l'ion positif. Autour de ces centres, viennent s'agglomérer des molécules neutres jusqu'à une certaine limite de grandeur.

Cette limite peut se fixer mathématiquement. Maxwell a, en effet, déterminé le travail nécessaire pour séparer une sphère chargée, de rayon a , d'une sphère non chargée, de rayon b , ces sphères étant infiniment proches du contact. Dès que ce travail devient inférieur à l'énergie cinétique du système, le processus d'aggrégation s'arrête. Le grossissement d'un ion gazeux tend donc assez rapidement vers une limite.

L'hypothèse de J.-J. Thomson est passible des objections que nous avons déjà formulées, à propos de ses théories de la structure atomique et de la valence. On se demande vraiment pourquoi le grand physicien anglais ne tient jamais compte de la molécule dans ses hypothèses, et se préoccupe uniquement de l'atome.

On conçoit pourtant bien mieux que les forces physiques, produisant l'ionisation des gaz, rompent les liens moléculaires; il est au contraire difficile de supposer qu'elles brisent l'édifice atomique.

112. *Les ions gazeux et les électrons interatomiques.* — Les phénomènes sont facilement explicables par l'hypothèse des électrons interatomiques. Prenons, par exemple, une molécule d'un corps simple (H, Cl, etc.), formée de deux atomes monoatomiques, réunis par un électron interatomique. Sous l'influence d'un choc ou d'une action électromagnétique, la liaison qui maintient la cohésion de cet agrégat peut se rompre et nous avons à considérer deux cas. Dans le premier, la molécule est brisée en deux fragments: l'un, positif, composé d'un atome isolé, l'autre, négatif, formé de l'union d'un atome et de l'électron qui y reste fixé. Dans le second cas, probablement plus rare, l'électron se sépare des deux atomes et forme seul

le point de départ de l'ion négatif, les deux atomes étant isolés à l'état d'ions positifs. Il est intéressant de noter que par des considérations purement abstraites, Müller est arrivé sensiblement à une semblable conception de la structure des ions gazeux.

113. *Structure des ions gazeux. Centres neutres.* — Autour de ces deux fragments de molécule, dont l'équilibre électrique est rompu en deux sens opposés, les molécules gazeuses ambiantes viennent s'agglomérer. Il est à noter toutefois que Langevin a établi la non-continuité dans cette agrégation des molécules neutres. Par leur mobilité, on peut, en effet, déceler la présence de petits ions et celle de très gros ions tels que ceux que l'on trouve dans les flammes ou dans l'air ayant passé sur du phosphore. Les recherches de de Broglie, d'Eve, ont montré que les petits ions sont susceptibles de se transformer en gros ions, qui persistent ensuite longtemps sans se recombinaer. Mais entre les petits ions et les gros ions, il n'existe pas de grandeur intermédiaire.

De Broglie, puis L. Bloch ont également insisté sur la présence, dans les gaz, de centres neutres, c'est-à-dire d'agglomérations de molécules gazeuses, ne possédant pas de charge électrique ou n'en possédant qu'une trop faible pour être mise en évidence. Ces édifices moléculaires sont instables et leur disparition entraîne l'impossibilité pour un gaz de s'ioniser par barbotage. Leur volume est variable et L. Bloch a insisté sur la présence de petits centres neutres susceptibles d'acquérir, dans certaines conditions, plusieurs charges élémentaires.

Il serait particulièrement intéressant, au point de vue des combinaisons moléculaires, d'acquérir des notions plus concrètes sur la formation et la structure de ces centres neutres. Malgré les recherches récentes de Becker, on ne semble pas avoir encore obtenu dans ce sens des résultats bien précis.

BIBLIOGRAPHIE

- J.-J. THOMSON. *Passage de l'électricité à travers les gaz*, Paris, Gauthier-Villars, 1912. — *Philos. Magaz.*, 1898, série V, t. 46, p. 528; 1899, t. 48, p. 517.
- LANGEVIN. *Ann. chimie et physique*, 1903, t. 28, p. 289.
- LORD KELVIN. *Collected Papers on Electrostatics and magnetism*, p. 247.
- BAILLE. *Ann. chimie et physique*, 1882, série V, t. 23, p. 486.
- LIEBIG. *Philos. Magaz.*, 1887, série V, t. 24, p. 100.
- PASCHEN. *Wied. Ann.*, 1889, t. 37, p. 79.
- PEACE. *Proced. Roy. Soc.*, 1892, t. 52, p. 99.
- DE LA RUE et MULLER. *Philosoph. Transact.*, 1898, t. 169, p. 93.
- ORGLES. *Drudes Annalen*, 1900, t. 1, p. 159.
- STRUTT. *Philos. Transact.*, 1900, t. 203, p. 377.

- BOUTY. *C. R. Acad. sciences*, 1900, t. 131, p. 469 et 503.
- EARHART. *Philos. Magaz.*, 1901, série VI, t. 1, p. 147.
- CARR. *Proced. Roy. Soc.*, 1903, t. 71, p. 374.
- RUSSELL. *Philos. Magaz.*, 1906, série VI, t. 11, p. 237.
- HOBBS. *Philosoph. Magaz.*, 1905, série VI, t. 10, p. 617.
- KINSLEY. *Philosoph. Magaz.*, 1905, série VI, t. 9, p. 692.
- COULOMB. *Mémoires de l'Académie des sciences*, 1785, p. 612.
- MATTEUCCI. *Ann. de chimie et de physique*, 1850, t. 28, p. 390.
- WARBURG. *Pogg. Annal.*, 1872, t. 143, p. 578.
- BOYS. *Philos. Magaz.*, 1889, t. 29, p. 14.
- NÄHRWOLD. *Wied. Annal.*, 1878, t. 5, p. 460; 1887, t. 31, p. 448.
- LUISS. *Elektrotechn. Zeitsch.*, 1890, p. 506. — *Meteorol. Zeitschr.*, 1887, t. 4, p. 352.
- ELSTER et GEITEL. *Ann. d. phys.*, 1900, t. 2, p. 425.
- GEITEL. *Physik. Zeitschrift*, 1900, t. 2, p. 116.
- WILSON. *Proced. Camb. phil. Soc.*, 1897, t. 9, p. 333; 1900, t. 11, p. 32. — *Proced. Roy. Soc.*, 1901, t. 68, p. 151. — *Philos. Magaz.*, 1903, série VI, t. 5, p. 429.
- RÜTHERFORD et ALLEN. *Physik. Zeitsch.*, 1902, t. 3, p. 225.
- COOKE. *Philos. Magaz.*, 1903, série VI, t. 6, p. 403.
- MAC CLENNAN et BURTON. *Phys. Rev.*, 1903, t. 16, p. 184.
- RÜTHERFORD. *Phil. Magaz.*, 1897, série V, t. 43, p. 241, t. 44, p. 422; 1899, t. 47, p. 190. 1901, série VI, t. 2, p. 210.
- MAC CLUNG. *Phil. Mag.*, 1902, série VI, t. 3, p. 283; 1903, t. 6, p. 655.
- COULIER. *Journal de pharmacie et de chimie*, 1875, t. 22, p. 165.
- AITKEN. *Nature*, 1880, t. 23, p. 195. — *Trans. Roy. Soc. Edimb.*, 1884, t. 33, p. 337.
- KIESSLING. *Naturw. Vereins Hamburg Altona*, 1884, t. 8, p. 1.
- HELMOLTZ. *Wied. Ann.*, 1887, t. 32, p. 1.
- HELMOLTZ et RICHARZ. *Wied. Ann.*, 1890, t. 45, p. 161.
- BIDWELL. *Philos. Mag.*, 1890, série V, t. 29, p. 158.
- BARUS. *Amer. Journ. of Meteor.*, 1893, t. 9, p. 488.
- TOWNSEND. *Philos. Trans.*, A. 1900, 195, p. 259.
- MAC CLELLAND. *Camb. Philos. Soc. Proc.*, 1899, t. 10, p. 241. — *Philos. Mag.*, 1898, série V, t. 46, p. 29.
- ZELENY. *Philos. Magaz.*, 1898, série V, t. 46, p. 120. — *Philos. Trans.*, 1900, A, t. 195, p. 193.
- CHATTOCK. *Philos. Magaz.*, 1899, série V, t. 48, p. 401.
- MILLIKAN. *Radium*, 1910, t. 7, p. 345.
- FLETCHER. *Radium*, 1911, t. 8, p. 279.
- MAXWELL. *Électricité et magnétisme*, t. 1, p. 275.
- N. L. MULLER. *Jahrbuch der Radiaktivität und Elektronik*, 1908, t. 5, p. 402.
- DE BROGLIE. *Radium*, 1909, t. 6, p. 108; 1911, t. 8, p. 108.
- EVE. *Philos. Magaz.*, 1910, t. 19, p. 657.
- L. BLOCH. *Radium*, 1910, t. 7, p. 360.
- BECKER. *Ann. d. Phys.*, 1911, t. 36, p. 209.

CHAPITRE VIII

LA VALEUR NUMÉRIQUE DE L'ÉLECTRON, ATOME D'ÉLECTRICITÉ

La détermination exacte de ce point important de l'électronique a été singulièrement compliquée par la confusion de mots que l'on a établie entre : 1° l'électron, atome d'électricité négative; 2° l'électron, charge portée par l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse; 3° l'électron, plus petite quantité d'électricité pouvant entrer dans un calcul.

Prétendre que toutes ces valeurs sont équivalentes est, pour le moment, une hypothèse purement gratuite qui, en raison de son importance, mériterait bien d'être vérifiée expérimentalement. Or, comme nous allons le voir, jamais la valeur de l'électron, atome d'électricité libre, n'a été déterminée directement. On a pu, par d'ingénieux procédés, mesurer la charge de très petites particules électrisées; mais les résultats obtenus doivent ensuite être discutés comparativement et ne peuvent, sans l'adjonction d'autres hypothèses complémentaires, servir à fixer la valeur absolue de la quantité d'électricité que transporte l'électron négatif libre.

114. *Mesure de la charge des rayons α .* — La seule méthode vraiment directe et excluant toute hypothèse, est celle que Rutherford et Geiger ont appliquée à l'étude des rayons α . Elle consiste à déterminer expérimentalement, d'une part le nombre de particules électrisées émises dans un temps donné par un conducteur recouvert de radium C, et d'autre part la perte de charge subie par le conducteur dans le même temps. Le quotient de cette quantité d'électricité par le nombre de particules émises, représente évidemment la charge moyenne de chaque particule. Les valeurs obtenues par Rutherford et de Geiger oscillaient entre 8,7 et $10,1 \times 10^{-10}$. La moyenne de leurs expériences donne $9,3 \times 10^{-10}$ unités électrosta-

tiques. Par une méthode analogue, Regener opérant sur les rayons α du polonium, a obtenu $9,58 \times 10^{-10}$, ce qui constitue un bon accord avec les chiffres de Rutherford et Geiger.

115. *Mesure de la charge de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse.* — On peut également arriver d'une manière simple et précise à mesurer la charge positive que porte un atome d'hydrogène dans l'électrolyse. On sait qu'un gramme d'hydrogène transporte 96 550 coulombs, on peut donc écrire, en transformant cette charge en unités électrostatiques :

$$Ne = 96\ 550 \times 3.10^9 = 29 \times 10^{13}.$$

Dans cette formule, N est la constante universelle d'Avogadro, e la charge d'un ion hydrogène, 3.10^9 le rapport entre les unités électromagnétiques et les unités électrostatiques, rapport égal à la vitesse de la lumière. On tire de cette équation la valeur de e en fonction de N : soit $e = \frac{29 \times 10^{13}}{N}$ U. E.

Reste à déterminer N qui est, comme nous l'avons dit, la constante d'Avogadro, c'est-à-dire le nombre de particules (atomes ou molécules) existant à l'état libre dans un atome gramme ou une mole d'un corps quelconque. Cette constante a fait l'objet d'un grand nombre de déterminations par les méthodes les plus diverses.

Voici, d'après Jean Perrin, le tableau des valeurs de N , expérimentalement obtenues.

| | | | |
|---|----------|---|---------|
| Éclat du ciel bleu | 30 à 150 | 10^{22} | |
| Diffusion des corps dissous | 40 à 90 | | |
| Mobilité des ions dans l'eau | 60 à 150 | | |
| Rayons α . | { | Charge totalé rayonnée | 62 |
| | | Constante du temps du radium | 70,5 |
| | | Hélium produit par le radium | 71 |
| Énergie du spectre infrarouge | 60 à 80 | | |
| Mesure de la charge des ions. | { | Gouttelettes | 60 à 90 |
| | | Fines poussières | 64 |
| Mouvement brownien. | { | Répartition d'une émulsion uniforme | 70,5 |
| | | Déplacement moyen dans un temps donné | 71,5 |
| | | Rotation moyenne dans un temps donné | 65 |

Le chiffre le plus probable est 70^{22} , c'est-à-dire 7 suivi de 23 zéros, ce qui donne un nombre de l'ordre des centaines de sextillions.

La valeur de e est donc, d'après cette méthode, de

$$\frac{29 \times 10^{13}}{70 \times 10^{22}} = 4,12 \times 10^{-10} \text{ U. E.}$$

c'est-à-dire sensiblement la moitié de la valeur obtenue par la méthode de Rutherford et Geiger.

Avant de passer aux déterminations de la charge des ions gazeux, nous devons noter que les deux méthodes précédentes se rapportent à des particules portant des charges positives. Or nous ne connaissons pas l'électricité positive aussi bien que l'électricité négative. Rien ne prouve que, s'il existe une quantité irréductible, un atome d'électricité positive, cette charge soit nécessairement égale à celle de l'électron négatif. A ce sujet, on trouve des affirmations, mais jamais le moindre commencement de preuve.

116. *Mesures de la charge des ions gazeux.* — 1° *Formation de brouillards.* — Nous avons vu à propos des ions gazeux que, par des expériences délicates, J.-J. Thomson avait pu arriver à dénombrer les ions existant dans un centimètre cube d'un gaz. Comme, d'autre part, dans un gaz donné, on connaît d'une manière précise la somme des mobilités des deux ions, U , il est possible, par le passage d'un courant constant E , de mesurer la charge individuelle d'un ion.

$$E = neU. \quad \text{d'où} \quad e = \frac{E}{nU}.$$

La moyenne des résultats de J.-J. Thomson conduit à une valeur de $e = 3,4 \cdot 10^{-10}$.

Wilson a perfectionné cette méthode. Ayant vu que, pour une détente insuffisante, la condensation ne se produit qu'autour des ions négatifs, cet auteur détermine ainsi un brouillard uniquement composé de gouttelettes chargées négativement.

Il compare ensuite la vitesse de chute de ces gouttelettes sous l'influence de la pesanteur seule, puis sous l'influence de la pesanteur accrue de l'action d'un champ électrique, s'exerçant verticalement.

Le chiffre $e = 3 \cdot 10 \times 10^{-10}$, obtenu par Wilson, grâce à cette méthode, s'éloigne peu du chiffre de J.-J. Thomson.

2° *Étude d'une gouttelette isolée.* — Mais ces valeurs ne sont que des moyennes. Un grand perfectionnement fut imaginé par Millikan qui parvint à mesurer la charge électrique d'un ion isolé. Grâce à un dispositif extrêmement délicat, cet auteur réussit à étudier au cathétomètre le mouvement d'une gouttelette minuscule d'huile, éclairée latéralement et apparaissant comme une étoile sur un fond noir. Cette gouttelette est soumise alternativement à l'action de la pesanteur, à l'attraction et à la répulsion d'un champ électrique. On peut mesurer ainsi les charges électriques que prend la goutte-

lette en s'accouplant avec un ou plusieurs ions de l'air. Millikan a constaté ainsi que les charges captées par la gouttelette sont toujours égales à une charge élémentaire ou à un de ses multiples. La valeur de cette charge est, avec une précision limitée par nos connaissances sur le coefficient de viscosité de l'air, de $4,9 \times 10^{-10}$ U. E.

En opérant sur du soufre et en apportant quelques corrections aux calculs, J. Roux est arrivé au chiffre de $4,17 \times 10^{-10}$. L'emploi de cette méthode met forcément en jeu l'application de la formule de Stokes à la chute des gouttelettes observées. Or, malgré les corrections apportées par Cunningham, il existe toujours, d'après Prizibram, une certaine incertitude dans la détermination de ce facteur de correction.

3° Étude du mouvement brownien. — L'examen des mouvements spontanés qui agitent une particule suspendue dans un gaz, permet également de déterminer la charge de cette particule. Nous verrons à propos du mouvement brownien l'analyse de cet intéressant phénomène. Par cette méthode, de Broglie est arrivé au chiffre de $4,6 \times 10^{-10}$ et Fletcher à celui de $5,01 \times 10^{-10}$. Weiss, expérimentant sur des particules d'argent ou de magnésie, n'a pas trouvé de valeur inférieure à 4×10^{-10} .

117. *La charge de l'électron et celle de l'ion négatif.* — La charge de l'ion gazeux est donc sensiblement la même que celle de l'ion électrolytique, et comme certaines mesures ont été faites sur des ions négatifs, l'objection que nous avons formulée à propos des méthodes précédentes ne saurait s'appliquer ici. Néanmoins, avant d'adopter les chiffres de Millikan, de Broglie, Fletcher, etc., comme représentant la valeur de la charge de l'électron, nous devons nous demander préalablement si l'on peut considérer cette valeur comme nécessairement égale à la charge d'un ion négatif. Or rien n'est moins certain.

Bien que, dans certains ouvrages fondamentaux, comme par exemple le traité de J.-J. Thomson sur le Passage de l'électricité à travers les gaz, on trouve employé indifféremment le mot d'ion pour désigner le fragment négatif de la molécule gazeuse, les rayons cathodiques ou les électrons métalliques libérés dans les gaz raréfiés par l'effet photoélectrique ou la chaleur, il est nécessaire d'établir une distinction entre ces deux genres de particules électrisées. Le rapport de la charge à la masse $\frac{e}{m}$ de l'ordre de 10^7 est bien caractéristique des électrons libres; mais jamais ce rapport n'a été établi pour des particules électrisées du genre de celles qui sont captées par les

gouttelettes dont J.-J. Thomson, Wilson, Millikan, de Broglie, Fletcher ont déterminé la charge. Il s'agit, en effet, d'ions gazeux d'une masse incontestablement supérieure. Pour de tels corpuscules, la charge est égale à la somme algébrique des charges positives et des charges négatives qu'ils transportent. Du moment qu'il est acquis que l'ion positif dans l'électrolyse a une charge déterminée, mais non nécessairement égale à celle de l'électron, il suffit que ce dernier se trouve mélangé à un certain nombre de particules positives pour que la détermination de la charge totale d'un ion négatif ne corresponde pas nécessairement à celle de l'électron libre.

118. *Ions à charges multiples.* — Les recherches de Townsend, Lattey, Franck et Westphal, Ehrenhaft, Przibram, complétant celles de Wilson, Millikan, de Broglie, Fletcher, sur les ions à charges multiples prouvent simplement que la charge de l'électron négatif est un multiple ou un sous-multiple à peu près exact de l'unité d'électricité positive, mais ne prouvent pas que ces deux valeurs soient égales. Quelques expériences de Ehrenhaft et de Broglie sembleraient même, si elles étaient confirmées, établir que certains centres électrisés peuvent avoir une charge notablement inférieure à la charge élémentaire. Ceci pourrait s'expliquer pour des ions d'un certain volume si le rapport entre l'électron négatif et l'unité positive n'est pas simple. Il faut noter, néanmoins, que Przibram et Weiss n'ont pu retrouver les chiffres donnés par Ehrenhaft.

Les mesures des charges des ions gazeux ne donnent donc pas, en ce qui concerne la valeur absolue de la charge de l'électron négatif, des résultats plus certains que les méthodes des rayons α et des ions électrolytiques.

Voici, au demeurant, les valeurs de la charge minima déterminées par les auteurs à l'aide de différentes méthodes :

| | | |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|
| V. Helmholtz-Richarz | 1890. | $1,29 \times 10^{-10}$ |
| Lorentz-Stoney | 1890. | 1,29 — 6,1 |
| Townsend | 1898. | 1,2 — 1,5 |
| J.-J. Thomson | 1898-1899 | 6,5 — 6,8 |
| Planck | 1901. | 4,69 |
| Nabl. | 1902. | 2 |
| J.-J. Thomson | 1903. | 3,4 |
| Wilson | 1903. | 3,1 |
| Pellat | 1907. | 2,46 — 6,9 |
| Przibram | 1907. | 3,8 |
| Millikan, Begmann | 1908. | 4,03 |
| Rutherford et Geiger | 1908. | 4,65 |
| Regener | 1908. | 4,79 |
| Tabor-Latley | 1909. | 4,47 |
| Alexeiew, Malikow | 1909. | 4,5 |

| | | |
|-------------------------|----------------|-----------------|
| Ehrenhaft | 1909 | 4,46 — 4,68 |
| G. Moreau | 1909 | 4,3 |
| De Broglie | 1909 | 4,5 |
| J. Perrin | 1909 | 4,05 — 4,5 |
| Tabor-Latley | 1909 | 5 |
| Bauer, Moulin | 1909 | 5,55 |
| Millikan | 1910 | 4,66 |
| Ehrenhaft | 1910 | 0,8 — 12,4 (Pt) |
| | | 0,9 — 26,7 (Ag) |
| | | 0,5 — 9,6 (Au) |
| | | 0,5 — 28,9 (P) |
| Przibram | 1910 | 3,45 (O) |
| | | 4,2 (Air) |
| | | 4,15 (HCl) |
| | | 4,7 (P) |
| Millikan | 1911 | 4,9 |
| J. Roux | 1911 | 4,17 |
| J. Perrin | 1911 | 4,24 — 4,2 |

119. *La charge de l'électron et la théorie des électrons interatomiques.* — Si nous insistons tout particulièrement sur la détermination de la charge de l'électron négatif, c'est que l'égalité entre le quantum d'électricité positive et l'atome d'électricité libre est difficilement conciliable avec l'hypothèse des électrons interatomiques, qui nous semble donner une explication satisfaisante des phénomènes chimiques et même, comme nous le verrons plus loin, des phénomènes biologiques. Examinons maintenant comment les données acquises peuvent, dans cette hypothèse, conduire à la valeur probable de la charge de l'électron négatif.

Pour cela revenons à l'ion électrolytique. Nous connaissons, d'une manière suffisamment précise, la charge de l'ion H^+ . La molécule neutre H_2 se forme évidemment par l'adjonction d'une charge négative sensiblement égale. Ceci nous ramène aux théories de la valence et nous avons dit, plus haut, combien l'hypothèse suivant laquelle la valence serait due à l'apport ou à la perte d'un électron par atome, rend difficile la conception d'une molécule neutre, due à la rencontre de deux atomes de même nature.

Si, conformément à l'hypothèse des électrons interatomiques, nous supposons la molécule d'hydrogène constituée par deux atomes H^+ unis par un atome d'électricité, le nombre d'électrons se trouve réduit à un par molécule au lieu de s'élever à un par atome, soit deux par molécules. Dans ce cas, il est évident que, si un électron neutralise deux charges positives H^+ , il est sensiblement égal au double de cette dernière valeur. L'électron négatif représenterait donc en valeur absolue.

$$e = 4,12 \times 10^{-10} \times 2 = 8,24 \times 10^{-10}$$

120. *Travaux de N. L. Müller.* — En dehors de l'hypothèse des électrons interatomiques, N. L. Müller, dans un travail qui a passé trop inaperçu, sur le quantum minimum d'électricité, était arrivé à un résultat semblable, et concluait à ce que l'électron, c'est-à-dire l'unité abstraite d'électricité négative possède la propriété de neutraliser deux charges positives, (die Elektronen haben die Eigenschaft zwei positiven Wertigkeiten abzusättigen).

Il est intéressant de rapprocher le chiffre ainsi déterminé de celui obtenu par Rutherford et Geiger pour la charge des rayons α . Les deux valeurs sont sensiblement égales.

Sous l'influence des idées régnantes, Rutherford avait admis que les rayons α sont constitués par des atomes d'hélium ayant perdu deux électrons. Cette hypothèse nous a toujours semblé peu en rapport avec les deux faits suivants. En premier lieu, on n'a jamais observé de rayons α possédant une demi-charge, c'est-à-dire n'ayant perdu qu'un électron ou n'en n'ayant récupéré qu'un. Au contraire la charge disparaît tout d'un coup (J.-J. Thomson, Duane) au-dessous de la vitesse critique.

En second lieu, dans l'hypothèse de la valence de J.-J. Thomson, les rayons α seraient des ions bivalents d'hélium, ce qui est en désaccord avec leur inertie chimique.

Ainsi que l'a indiqué N. L. Müller, il semble beaucoup plus rationnel d'admettre qu'une particule α a une charge positive double de celle de l'hydrogène et que l'adjonction d'un électron a pour effet de constituer l'atome neutre d'hélium. Cette neutralité étant à peu près complète, l'hélium n'a aucune tendance à fixer d'autres électrons interatomiques, ce qui explique à la fois la constitution monoatomique de sa molécule et l'absence d'affinité chimique de ce gaz.

Contrairement donc aux opinions classiques, nous admettrons que la plus petite quantité de matière connue, soit l'ion H^+ , possède bien une charge positive égale à un peu plus de 4×10^{-10} U. E, mais que la plus petite quantité d'électricité négative libre connue, c'est-à-dire l'électron, considéré comme l'atome d'électricité, a une valeur environ double de ce chiffre et comprise entre 8 et 10×10^{-10} . Cette modification rend nécessaire la révision de la masse de l'électron qui serait double de la masse admise et égalerait environ le 1/900 de la masse de l'atome d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- RUTHERFORD. et GEIGER. *Phys. Zeitschrift*, 1909.
REGENER. *Akad. Wissens.*, Berlin, 1909.
JEAN PERRIN. *Ann. chimie et de physique*, 1909, série VIII, t. 18, p. 5. — *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1380.
J.-J. THOMSON. *Passage de l'électricité à travers les gaz*, chap. vi, Paris, Gauthier-Villars, 1912. — *Philos. Mag.*, série V, 1898, t. 46, p. 528; 1899, t. 48, p. 547.
WILSON. *Philosoph. Magaz.*, série VI, 1903, t. 5, p. 429.
MILLIKAN. *Radium*, 1910, t. 7, p. 345. — *Phys. Rev.*, 1911, t. 32, p. 349.
J. ROUX. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1168.
DE BROGLIE. *Radium*, 1909, t. 6, p. 203.
MILLIKAN et FLETSCHER. *Phys. Zeitschrift*, 1911, t. 12, p. 161. — *Phys. Rev.*, 1911, t. 32, p. 239. — *Phil. Magaz.*, 1911, t. 21, p. 753.
FLETSCHER. *Radium*, 1911, t. 8, p. 279.
PRZIBRAM. *Phys. Zeits.*, 1910, t. 11, p. 630. — *Phys. Zeitschrift*, 1911, t. 12, p. 160. — 1912, t. 12, p. 106.
TOWNSEND. *Philos. trans. Roy. Soc.*, 1900, t. 193, A, p. 129, trad. in Ions, électrons, corpuscules, t. 11 p. 920. — *Proced. Roy. Soc.*, 1911, t. 85, p. 25.
TABOR-LATTEY. *Philos. Magaz.*, 1909, t. 18, p. 36.
FRANCK et WESTPHAL. *Verh. d. deutsch. phys. Ges.*, 1909, t. 11, p. 146. — *Phil. magaz.*, 1911, t. 22, p. 547.
EHRENHAFT. *Phys. Zeitsch.*, 1910, t. 11, p. 619-650. — *Physik. Zeitschrift*, 1911, t. 12, p. 261.
WEISS. *Phys. Zeitschrift*, 1911, t. 12, p. 630.
N.-L. MÜLLER. *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik*, 1908, t. 5, p. 402.
RUTHERFORD. *Phil. Magaz.*, 1903, t. 5, p. 177.
DUANE. *C. Rend. Acad. sciences*, 1908.

CHAPITRE IX

CHARGE ÉLECTRIQUE EN MOUVEMENT LA DYNAMIQUE DE L'ÉLECTRON

CHARGE EN MOUVEMENT

121. *Le champ électrique.* — Lorsqu'une région de l'espace possède une charge électrique elle devient immédiatement le centre d'une modification de l'éther de nature inconnue à laquelle on a donné le nom de champ électrique. Ce champ se manifeste par l'existence de lignes de force partant des charges positives et aboutissant aux charges négatives. Si le corps chargé se trouve isolé et éloigné de toute matière, il n'en est pas moins le point de départ de lignes de force dont l'autre extrémité est très éloignée. Si le corps est sphérique, les lignes divergent suivant la direction des rayons, et l'intensité du champ varie en raison inverse du carré de la distance au centre de la sphère. Si la sphère se déplace, l'éther qui l'entoure n'est pas entraîné avec elle; mais le champ électrique créé se retrouve autour d'elle dans la même situation relative, dès qu'elle se trouve de nouveau à l'état de repos; tout se passe donc comme si le champ électrique avait été entraîné par la particule chargée.

122. *Le champ magnétique.* — Mais pendant son déplacement, des phénomènes plus compliqués ont pris naissance dont la théorie a été développée par J.-J. Thomson, Heaviside, Morton, Searle, Lorentz, Larmor, Poincaré, Abraham.

Le plus important de ces phénomènes est l'apparition d'un champ magnétique, par suite du déplacement des lignes de force du champ électrique, la sphère chargée se comportant comme un élément de courant électrique. Mais les lignes de force de ce champ magnétique

ne suivent pas les directions des rayons de la sphère, elles leur sont perpendiculaires et décrivent des circonférences ayant leur centre sur la trajectoire du corps en mouvement. Le champ magnétique se présente comme un cercle perpendiculaire à cette trajectoire et se déplaçant avec la sphère. Celle-ci est accompagnée dans son mouvement par un champ électromagnétique que l'on nomme le sillage de la particule. La sphère, chargée d'électricité, agit donc comme un véritable courant électrique.

123. *Les expériences de Rowland, Crémieu, Pender.* — Cette conclusion, de la plus haute importance, est d'accord, d'une part, avec la théorie de Maxwell, d'autre part avec les expériences de Rowland, qui avait montré que le déplacement d'un corps électrisé est susceptible d'agir sur l'aiguille aimantée.

Les résultats de Rowland, corroborés par les recherches de Lecher, Himstedt, Rowland et Hutchinson avaient été, en 1902, contestés par Crémieu, dont les dispositifs paraissaient irréprochables; et le problème de la sphère en mouvement semblait manquer de la consécration expérimentale, lorsqu'un élève de Rowland, Pender, reprit les recherches de son maître et confirma ses résultats. L'importance de la question parut devoir motiver la convocation d'une réunion contradictoire où les deux observateurs répétèrent leurs expériences devant un jury, composé de MM. Poincaré, Lord Kelvin, Bouty, etc. Les résultats de cette étude en commun fut la vérification des conclusions de Rowland et de Pender. La présence d'une légère couche de vernis à la surface des conducteurs avait empêché Crémieu de percevoir les effets de la convection électrique. De nouvelles expériences d'Eichenwald et de Karpen achevèrent d'établir que conformément à la théorie, un conducteur électrisé en mouvement crée autour de lui un champ électromagnétique et peut être assimilé à un courant, par suite de la constance du champ magnétique et du champ électrostatique qu'il entraîne avec lui. Néanmoins cette constance n'existe réellement que si le mouvement auquel est soumise la sphère chargée, est rectiligne, uniforme et de vitesse modérée. En tout autre cas, le phénomène est compliqué de l'apparition de phénomènes d'induction et de rayonnement.

124. *Inertie électromagnétique.* — Avant d'étudier les effets de l'accélération, du ralentissement, du changement de direction d'un conducteur chargé, nous devons dire quelques mots de l'inertie électromagnétique, le mot d'inertie étant employé pour souligner l'analogie que présente ce phénomène avec l'inertie mécanique de la matière.

Une expérience classique permet de constater directement cette inertie. On prend, en effet, un circuit composé d'une batterie d'accumulateurs, d'un ampèremètre et d'un interrupteur. Aux bornes de ce dernier, est branchée une lampe à incandescence de grande résistance. Si l'on ferme l'interrupteur, on constate à l'ampèremètre que le courant n'atteint pas instantanément sa valeur de régime, mais qu'il n'y parvient qu'après un intervalle de quelques secondes. Qu'est devenu l'excès d'énergie, produit par l'accumulateur pendant ce bref intervalle de temps? Une faible partie s'est transformée en chaleur; mais la plus grande part s'est accumulée dans le milieu qui baigne le conducteur, pour la création du champ électromagnétique. Nous pouvons mettre en évidence cette réserve d'énergie en ouvrant brusquement le circuit. La restitution de l'énergie, accumulée dans le champ électromagnétique, produit un coup de bélier, qui se traduit par une vive illumination de la lampe à incandescence.

On ne peut mieux comparer ce phénomène qu'à ce qui se passe lors de la mise en marche d'une machine à vapeur. La vitesse normale ne peut être prise instantanément dès le premier coup de piston; car, auparavant, la force d'expansion de la vapeur doit communiquer aux diverses parties de la machine et particulièrement au volant une certaine force vive.

Le champ électromagnétique est absolument comparable à ce volant. Lorsque la vitesse de la machine ou le courant électrique du circuit augmente, une nouvelle quantité d'énergie est nécessaire pour augmenter la force vive du volant ou l'intensité du champ magnétique. Cette énergie est restituée au système chaque fois que la vitesse de la machine ou l'intensité du courant diminue. Il se produit donc une véritable régulation s'opposant aux variations brusques et, dans le cas du circuit électrique, l'organe de cette régulation est la force électromotrice d'induction qui se comporte ainsi comme une force d'inertie.

Il résulte de là que, si l'électricité ne possède pas une inertie réelle, on ne peut lui refuser au moins une inertie ou masse apparente, inertie ou masse dite électromagnétique, qui a son siège dans le milieu ou baigne le circuit électrique. La valeur de cette inertie a été calculée par O. Lodge.

125. *Inertie électromagnétique d'une charge en mouvement.* — Du moment qu'une charge électrique en mouvement peut être identifiée à un courant électrique, elle devra posséder, comme ce dernier, une inertie électromagnétique, c'est-à-dire que, à chaque augmentation de vitesse, elle communiquera au milieu ambiant une

certaine quantité d'énergie qui sera restituée à chaque ralentissement. De l'analyse mathématique du phénomène par les auteurs précités, on peut déduire la loi fondamentale suivante (E. Guye) :

« *L'inertie électromagnétique est une fonction de la vitesse : elle est pratiquement constante, lorsque la vitesse de déplacement de la charge électrique est petite par rapport à la vitesse de la lumière; elle tend vers l'infini, lorsque la vitesse de déplacement atteint celle de la lumière.* »

Il résulte de cette inertie, due à la self induction, que, conformément à la loi de Lenz, l'effet est toujours de sens contraire à la cause qui le produit. Les lignes magnétiques, engendrées par un courant qui croît ou par un corps chargé en voie d'accélération positive, réagissent sur le mouvement qui les produit dans un sens tel qu'elles s'opposent à ce mouvement. Au contraire, le champ magnétique, dû à un courant qui décroît ou à un corps chargé en voie de ralentissement, réagit en sens inverse et tend à accélérer le mouvement. Cette inertie électrique vient s'ajouter à l'inertie mécanique du corps matériel chargé; il en résulte que, quelle que soit l'inertie ou la masse qu'un corps peut avoir en raison de la quantité de matière qui le compose, cette inertie ou cette masse apparaît comme plus grande, par cela même qu'il est chargé d'électricité.

126. *Induction et radiation.* — La création du sillage qui accompagne la charge en mouvement, ainsi que nous l'avons vu plus haut, est donc la véritable cause de l'inertie électromagnétique. Tant que la vitesse de déplacement de la charge reste constante en grandeur et en direction, le champ électromagnétique, créé en avant, se détruit en arrière du mouvement. Il n'y a donc aucune variation dans l'énergie du système formé par la charge et le champ électromagnétique, invariablement liés et se déplaçant ensemble à travers l'éther.

Il n'en est plus de même lorsque la charge électrique subit des variations de vitesse, c'est-à-dire lorsque son mouvement vient à être accéléré ou retardé. Alors apparaît le phénomène d'induction électromagnétique. Le champ magnétique est, en effet, fonction de la vitesse. Toute modification de ce champ a pour résultat l'apparition d'un nouveau champ électrostatique, dont la direction générale est parallèle à celle du mouvement, et dont le sens est tel qu'il s'oppose à la variation correspondante de l'état de mouvement. C'est là le phénomène d'inertie que nous avons signalé.

Mais de l'existence de ce champ électrostatique d'induction, résulte une action sur le champ magnétique inducteur; d'où nouvelle perturbation de ce dernier donnant naissance à un nouveau phénomène

d'induction, et ainsi de suite. L'analyse mathématique de ces perturbations a permis à Maxwell de prévoir que ces actions réciproques ne sont pas stationnaires, mais se propagent au loin avec la vitesse de la lumière. Cette pulsation électromagnétique doit être considérée comme constituée par deux champs, l'un magnétique, l'autre électrique, perpendiculaires l'un à l'autre, se déplaçant ensemble dans une direction normale à celle de l'accélération. Il y a donc une certaine quantité d'énergie rayonnée; Larmor a pu calculer la valeur exacte de cette énergie et a trouvé qu'elle est représentée par la formule $\frac{2}{3} \frac{e^2}{V} \left(\frac{dv}{dt} \right)^2$ dans laquelle e représente la charge, $\frac{dv}{dt}$ l'accélération qui peut être positive ou négative et V la vitesse de la lumière.

Il va sans dire que ces phénomènes atteignent leur maximum d'intensité au moment du départ ou de l'arrêt brusque du projectile chargé.

127. Les ondes électromagnétiques. — Nous aurons à étudier, à propos des perturbations de l'éther, ce que sont ces pulsations électromagnétiques. Nous devons néanmoins signaler ici que cette émission d'ondes se produit également, lorsque la charge, tout en se déplaçant avec une vitesse constante, change de direction. Il en résulte que, si les variations du mouvement sont périodiques, c'est-à-dire se présentent sous la forme d'un mouvement vibratoire rectiligne, circulaire ou elliptique, la radiation se présentera sous forme d'ondes, se succédant à intervalles réguliers et qui peuvent varier, comme nous le verrons, depuis les ondes ultraviolettes les plus courtes jusqu'aux ondes hertziennes les plus longues.

Conclusions. — On peut donc résumer, de la manière suivante, les divers phénomènes ayant pour point de départ l'action d'un corps chargé (Guye) :

Si la charge est immobile, elle produit autour d'elle un champ électrostatique dans lequel est accumulée une certaine quantité d'énergie.

Lorsqu'elle est animée d'une vitesse constante en grandeur et en direction, un champ magnétique vient s'ajouter au champ électrostatique et une nouvelle quantité d'énergie est accumulée dans le milieu.

Enfin lorsque la vitesse de la charge varie en grandeur et en direction, il se produit entre la charge et le milieu un échange d'énergie sous forme d'ondes électromagnétiques. C'est alors qu'apparaissent les phénomènes d'induction ou de radiation.

Ces quelques propositions très simples peuvent, dans la physique moderne, servir de bases à l'explication de l'énergie radiante

sous toutes ses formes (ondes électriques, lumineuses, calorifiques, rayons X, etc.).

128. *Dynamique de l'électron.* — Cherchons maintenant à appliquer à l'électron les notions que nous venons d'acquérir sur les charges en mouvement. Si nous considérons l'électron négatif, qui seul nous est bien connu grâce aux travaux sur les rayons cathodiques et les rayons β du radium, nous savons qu'il se manifeste dans ces deux cas sous forme d'un projectile animé d'une vitesse, comprise entre les $\frac{2}{10}$ et les $\frac{19}{20}$ de celle de la lumière. Nous avons vu que sa charge est double de celle d'un ion électrolytique ou celle d'un ion gazeux, c'est-à-dire environ 9×10^{-10} U.E. et sa masse de l'ordre 10^{-27} gramme : soit environ 900 fois moindre que celle d'un atome d'hydrogène (§ 119).

Cette masse doit-elle être considérée comme d'origine matérielle, comme la somme d'une inertie matérielle et d'une inertie électromagnétique, ou est-elle uniquement d'origine électromagnétique, comme l'ont suggéré Sutherland, Drude? Ainsi que l'ont montré des Coudres et Lorentz, la réponse à cette question ne peut être cherchée que dans les phénomènes d'inertie, présentés par l'électron aux vitesses de l'ordre de celle de la lumière.

Les mesures d'Abraham, rapprochées des expériences de Kaufmann que nous avons rapportées à propos du rapport $\frac{e}{m}$ des rayons β , ont permis d'affirmer expérimentalement que l'inertie des électrons est entièrement d'origine électromagnétique. Voici en effet un tableau reproduisant, pour les différentes valeurs du rapport $\frac{v}{V}$ dans lequel v est la vitesse de l'électron et V celle de la lumière, les valeurs des rapports entre les masses totales $\frac{m}{m_0}$ observées par Kaufmann, et les valeurs des rapports entre les masses électromagnétiques $\frac{\mu^2}{\mu_0^2}$, telles qu'elles résultent des calculs d'Abraham.

| $\frac{v}{V}$ | $\frac{m}{m_0}$ | $\frac{\mu^2}{\mu_0^2}$ |
|---------------|-----------------|-------------------------|
| petite | 1 | 1 |
| 0,732 | 1,34 | 1,36 |
| 0,752 | 1,37 | 1,38 |
| 0,777 | 1,42 | 1,43 |
| 0,801 | 1,47 | 1,46 |
| 0,830 | 1,545 | 1,537 |
| 0,860 | 1,65 | 1,65 |
| 0,883 | 1,73 | 1,664 |
| 0,933 | 2,05 | 2,04 |
| 0,949 | 2,145 | 2,17 |
| 0,963 | 2,24 | 2,23 |

On voit que la masse totale des corpuscules coïncide, dans la limite des erreurs d'observation, avec la masse électromagnétique. On peut donc en tirer cette conclusion d'un intérêt capital : Les électrons sont des charges électriques, dépourvues de support matériel.

Cette notion nous permet de pousser encore plus loin l'étude de la structure de l'électron. On sait, en effet, que si l'on considère l'électron comme une sphère, sa masse électromagnétique, c'est-à-dire sa masse entière est représentée par la formule $m = \frac{2e^2}{3r}$ dans laquelle e est la charge électrique et r le rayon de la sphère. Le calcul nous amène ainsi à attribuer à l'électron un rayon de l'ordre de 10^{-13} centimètre, c'est-à-dire du dix-trillionième de millimètre. On ne peut se faire une idée d'une quantité aussi minime, si ce n'est par l'énormité du champ électrique présent à la surface de l'électron, si l'on considère sa charge par rapport à la surface de la sphère d'un semblable rayon. Abraham a montré qu'un pareil champ atteindrait un voltage de 10^{10} volts par centimètre carré.

L'électron nous apparaît donc maintenant comme le résultat de la concentration d'une quantité d'électricité relativement énorme pour le très petit espace qu'elle occupe.

Cette conception, reposant sur des bases suffisamment solides, nous suffira pour comprendre les applications biologiques de la théorie électronique. Aussi n'entrerons-nous pas dans la discussion encore non tranchée de la rigidité ou de la déformabilité de l'électron.

Suivant Abraham en effet, l'électron est une sphère invariable qu'aucune force ne saurait déformer. Pour Lorentz au contraire, l'électron, sphérique au repos, prend sous l'influence de la vitesse, la forme d'un ellipsoïde aplati dans la direction du mouvement.

Cet ellipsoïde dont la formation semble prévue théoriquement par Heaviside, résulterait de la contraction de la sphère sous l'influence de la vitesse; il présenterait donc une diminution de volume par rapport à la sphère. Entre ces deux théories, se place celle de Langevin et Bucherer, d'après laquelle la déformation existerait, mais sans diminution de volume. L'expérimentation n'a pu encore décider entre ces différentes hypothèses, ce qui ne saurait surprendre personne, étant donnée l'extrême délicatesse des expériences. Les recherches de Kaufmann sont plutôt interprétées en faveur de l'hypothèse de la rigidité à laquelle se range également Heil, tandis que les travaux récents de Bucherer, Guye et

Ratnovsky, Hupka ont apporté de nouveaux arguments en faveur de l'hypothèse de la déformation.

BIBLIOGRAPHIE

- J.-J. THOMSON. *Recent Researches on electricity and magnetism*, 1893, p. 21. — *Electricity and Matter*, p. 36.
- HEAVISIDE. *Phil. Mag.*, 1889, t. 27, p. 324. — *Electrical papers*, t. II, p. 505.
- MORTON. *Phil. Mag.*, 1896, V, série, t. 41, p. 488.
- SEARLE. *Phil. Trans.*, 1896, t. 187 A, p. 675. — *Phil. Mag.*, 1887, t. 14, p. 329.
- LORENTZ. *Phys. Zeitsch.*, 1900, t. 2, p. 78. — *Versuch einer Theorie der elekt. und opt. Erscheinungen in bewegten Körper*, 1895. Leiden, p. 22.
- LARMOR. *A Ether and Matter*, Cambridge, 1900. — Traduits dans *Ions, électrons, corpuscules*, t. I, p. 336.
- POINCARÉ. *Arch. Néol.*, 1900, t. 5, p. 252 (Lorentz Festschrift). — *Rev. gén. sciences*, 1908, t. 19, p. 386.
- ABRAHAM. *Annalen der Physik.*, 1903, t. 10, p. 105. — *Göttinger Nachrichten*, 1902, p. 20. — *Ions, électrons, corpuscules*. t. 1, p. 1. — *Theorie der Elektrizität*, 1905, Leipzig, t. 2.
- ROWLAND. *Amer. Journ. of sciences*, 1878. — ROWLAND et HUTCHINSON. *Phil. Mag.*, 1889, t. 27.
- LECHER. *Repertorium der Physik.*, 1884.
- HIMSTEDT. *Wied. Annalen*, t. 38.
- CREMIEU. Th. Doctorat, Fac. sciences, Paris, 1901.
- PENDER. *Philos. Mag.*, 1901, 1902.
- CREMIEU et PENDER. *C. R. Ac. sciences*, 1902, t. 136, p. 548 et 935. — *Journ. Phys.*, sept. 1903.
- EICHENWALD. *Annalen der Physik.*, 1903, n° 5.
- V. KARPEN. Th. facult. sciences, Paris, Gauthier-Villars, Paris, 1904.
- GUYE. *Journal de chimie physique*, 1904, t. 2, p. 549.
- MAXWELL. *Traité d'électricité*, t. 1.
- OLIVIER LODGE. *Sur les électrons*, trad. française, Gauthier-Villars, Paris, 1906.
- KAUFMANN. *Göttinger Nachrichten*, 1903, p. 90. — *Phys. Zeitschr.*, 1902, t. 4, p. 55; 1906, t. 190, p. 487.
- W. SUTHERLAND. *Phil. Mag.*, 1899, t. 47, p. 269.
- DRUDE. *Ann. der Phys.*, 1900, t. 1, p. 566 et 609.
- DES COUDRES. *Verhand d. Phys. Gesell. zu Berlin*, 1898, t. 17, p. 60.
- LANGEVIN. *Rev. gén. des sciences*, 1905, t. 16, p. 257.
- BUCHERER. *Mathematische Einführung in die Elektronen theorie*, Leipzig, 1904, p. 67.
- HEIL. *Ann. der Physik.*, 1910, t. 31, p. 519.
- GUYE et RATNOWSKY. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 150, p. 129.
- HUPKA. *Verth. d. deutsch. Phys. Ges.*, 1909, t. 11, p. 240.

CHAPITRE X

L'ÉTHER ET SES DÉFORMATIONS

129. *La notion d'éther.* — Si l'on a souvent répété que nous ne pouvons connaître les éléments du monde extérieur que par leurs propriétés, mais que leur véritable nature nous échappe, jamais cette proposition ne s'est mieux appliquée qu'à ce que l'on est convenu de nommer *éther*.

L'existence d'un support pour les nombreux mouvements vibratoires, perçus par nos sens ne saurait faire aucun doute. Puisque ce que nous nommons matière n'existe pas dans les espaces interplanétaires, on est obligé, pour comprendre la propagation de la lumière et de la chaleur dans ces espaces, d'admettre qu'ils sont remplis par un élément spécial dont nous aurons à étudier les propriétés nécessaires.

On doit à Descartes la première idée d'attribuer certains phénomènes physiques, inexplicables par les seules propriétés de la matière, à un élément subtil qui serait le réceptacle de l'énergie universelle. Cette notion, que la théorie de l'émission de Newton avait momentanément rendue inutile, fut ensuite précisée par Huyghens, Young, et surtout par Fresnel, qui établit sa théorie de la lumière sur l'hypothèse des vibrations transversales de l'éther. Lamé, Delaroche, puis Melloni démontrèrent également que, seule, l'hypothèse de vibrations du fluide éthéré pouvait rendre compte de la propagation de la chaleur. Enfin Faraday, puis Maxwell, établirent les liens étroits qui unissent la lumière à l'électricité et durent admettre l'existence d'un support commun des perturbations qui se traduisent à nos sens sous les formes lumineuse et électrique. De nos jours, la notion de l'éther s'est considérablement élargie. L'antinomie qui existait entre l'éther et la matière, tend à disparaître dans

une vaste synthèse et l'on note une tendance à faire de la matière un état particulier de l'éther.

130. *Ether et matière.* — La constitution atomique de la matière lui attribue forcément une structure discontinue; nous avons vu plus haut § 51 que l'atome lui-même peut n'être pas considéré comme une substance continue. L'éther pénètre donc la matière jusqu'en ses éléments les plus intimes et représente le milieu qui sert d'intermédiaire obligatoire à toutes les réactions des atomes les uns par rapport aux autres. Si, par exemple, comme l'indique Lodge, on tord ou on courbe un ressort d'acier, ce ne sont pas les atomes qui supportent la tension. Ils sont seulement déplacés; ce sont les liens de connexion des atomes entre eux, c'est-à-dire le milieu de connexion ou l'éther. « La torsion d'un ressort est donc en réalité une torsion de l'éther. Toutes les tensions ont leur siège dans l'éther. La matière n'est susceptible que de mouvement (Lodge). »

131. *Elasticité de l'éther.* — Ceci nous indique d'une manière objective une des propriétés nécessaires de l'éther : l'élasticité, qui semble être, en effet, la propriété fondamentale du fluide éthéré; la grandeur de cette élasticité est une des raisons qui en rend la conception plus difficile. Alors qu'autour de nous, nous voyons toute vibration, tout mouvement détruits finalement par le frottement, nous avons peine à imaginer un fluide sans aucune viscosité, c'est-à-dire sans aucun frottement. Cette élasticité est nécessaire à la propagation des vibrations lumineuses et calorifiques; elle l'est aussi à la propagation des ondes électriques, si l'on admet avec Maxwell, la différence de conductibilité électrique entre les diélectriques et les conducteurs. Les premiers offrent une résistance élastique et les courants qui les parcourent sont des courants de déplacement; les conducteurs au contraire opposent une résistance visqueuse et sont parcourus par des courants de conduction. (V. chapitre xvii.)

132. *Rigidité de l'éther.* — Comment ce fluide parfaitement élastique peut-il donner naissance à des solides dont la rigidité semble être une des qualités essentielles? Est-il rigide lui-même? Il semblerait que cette propriété soit contradictoire de la notion de fluidité. Mais quelques faits simples permettent de comprendre comment un fluide en mouvement peut, ainsi que l'a fait remarquer lord Kelvin, acquérir toutes les propriétés apparentes d'un solide. Le plus topique est celui d'un jet d'eau jaillissant sous une pression considérable. Quand le mouvement de l'eau est suffisamment rapide

il est impossible de couper le jet avec un sabre et il résiste comme une enclume, si on le frappe avec un marteau. De même un disque en papier, tournant avec une grande rapidité, devient résistant comme un métal flexible et peut travailler comme une scie circulaire.

On peut citer d'autres exemples; tels que celui du vortex de fumée qui conserve un certain temps sa forme circulaire et présente une réelle élasticité; celui de la roue qui par le mouvement devient imperméable aux corps solides tout en restant perméable à la lumière, etc. La rigidité des solides ne saurait donc être une objection à l'existence de l'éther comme milieu universel.

133. *Densité de l'éther.* — L'éther a-t-il une densité? Ici nous entrons plus profondément dans l'inconnu, et il est facile de comprendre que l'exploration directe de la densité de l'éther est incompatible avec son ubiquité. Nous ne connaissons, en effet, que des densités relatives au milieu dans lequel le corps en expérience est plongé; et nous sommes obligés d'isoler ce milieu matériel et de tenir compte de sa densité propre, si nous voulons connaître la densité, que nous appelons absolue, mais qui est forcément relative encore à beaucoup d'autres facteurs.

Aussi les uns considèrent l'éther comme un fluide impondérable ou l'analogie d'un gaz extrêmement raréfié et lui attribuent une densité voisine de 10^{-17} ; d'autres, avec Lodge, sont amenés au contraire, par des considérations mathématiques, à lui donner une densité énorme. Ce dernier auteur, en effet, cherchant à expliquer électromagnétiquement l'inertie de l'éther, a calculé que l'on ne pouvait y arriver qu'en lui attribuant une densité de 10^{33} , soit un poids de un million de tonnes par centimètre cube. De tels chiffres nous sont de nature à nous surprendre, d'autant que, continuant ses calculs, Lodge ajoute : « L'élasticité de l'éther doit être alors de l'ordre de 10^{33} C.G.S. et si elle est due à un état de tourbillonnement interne, ou élasticité rotationnelle, doit être du même ordre que la vitesse de la lumière. Ainsi, dans l'état actuel de nos conceptions, l'énergie interne de l'éther, par sa constitution même, est incroyablement et colossalement grande : la substance de quelques millimètres cubes posséderait une masse, si elle était à l'état de matière, d'un million de tonnes et une énergie équivalente à celle que produiraient un million de chevaux-vapeur pendant 40 millions d'années. » Il y a quelques années, de semblables calculs auraient semblé comporter avec eux l'absurdité de l'hypothèse qui leur a servi de point de départ. Mais si on les rapproche de l'énorme provision d'énergie que Ramsay a reconnu dans un centimètre cube d'émana-

tion radique, et des quelques notions objectives que nous commençons à avoir sur l'énergie intratomique, on doit reconnaître que l'énormité inaccoutumée des chiffres auxquels on arrive, peut bien surprendre, mais ne pas être considérée comme suffisante pour faire rejeter *a priori* la conception de Lodge.

134. *Immobilité de l'éther.* — Cette énorme densité apparaît à Lodge comme le complément d'une autre propriété de l'éther qui lui semble fondamentale. Cette propriété, c'est l'immobilité opposée à la mobilité de la matière. Cette dernière peut en effet changer de lieu, donner naissance à des chocs, alors que l'éther peut être tordu, peut vibrer sur place, mais est absolument stationnaire. C'est, d'après Lodge, *l'étalon de l'immobilité.*

L'immobilité de l'éther n'est pas admise pour tous les auteurs. J.-J. Thomson a, au contraire, basé tout un système d'univers invisible sur la possibilité de l'entraînement de l'éther. D'après lui, l'éther serait comme agrippé aux lignes de force électromagnétiques et se déplacerait avec elles. C'est lui qui constituerait, par exemple, la masse apparente de l'électron; et toute radiation s'accompagnerait donc du transport à l'extérieur d'une petite quantité de l'éther qui y adhérerait. C'est cette très faible masse qui donne naissance à la pression de radiation signalée par de Mairan, et mesurée pour la lumière par Lebedeff, Nichols et Hull, Poynting, Schwarzschild, de la Rive, Debye. Arrhenius a expliqué par cette pression la direction de la queue des comètes. Il semble donc bien que la lumière transporte une petite quantité de mouvement dans la direction de sa propagation. Cette notion, de discontinuité, si elle se précise, ébranlerait la théorie exclusivement vibratoire de la radiation et tendrait à confirmer l'hypothèse de certains physiciens, tels que Planck, Einstein, sur la discontinuité du rayonnement, qui a forcément pour corollaire la discontinuité de l'éther. Mais cette hypothèse, connue sous le nom de principe de relativité, ne constitue jusqu'à présent qu'une vue théorique qui peut rendre compte de quelques phénomènes inexplicables, mais n'a pu encore être adaptée à l'explication de tous les phénomènes lumineux (interférences, diffraction, etc.).

135. *Éther et électricité.* — Il est certain que l'analyse plus serrée des phénomènes de radiation montre de plus en plus les contradictions que soulèvent nos diverses conceptions de l'éther.

On peut presque considérer comme un acte d'impuissance la solution apportée par les physicomathématiciens et d'après laquelle,

les propriétés de l'éther pourraient être mécaniques, mais devraient être étudiées dans un *espace à quatre dimensions*. Il est vrai qu'il est difficile de trouver plus satisfaisante la suggestion de Nutting suivant laquelle l'éther, tout en appartenant à un espace à trois dimensions, ne posséderait pas de propriétés mécaniques. Nous sortons évidemment là du domaine objectif et cotoyons la métaphysique la plus ardue.

Tout ce que nous pouvons affirmer, c'est que l'incertitude et la contradiction de nos conceptions de l'éther proviennent évidemment de l'insuffisance de nos moyens d'exploration directe. Le contact avec la matière nous a habitué à raisonner mécaniquement sur le monde extérieur. Or il résulte des expériences de Lodge que les moyens mécaniques n'ont absolument aucune prise sur l'éther. Le seul mode d'exploration que nous ayons à notre disposition, est l'énergie électrique. C'est elle en effet qui, en dernière analyse, semble être l'origine de tous les mouvements de l'éther; et l'on peut dire que, si l'on possédait une bonne définition du champ électrique et du champ magnétique en dehors de l'hypothèse de l'éther, cette dernière deviendrait inutile.

136. *Théorie électromagnétique de la lumière.* — La théorie électromagnétique de la lumière semble avoir maintenant acquis sa place définitive dans la science, et consacre le lien qui relie les phénomènes lumineux aux phénomènes électriques. Nous ne pouvons, malheureusement, qu'exposer brièvement les conclusions de ces études sans entrer dans les détails historiques et expérimentaux.

Nous avons vu qu'une sphère chargée, lorsque son mouvement change de vitesse ou de direction, laisse échapper une certaine quantité d'énergie sous forme d'une onde électromagnétique qui constitue la radiation. Si la sphère est animée d'un mouvement circulaire ou elliptique autour d'un point, le courant de déplacement produit change de sens suivant que la sphère s'éloigne ou se rapproche par rapport à l'observateur, c'est-à-dire deux fois pendant la révolution complète. Si cette révolution est extrêmement rapide, la succession des ondes sera elle-même extrêmement rapide et l'on peut imaginer une suite de courants alternatifs; changeant de sens un quadrillion de fois par seconde. L'induction énorme, due à ces alternances fréquentes, produit dans le milieu ambiant, l'éther, d'autres modifications; et c'est ainsi que les ondes se propagent de proche en proche. De pareilles ondes, parvenant à la rétine, éveillent la sensibilité spéciale et, perçues par le cerveau, déterminent la sensation lumineuse. Ce sont donc elles qui constituent la lumière.

137. *Le nombre v de Maxwell.* — Cette proposition reçoit du calcul une éclatante démonstration par la détermination de la valeur du nombre v de Maxwell. Dans les spéculations du mathématicien anglais, ce nombre correspond au rapport entre les valeurs numériques d'une même quantité d'électricité suivant qu'on l'évalue dans le système électrostatique ou dans le système électromagnétique $\frac{q}{q'} = v$.

Dans le système électrostatique, l'unité que l'on définit arbitrairement est l'unité de quantité d'électricité. Et cette unité de quantité u est celle qui produit sur une quantité égale, située à l'unité de distance, une répulsion égale à l'unité. Dans le système électromagnétique au contraire, l'unité choisie arbitrairement est celle de la masse magnétique u' et se définit par la répulsion, avec une force égale à l'unité, d'une masse égale située à l'unité de distance.

Puisque nous avons posé $\frac{q}{q'} = v$, comme nous avons évidemment $\frac{q}{q'} = \frac{u'}{u}$, il nous vient $\frac{u'}{u} = v$.

On démontre aisément que ce nombre v représente une vitesse, c'est-à-dire le quotient d'un espace par un temps. Mais cette vitesse n'est pas quelconque et Kirchoff a montré que le nombre v doit représenter la vitesse avec laquelle une perturbation électrique se propage le long d'un conducteur. Le calcul permet donc de déterminer *a priori* quelle doit être la vitesse d'une onde électromagnétique. Il suffit de déterminer expérimentalement dans le système électrostatique et dans le système électromagnétique la valeur d'une quantité d'électricité, d'une force électromotrice ou d'une capacité.

Depuis la première détermination faite par Weber et Kohlrausch à l'aide des quantités d'électricité, jusqu'à celle de miss Margaret Maltby par la méthode des capacités, plus de 23 déterminations du nombre v ont été faites et toutes ont donné des résultats oscillant entre 284 000 et 310 000 kilomètres, les écarts se rapprochant avec la plus grande précision des mesures, pour arriver à environ 300 000 kilomètres à la seconde, c'est-à-dire la vitesse de la lumière.

On arrive ainsi à démontrer par le calcul que la vitesse de l'onde électromagnétique est égale à celle de la lumière.

138. *La vitesse de la lumière et des ondes électromagnétiques.* — L'expérience directe conduit aux mêmes résultats. On sait que, soit à l'aide de la roue dentée (Fizeau, Cornu, Young et Forbes) soit à l'aide du miroir tournant (Foucault, Fizeau et Bréguet, Michelson, Newcomb) on a pu vérifier avec une approximation

suffisante, l'exactitude du chiffre de 300 000 kilomètres à la seconde qui avait été déduit d'abord de l'occultation des satellites de Jupiter et de l'aberration ou déviation apparente des rayons lumineux émanant des étoiles. Blondlot, puis Duan et Trowbridge, Saunders déterminèrent par le même procédé du miroir tournant la vitesse de l'onde électromagnétique et arrivèrent également au chiffre de 300 000 kilomètres à la seconde, le chiffre maximum étant de 302 830 et le chiffre minimum de 298 000.

Cette vérification est une confirmation éclatante de l'identité de nature des ondes électromagnétiques et lumineuses. L'étude des oscillations hertziennes, qui commença seulement plus de vingt-cinq ans après le travail théorique de Maxwell, vint apporter encore d'autres preuves de cette identité.

139. *Les ondes hertziennes.* — Feddersen avait montré que, dans certaines circonstances, la décharge d'une bouteille de Leyde peut être oscillante et qu'il ne s'agit pas là d'une simple intermittence, mais bien d'une véritable alternance dans le sens du courant de décharge. Cette constatation était d'accord avec un calcul de la forme oscillatoire de la décharge, exposé déjà depuis longtemps par Lord Kelvin. Voici en quoi consistent ces oscillations : Au moment où l'on établit les communications entre les armatures d'un condensateur, les deux charges se précipitent dans le conducteur pour se recombier. Si la résistance de celui-ci est très faible, chacune d'elle dépasse le but et va charger l'armature opposée en sens inverse de sa première électrisation. Le même mécanisme se produit alors en sens inverse, chaque charge dépassant encore la position d'équilibre dans un sens, puis dans l'autre, réalisant ainsi des alternances que l'on a pu comparer aux oscillations du pendule et qui diminuent d'intensité jusqu'à ce que toute l'énergie potentielle de la charge primitive soit épuisée. Hertz réussit à construire un exciteur, capable de produire des oscillations beaucoup plus rapides que celles de Feddersen, comprises entre $\frac{1}{30\,000}$ et $\frac{1}{400\,000}$ de seconde. Cet exciteur consiste essentiellement en deux conducteurs symétriques, reliés aux deux pôles d'une bobine de Rumkorff, qui les chargent de potentiels égaux et de signe contraire. Une étincelle éclate entre eux chaque fois que ce potentiel dépasse une certaine valeur. L'appareil est donc assimilable à un condensateur dont le circuit de décharge est constitué par l'étincelle électrique elle-même. La durée des oscillations est d'autant plus brève que la capacité des conducteurs est moindre; aussi avec le petit exciteur

de Hertz, on peut produire des oscillations dont la fréquence atteint 500 000 000 par seconde.

A partir de cette fréquence, on peut déjà constater l'analogie des ondes électriques et des ondes lumineuses. Néanmoins Righi, Bose, Lebedew, cherchèrent à obtenir des oscillations électriques de plus en plus fréquentes et réussirent à produire des ondes dont la longueur n'excédait pas quelques millimètres.

140. *Identité de propriétés des ondes hertziennes et des ondes lumineuses.* — Un pareil rayonnement ne peut être décelé que par un résonateur et n'impressionne aucun de nos sens. Au moyen de détecteurs particulièrement sensibles, Hertz, Righi, Bose, Lebedew, purent montrer que les oscillations électriques possèdent absolument les mêmes propriétés que les radiations lumineuses, et que l'on peut reproduire avec elles les phénomènes d'interférence, de lames minces, de diffraction, de polarisation par réseau ou par réflexion. Les ondes électriques se réfractent en traversant des prismes de soufre ou de paraffine. La réflexion totale et la double réfraction ont été également observées.

En somme, si l'on tient compte de la polarisation originaire des oscillations hertziennes et de leur rapide amortissement, qui constituent les seules différences sensibles et sont dues à leur mode de production, on peut constater dans tous ses détails, l'identité absolue entre les ondes électriques et les ondes lumineuses, qui n'en constituent qu'un cas particulier, caractérisé par la grande fréquence des oscillations.

La gamme des vibrations périodiques de l'éther. — Cette synthèse de toutes les vibrations périodiques de l'éther représente certainement une des conquêtes les plus importantes de la physique moderne. Étant donné que, à chaque longueur d'onde, semblent appartenir des propriétés particulières, on peut concevoir l'immense variété des phénomènes qui peuvent être produits par les vibrations électromagnétiques; ces dernières apparaissent maintenant comme l'intermédiaire nécessaire de la transmission à distance de toute perturbation, puisqu'elles sont susceptibles de produire des phénomènes électriques, calorifiques, lumineux, chimiques.

On a pu déceler et étudier des vibrations électromagnétiques présentant une gamme immense de fréquence vibratoire et la continuité des phénomènes observés est une nouvelle preuve de l'identité de nature du rayonnement.

Voici, dans l'état actuel de la science, la liste des radiations connues, classées suivant leur longueur d'onde.

| | |
|---|--|
| 1° Oscillations électriques. | de plusieurs kilomètres à 4 millimètres soit 4 000 μ . |
| Rayons infrarouges (rayons de Rubens, rayons restants). | de 90 μ à 0 μ ,80 |
| Spectre lumineux. | de 0 μ ,80 à 0 μ ,40 |
| Spectre ultraviolet (rayons chimiques, rayons de Schumann, de Lénard et Ramsauer.) . . | de 0 μ ,40 à 0 μ ,08 |

On voit que sur le grand nombre d'octaves compris entre les plus longues ondes hertziennes et les plus courtes radiations ultraviolettes, seules n'ont pas été étudiées les cinq octaves environ, qui séparent les plus courtes oscillations électriques des plus longues vibrations infrarouges. Il est probable que cette lacune sera bientôt comblée. Mais comme le temps n'a qu'une valeur relative, nous pouvons parfaitement concevoir que cet immense spectre ne saurait être limité d'aucun côté. L'absorption, extraordinairement facile, des rayons de très courte longueur d'onde, en rend l'étude extrêmement difficile; mais il est permis de supposer que des vibrations encore plus rapides existent, qui ne peuvent se propager qu'à des fractions infimes de millimètre en raison de leur absorption par le milieu et qui échappent ainsi à l'investigation. De même, du côté des grandes longueurs d'onde, on peut encore moins facilement s'imposer des limites. Supposons que la terre se comporte comme une sphère chargée, elle émettra dans l'espace des ondes électromagnétiques d'une longueur égale au chiffre de 300 000 kilomètres, multiplié par le nombre de secondes contenues dans l'année solaire.

141. *Phénomène de Zeeman.* — L'étude directe des phénomènes lumineux conduit également à la vérification expérimentale de la théorie électromagnétique de la lumière.

Nous avons supposé, en effet, que la lumière est constituée par l'ensemble des ondes électromagnétiques qui prennent naissance par suite de la révolution d'un électron autour du centre de l'atome. C'est là une application simple du problème de la charge en mouvement et le calcul vérifie la vraisemblance de cette hypothèse. Si, en effet, on recherche quel doit être le rayon de l'orbite d'un électron, se mouvant autour d'un centre avec une fréquence correspondant aux vibrations de la lumière rouge, on trouve que ce rayon est précisément de l'ordre de celui de l'atome, et que la vitesse linéaire doit être de l'ordre du millième de celle de la lumière. Il est à noter que la vibration de l'électron, considéré comme une corde élastique fixée à ses deux extrémités, pourrait aussi expliquer la formation des ondes électromagnétiques.

Le phénomène découvert par Zeeman en 1896 est venu apporter une confirmation éclatante à cette théorie, intéressant à la fois la structure de l'atome et la nature de l'émission lumineuse.

Les recherches de Faraday, Tait, Chautard, Fiévez, etc., sur l'influence du magnétisme sur les raies spectrales, n'avaient donné que des résultats nuls ou insuffisants; Zeeman fut plus heureux en plaçant une source lumineuse dans le champ d'un puissant aimant; l'analyse de la lumière au moyen d'un réseau de Rowland, doué d'un grand pouvoir dispersif, lui permet de constater dans le spectre de la flamme les modifications suivantes :

Dans le cas où la lumière est émise parallèlement aux lignes de force, chaque raie du spectre est remplacée par un doublet, c'est-à-dire par deux raies de même intensité, situées toutes les deux à égale distance de l'emplacement de la raie primitive. Si l'on fait passer le faisceau étudié à travers un analyseur circulaire, on constate que les deux raies du doublet sont complètement polarisées circulairement dans des sens opposés, et que la composante du doublet qui a la plus faible longueur d'onde, c'est-à-dire celle qui se trouve du côté du violet, est polarisée circulairement dans le sens du courant magnétisant (courant d'Ampère) de l'électro-aimant (règle de Cornu et Kœnig).

Lorsque, au contraire, la lumière est émise perpendiculairement aux lignes de force du champ magnétique, ce n'est plus un doublet, mais un triplet qui est substitué à la raie observée. Dans ce triplet, la raie médiane occupe la position de la raie primitive et les deux autres raies en sont équidistantes. Toutes les trois sont polarisées rectilignement, les deux raies latérales dans un même plan, perpendiculaire au plan de polarisation de la raie médiane.

Tel est, un peu schématisé, le phénomène de Zeeman. L'écartement des raies est très faible et demande pour être décelé des appareils très perfectionnés; c'est ce qui explique comment Faraday, qui avait prévu cette action du champ magnétique sur les raies spectrales, n'a pu arriver à la constater dans ses expériences. Pour un champ de 10 000 gauss en effet, l'écartement de chacune des raies D_1 et D_2 du sodium n'excède pas le douzième de la distance séparant ces deux raies.

L'étude du phénomène de Zeeman, poursuivie par Cornu, Lodge et Davies, Preston, H. Becquerel et Deslandres a permis non seulement d'en préciser les détails et les particularités, mais encore de différencier entre elles les raies d'un même corps. À côté de raies fortement modifiées, on peut, en effet, trouver des raies qui ne subissent aucun changement. Becquerel et Deslandres ont signalé

dans le spectre du fer des raies dont le dédoublement se montre dyssymétrique. Ils ont observé de même tout un ensemble de raies que le champ magnétique ne modifie pas. Ce sont les raies en lesquelles se résolvent les bandes du carbone et du cyanogène (notamment au voisinage de $\lambda = 3\ 883\ \text{A}$). Nous avons vu que Preston a cru pouvoir trouver un rapport entre les séries de Kayser et Runge et la manière dont se comportent les raies vis-à-vis de l'effet Zeeman (§ 52).

La théorie du phénomène découvert par Zeeman a été développée mathématiquement par Lorentz qui en a tiré un parti merveilleux. La connaissance du champ, de l'écartement des doublets et du sens de la polarisation lui a permis de démontrer par le calcul que les charges en mouvement dans l'atome producteur de la lumière sont des charges négatives, que leur mouvement est circulaire autour d'un centre, que le rapport $\frac{e}{m}$ de leur charge à leur masse est de l'ordre de 10^7 c'est-à-dire du même ordre que celui des électrons, tels qu'ils se manifestent dans les rayons cathodiques, dans les rayons β et dans les corpuscules émis par les métaux sous l'influence de la chaleur ou de la lumière ultraviolette.

L'existence dans l'atome d'électrons gravitant circulairement autour d'un centre d'attraction, semble donc bien objectivement démontrée et la longueur d'onde dépend de la trajectoire même du corpuscule et varie avec la vitesse ou la longueur du rayon. Un point seul reste encore obscur. Ce mouvement de l'électron est-il continu, les phénomènes lumineux n'apparaissant que par suite d'une augmentation de l'intensité du mouvement? ou, au contraire, les électrons, normalement au repos, ne sont-ils mis en vibration que sous l'influence d'une cause extérieure, telle que le passage d'ondes électromagnétiques ou le choc d'électrons, d'atomes ou de molécules? Les partisans de la théorie électrique de la matière optent plutôt pour la première solution, à laquelle on peut objecter, comme nous l'avons vu, la perte continue d'énergie interne qui résulterait du rayonnement ininterrompu et amènerait un amortissement rapide du mouvement des électrons.

La seconde hypothèse est soutenue par Wien, qui explique l'invariabilité des raies spectrales malgré les périodes de repos de l'électron, par l'indépendance de la vibration vis-à-vis de la nature de la perturbation la mettant en mouvement; car la période vibratoire ne dépend que de la grandeur de la force qui ramène l'électron dans sa position d'équilibre.

142. *Rayons X.* — Jusqu'ici nous nous sommes uniquement occupés des oscillations électromagnétiques analogues à celle du pendule, c'est-à-dire possédant une période régulière et continue, liée à un mouvement régulier de la charge électrique productrice. Mais cette charge peut subir des perturbations brusques et dès lors l'onde électromagnétique perdra son mouvement oscillatoire régulier et ne rentrera plus dans la catégorie étudiée jusqu'ici.

Supposons que notre charge électrique, par exemple l'électron négatif qui constitue les rayons cathodiques ou les rayons β du radium, soit brusquement arrêtée dans sa course. La perturbation électromagnétique, résultant de l'annulation du champ magnétique qui accompagne l'électron dans son déplacement, se présentera sous forme d'une pellicule, dont l'épaisseur sera égale au produit de la durée de la variation par la vitesse de la lumière et se propagera avec cette même vitesse. Si la durée de l'arrêt est très faible et si l'annulation du champ magnétique se fait sans oscillation, l'onde unique ainsi produite pourra présenter une épaisseur inférieure à la longueur d'une onde lumineuse et se résumer en une simple pulsation pelliculaire. L'absence de périodicité impliquera pour ces pulsations électromagnétiques de l'éther l'absence de réflexion, de réfraction, d'interférence, de polarisation (Villard). Or ce sont là précisément les propriétés négatives, qui, avec leur grande pénétrabilité, caractérisent les rayons découverts par Röntgen en 1895 et que J. Perrin, dès 1896, montrait provenir uniquement des objets frappés par les rayons cathodiques. En ce qui concerne la polarisation des rayons X, les résultats positifs obtenus par Barkla, Bassler, ont été, en effet, contredits par des expériences très précises de Walter et Pohl.

On peut donc, avec sir Georges Stokes et J.-J. Thomson, considérer les rayons X comme des pulsations électromagnétiques résultant de l'arrêt brusque des rayons cathodiques, chaque particule donnant lieu à une percussion et le rayonnement X étant composé de l'ensemble de ces pulsations isolées.

On a calculé qu'un rayon cathodique, se mouvant avec une vitesse égale au dixième de celle de la lumière, peut être arrêté brusquement sur un parcours égal à la grandeur atomique. Dans ces conditions la durée de l'arrêt est égal à 10^{-17} secondes et l'épaisseur de l'onde produite de l'ordre de 10^{-7} centimètres. Les ondes ultraviolettes les plus courtes connues étant de l'ordre de 10^{-5} , les rayons X produits dans ces conditions, ont donc une épaisseur 100 fois moindre. Si nous appliquons le même calcul aux rayons γ , dus à l'arrêt des électrons qui forment les rayons β et sont animés d'une vitesse voisine de celle de la lumière, on obtiendra des pulsations

pelliculaires 1 000 fois plus minces que la longueur d'onde des plus fréquentes vibrations lumineuses.

143. *Pénétrabilité des rayons X.* — Une onde aussi mince, passant sur des résonateurs, tels que ceux que constituent les atomes, n'a pas le temps de leur céder beaucoup de son énergie. Les calculs de J.-J. Thomson ont en effet montré que le rapport entre l'énergie absorbée par l'électron et l'énergie de la pulsation est proportionnel à l'épaisseur de cette dernière. Étant donnée la minceur de la pellicule électromagnétique et la vitesse dont elle est animée, l'absorption est minime, ce qui explique la grande pénétrabilité des rayons X.

Cette pénétrabilité dépend de deux facteurs. En premier lieu, l'intensité de l'impulsion électromagnétique est évidemment proportionnelle à l'intensité du choc. Ce dernier, étant donnée l'invariabilité de la masse de l'électron, est fonction de la vitesse dont la particule est animée, et par cela même du potentiel d'émission des rayons cathodiques générateurs. Les rayons X sont donc d'autant plus pénétrants, d'autant plus *durs*, qu'ils proviennent d'ampoules fonctionnant sous un potentiel plus élevé. Le maximum de pénétration appartient aux rayons γ du radium, provenant de l'arrêt d'électrons encore plus rapides.

La minceur de la pellicule est également, comme nous l'avons vu, fonction de la brusquerie de l'arrêt. Cette dernière dépend surtout de l'impenétrabilité de l'écran et varie avec sa nature. Benoist a montré, par exemple, que l'aluminium, frappé par les projectiles cathodiques, émet des rayons très intenses, mais beaucoup moins pénétrants que ceux émis dans les mêmes conditions par le platine.

Le même auteur a formulé, du reste, une loi générale qui régit le pouvoir absorbant des corps vis-à-vis des rayons X. Ce pouvoir est, en effet, indépendant de l'état physique du corps considéré ou de la combinaison chimique dont il fait partie, mais varie uniquement avec le poids atomique de ses constituants. Les composés ne contenant que des corps à poids atomique faible (H, O, Az, C, Li, Cl, etc.), sont facilement traversés; ceux au contraire qui renferment des corps à poids atomique élevé (Hg, Pb, Pt) sont au contraire très absorbants.

Certains corps, comme l'aluminium, présentent néanmoins une impenétrabilité sélective et peuvent servir de filtres arrêtant les rayons les plus mous (corps radiochromiques de Benoist); d'autres au contraire, comme l'argent, ont un pouvoir absorbant égal pour tous les rayons (corps aradiochromiques).

144. *Propriétés des rayons X.* — Si l'absence de période enlève aux rayons X quelques-uns des caractères des rayons lumineux, leur nature électromagnétique les rapproche néanmoins, par certains de leurs effets, des oscillations électriques de très courte longueur d'onde. En effet, comme les rayons ultraviolets, ils impressionnent les plaques photographiques, transforment l'amidon en dextrine (Colwell et Russ), provoquent la phosphorescence ou la fluorescence d'un grand nombre de substances, ionisent les gaz et peuvent, par un processus analogue à l'effet photoélectrique, amener l'expulsion d'électrons en agissant sur les corps solides ou liquides.

Ce dernier phénomène se traduit par l'émission d'un faisceau composé de rayons X secondaires (Sagnac) homogènes (Barkla, Sadler, Barkla et Sadler), mélangés à des électrons émis par le corps frappé.

145. *Hypothèses diverses sur la nature des rayons X.* — C'est probablement là qu'il faut rechercher l'origine de l'opinion de certains auteurs qui attribuent encore aux rayons X une nature corpusculaire (Bragg et Madsen). Leur absence de charge électrique (Curie et Sagnac), leur vitesse égale à celle de la lumière (B. Brunlies, E. Marx) ne sont guère, malgré les objections de Frank et Pohl, en faveur de cette hypothèse, beaucoup moins satisfaisante que la précédente. Nous n'insisterons pas non plus sur la discussion de l'opinion encore très répandue qui, se basant sur les recherches de Buisson, Righi, Lénard, Merrit, veut voir dans les rayons X des rayons lumineux d'une longueur d'onde bien inférieure à celle des rayons ultraviolets, mille fois moindre, d'après Sommerfeld. Mais la grande pénétrabilité des rayons X, opposée à l'extrême facilité d'absorption des rayons de Schumann ne peut guère s'expliquer comme nous l'avons vu que par la discontinuité de l'impulsion électromagnétique, qui semble être la caractéristique de la genèse des rayons X.

Conclusion. Les perturbations de l'éther peuvent donc être divisées en deux groupes naturels : les oscillations caractérisées par une périodicité et une continuité au moins relative, et les pulsations analogues aux ondes explosives aériennes et dont l'apériodicité et la discontinuité forment les principales caractéristiques. Les premières peuvent être assez justement comparées aux sons musicaux et les secondes aux bruits.

Avant de clore ce chapitre, nous devons insister sur le point suivant. Qu'il s'agisse de nos sens ou de nos appareils, que les perturbations de l'éther soient périodiques ou apériodiques, nous

ne pouvons déceler que les ondes présentant une certaine intensité ou amplitude. Là où ni nos sens ni nos appareils détecteurs ne nous révèlent rien, il serait donc imprudent d'affirmer que rien n'existe, et le monde invisible, peuplé de perturbations trop faibles pour nos moyens d'observation, est probablement plus compliqué encore qu'il ne nous apparaît.

BIBLIOGRAPHIE

- HUYGHENS. *Traité de la lumière*, Leyde, 1870.
 YOUNG. *Lectural on Natural philosophy*, Londres, 1807.
 FRESNEL. *Œuvres*, t. 1.
 MAXWELL. *Treatise on Elect. and Magnet.*, 1873.
 LODGE. *Radium*, 1908, t. 5, p. 244.
 RAMSAY. *Chimie moderne*, Paris, Gauthier-Villars, 1911.
 LORD KELVIN (W. THOMSON). *Trans. R. Soc. Edimbourg*, 1854, t. 21, p. 57. — *Baltimore lectures on molecular Dynamics and the wave theory of light*, Londres, 1904. — *Philos. Mag.*, 1888, série V, t. 26, p. 414.
 J.-J. THOMSON. Voir entre autres, *Radium*, 1908, t. 5, p. 145. — *Phil. Mag.*, série V, 1898, t. 65, p. 172. — *Electricity and Matter*, Westminster, 1904.
 DE MAIRAN. *Traité physique et historique de l'aurore boréale*, Paris, 1754, p. 371.
 LEBEDEF. *J. Soc. Russ. Phys. et chim.*, 1900, t. 32, p. 211. — *Druds Ann. Phys.*, 1901, t. 6, p. 433. — *Wied. Ann.*, 1892, t. 45, p. 292; 1897, t. 62, p. 170. — *Physik. Zeitsch.*, 1900, t. 2, p. 15.
 NICHOLS et HULL. *Phys. Rev.*, 1901, t. 13, p. 307. — *Astrophs. Journ.*, 1903, t. 17, p. 315, t. 19, p. 352.
 POYNTING. *Arch. sciences phys. et nat.*, 1904, série IV, t. 17, p. 397. — *Physik. Zeitschrift*, 1904, t. 5, p. 605. — *Philos. Magaz.*, 1905, série VI, t. 9, p. 169. — *Phil. transact.*, 1905, t. 202, A, p. 539.
 SCHWARZSCHILD. *Sitzungsber. d. k. Bayesis. Akad.*, 1901, t. 31, p. 293.
 DE LA RIVE. *Soc. phys. et Hist. nat. de Genève*, 1^{er} octobre 1908.
 DEBYE. *Ann. d. Phys.*, 1909, t. 30, p. 57.
 ARRHÉNIUS. *Phys. Zeitsch.*, 1901, t. 2, p. 81.
 PLANCK. *Ann. de Phys.*, 1901, *passim* in *Ann. Phys. et Phys. Zeitschrift, Acht Vorlesungen über theoretische Physik.*, Leipzig-Hirzel, 1910.
 EINSTEIN. *Ann. d. Phys.*, 1905 et *passim* depuis cette date. Voir spécialement *Phys. Zeitsch.*, 1909, t. 10, p. 816.
 NUTTING. *Rev. génér. des sciences*, 1912, t. 23, p. 573.
 KIRCHOFF. *Poggend. Ann.*, 1860, t. 109, p. 275 et *Ostwald Klassiker*, n° 100.
 WEBER et KOHLRAUSCH. *Elektrodynamische Maassbestimmungen*, Leipzig, 1857, t. 3, p. 221.
 MARGARET MALTBY. *Wied. Ann.*, 1897, t. 61, p. 553. Voir énumération incomplète dans Décombe. *La célérité des ébranlements de l'éther*. Scientia, Naud, Paris, 1900.
 FIZEAU. *C. R. Acad. sciences*, 1849, t. 29, p. 90; 1850, t. 30, p. 562 et 771. — *Pogg. Ann.*, 1850, t. 79, p. 167.
 CORNU. *C. R. Acad. sciences*, 1871, t. 73, p. 857; 1873, t. 76, p. 338; 1874, t. 79, p. 1361. — *Rapp. pris au congrès de physique*, Paris, 1900, t. 2, p. 225.
 YOUNG et FORBES. *Phil. Trans.*, 1782, p. 231. — *Proc. Roy. Soc.*, 1881, t. 32, p. 247.
 FOUCAULT. *C. R. Acad. sciences*, 1850, t. 30, p. 551; 1862, t. 55, p. 501 et 792. — *Poggend. Ann.*, 1850, t. 81, p. 434; 1862, t. 118, p. 485 et 580. — *Œuvres complètes*, p. 517.
 MICHELSON. *Amer. Journ.*, 1878, série III, t. 15, p. 394; 1879, t. 18, p. 390. — *Philos. Mag.*, 1902, série VI, t. 3, p. 330. — *Journ. de phys.*, série IV, 1902, t. 1, p. 610.
 NEWCOMB. *Nautical Alman.*, Washington, 1885, p. 112.
 BLONDLOT. *C. R. Acad. sciences*, 1891, t. 113, p. 628; 1893, t. 117, p. 543.
 DUANE et TROWBRIDGE. *Amer. Journ. of Science*, 1895, t. 49, p. 297. — *Philos. Mag.*, 1895, t. 40.
 SAUNDERS. *Physical Review*, 1896, t. 20, p. 81.
 FEDDERSEN. *Ann. Phys. et chimie*, 1863, t. 69, p. 178.
 HERTZ. *Wied. Ann.*, 1887, t. 34, p. 429; 1888, t. 34, p. 351.

- BENOIST. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, *passim* seul ou avec Humuzescu.
- COLWELL et RUSS. *Radium*, 1912, t. 9, p. 230.
- SAGNAC. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 783 et *passim*, 1898-1900. — *Ann. chim. et phys.*, série VII, 1901, t. 22, p. 394, 493 et 23, p. 145. — Th. doct. Paris, 1900, Gauthiers-Villars.
- BARKLA. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1909, t. 29, p. 257. — *Cong. intern. Radiol. et électricité*, sept. 1910. Voir *Radium*, 1910, t. 7, p. 235.
- SADLER. *Phil. Mag.*, 1909, t. 18, p. 107, 1911, t. 22, p. 447.
- BARKLA et SADLER. *Phil. Mag.*, 1909, t. 17, p. 739.
- BRAGG et MADSEN. *Phil. Mag.*, 1908, t. 16, p. 530 et 918.
- CURIE et SAGNAC. *C. R. Acad. sciences*, 1900, t. 130, p. 1013.
- B. BRUNHES. *C. R. Acad. sciences*, 1900, t. 130, p. 127.
- BLONDLOT. *C. R. Acad. sciences*, 1902.
- E. MARX. *Physik. Zeitschrift*, déc. 1905. — *Verh. d. deutsch. phys. Gesell.*, 1908, t. 10, A, p. 117, 137, 157. — *Ann. d. Phys.*, 1909, t. 28, p. 37, 153.
- FRANCK et POHL. *Verh. d. deutsch. phys. Gesell.*, 1908, t. 10, p. 117, 137, 489.
- VILLARD. *Les rayons cathodiques*. Scientia, Paris, Gauthier-Villars, 1901.
- RÖNTGEN. *Sitzungsberich. der Würtzburger. medic. Gesell.*, 1895, décembre. — *Ann. physik. und Chemie*, 1898, t. 64. — Traduit dans *J. de Physique*, 1896, série III, t. 5, p. 106.
- J. PERRIN. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 716.
- BASSLER. *Ann. der Physik.*, 1909, t. 28, p. 808.
- WALTER et POHL. *Ann. d. Physik.*, 1909, t. 29, p. 331.
- S. GEORGES STOKES. *Proced. of Manchester lit. and philos. Soc.*, 1897.
- SOMMERFELD. *Phys. Zeits.*, 1900, t. 1, p. 105, t. 2, p. 55.

CHAPITRE XI

LES PHÉNOMÈNES DE RÉSONANCE

146. *Nature et genèse des phénomènes de résonance.* — Lorsqu'un corps vibre au contact ou à une petite distance d'un autre, l'énergie vibratoire se propage à ce second corps, soit directement dans le premier cas, soit par l'intermédiaire de l'air dans le second. Il en résulte une mise en mouvement et une oscillation du corps immobile, oscillation dont l'intensité et la durée dépendent de sa masse, de sa longueur, de son élasticité, etc. Si, de ces différents facteurs, il résulte que le nombre de vibrations, que ce corps est susceptible d'émettre sous l'influence d'une excitation, est approximativement le même que celui qui correspond à la note produite par l'excitation du corps vibrant, il apparaîtra un ensemble de phénomènes que l'on désigne sous le nom de phénomènes de résonance.

L'explication en est simple. On peut comparer le corps immobile à un balancier au repos. L'impulsion, qui lui parvient du fait de la vibration du corps oscillant, lui communique un petit mouvement. Si, au moment où, l'énergie communiquée étant épuisée, le balancier redescend vers la verticale, une impulsion nouvelle lui est communiquée de même sens que la première, elle s'ajoutera à celle-ci, et le même phénomène se reproduira à chaque vibration imprimant ainsi au balancier une quantité d'énergie d'autant plus grande, que l'impulsion sera donnée plus exactement au moment même du changement de sens de sa course. Les oscillations prendront donc, si le synchronisme est parfait, une amplitude de plus en plus grande qui n'aurait d'autre limite que la résistance même du pendule en expérience, en négligeant l'influence des frottements. On sait en effet qu'un pont suspendu est susceptible de se rompre par l'amplification de ses oscillations, s'il est soumis à une impulsion isochrone avec la période de sa vibration propre.

147. *Résonance acoustique.* — Les phénomènes sont identiques lorsqu'on place deux diapasons égaux sur une caisse renforcante. Si l'on ébranle l'un d'eux et que l'on arrête ensuite ses mouvements, on constate que le second continue à émettre le son qu'avait rendu le premier.

La résonance peut encore être manifestée par la mise en vibration de cordes égales, ou mieux encore par la vibration d'une colonne d'air, remplissant les conditions nécessaires pour rendre une note semblable au son de l'appareil excitateur.

On connaît l'expérience classique de l'éprouvette dans laquelle on verse de l'eau, tout en maintenant à son orifice un diapason vibrant. Si la longueur de l'éprouvette vide est trop grande par rapport à la note émise par le diapason, le son augmente d'intensité à mesure que l'eau s'élève dans le vase et que, par cela même, la colonne d'air devient plus courte. A l'instant où l'eau a atteint une hauteur déterminée, le son retentit avec une force extraordinaire qui diminue et disparaît, si l'on continue à remplir l'éprouvette. On peut constater alors que le son est maximum, lorsque la longueur de la colonne d'air en vibration est égale au quart de la longueur d'onde de la vibration émise par le diapason.

Cette expérience est rendue plus frappante encore si l'on remplace comme l'a fait Savart, le diapason par un timbre d'une certaine puissance et l'éprouvette par un cylindre ouvert à une extrémité et dont le fond est mobile à l'aide d'une vis qui permet d'en faire varier la longueur. On voit que pour une position déterminée du fond, le son acquiert une grande intensité qui ne se manifeste plus, si l'on éloigne le cylindre, si l'on tourne son ouverture d'un autre côté ou si l'on change la position du fond. Au moment où l'action de renforcement est maxima, le volume d'air contenu dans le cylindre vibre exactement comme le timbre; car si on lui fait produire directement un son, on constate que la hauteur de ce dernier est la même que celle du son donné par le timbre.

Les effets de l'amplitude des mouvements, communiqués au corps entrant en résonance, peuvent être rendus facilement objectifs au moyen d'un résonateur en verre ou en toute autre substance fragile. Si l'on prend un verre à boire, en cristal par exemple, et que l'on émette devant son orifice avec une intensité suffisante, le son qu'il est susceptible de produire, le verre vole en éclats alors qu'il est à peine ébranlé par toute autre note de tonalité différente. Il en serait de même d'un verre à vitre ou de toute autre substance rigide et fragile, qui ne pourrait supporter les efforts accumulés par la succession de pressions, produites par les ébranlements synchrones de l'air.

148. *Résonance en cas de vibrations non synchrones.* — Étudions maintenant ce qui se passe, lorsqu'au lieu d'être absolument égal, le nombre des vibrations de l'excitateur diffère un peu de celui que le résonateur est susceptible d'émettre. Il est évident qu'au bout d'un certain temps, les vitesses ne seront plus dirigées dans le même sens, et qu'après une période d'autant plus courte que les deux sons seront plus distincts l'un de l'autre, il arrivera un moment où elles s'annihileront l'une l'autre, si les énergies qu'elles représentent sont égales. Il y aura donc à ce moment une interférence, qui peut se manifester à l'oreille par un battement. On comprend ainsi que deux instruments à cordes qui ne sont pas tout à fait d'accord, agissent cependant l'un sur l'autre par résonance et les expériences, comme la théorie, ont prouvé que celui qui vibre le plus rapidement ralentit son mouvement pendant que l'autre accélère le sien; car chaque vibration réagit sur celle de l'autre instrument et en altère la durée, de manière à la faire concorder avec la sienne.

L'intensité du son transmis par le résonateur à un milieu dépend évidemment de l'étendue plus ou moins grande des surfaces qui ébranlent directement ce milieu. Aussi le son d'un diapason ou d'une corde vibrante est-il considérablement renforcé par la transmission de ses vibrations à un corps élastique à surface large. C'est là le principe d'un grand nombre d'instruments de musique où le son, émis par la vibration originelle, est renforcé par l'existence d'un résonateur, dont le type le plus caractéristique est la table d'harmonie des instruments à cordes.

Il résulte donc de ces faits qu'un corps, susceptible d'entrer en vibration sous une excitation quelconque, est capable d'émettre le son qui lui est propre, sous l'influence de l'émission, par un autre instrument, de la note qui le caractérise ou d'une note très voisine. Il est bien clair que l'augmentation d'intensité qui est due à la résonance du son, ne peut se produire qu'aux dépens de sa durée. La force vive du système vibrant étant toujours la même, son amortissement est plus considérable et le système revient plus vite à l'immobilité.

149. *Résonance des sons composés. Rôle des harmoniques.* — Mais notre raisonnement ne s'est appliqué jusqu'ici qu'à des sons simples. Or, comme on le sait, de tels sons n'existent pour ainsi dire pas, et chaque système vibrant émet, en même temps qu'une note fondamentale, une série d'harmoniques, c'est-à-dire de sons différents reliés au son fondamental par des rapports simples. On comprendra donc qu'un résonateur, placé auprès d'un corps émettant un son

complexe, sera susceptible d'entrer en vibration, non seulement s'il correspond à la note fondamentale de ce son, mais encore si, parmi les harmoniques qui le composent, il en est qui présentent un nombre de vibrations, égal ou presque égal à celui du résonateur. Le son émis par ce dernier n'est, du reste, simple qu'en théorie et se compose d'une note fondamentale et de ses harmoniques. On voit donc quelle est la complexité de composition du son émis par un instrument, constitué par une partie vibrante et un appareil de résonance.

Le timbre d'un son correspond à cet ensemble de vibrations de fréquences différentes. Helmholtz a utilisé la spécificité du résonateur pour l'analyse des harmoniques qui constituent le timbre d'un son. A l'aide de réservoirs métalliques d'une capacité et d'une forme déterminée de manière à réagir à une note déterminée, on peut, en approchant ce résonateur de l'oreille, reconnaître la présence de cette note dans un son complexe et apprécier d'après l'intensité de la résonance sa part respective dans l'ensemble vibratoire. L'appareil d'Helmholtz a été perfectionné considérablement par Kœnig qui remplaça la sensation auditive par une sensation visuelle, susceptible d'être mesurée et fixée, en appliquant sur l'orifice du résonateur une membrane élastique. Cette membrane forme la paroi d'une caisse traversée par un courant de gaz d'éclairage dont le débit varie avec le mouvement vibratoire de la membrane et ces variations se traduisent par un vacillement de la flamme. Si l'on examine cette dernière par l'intermédiaire d'un miroir tournant, on voit alors une ligne brillante sinueuse et non une traînée continue de lumière. On a pu analyser ainsi les timbres des différentes voyelles, proférées à une hauteur déterminée de son fondamental.

Mais pour qu'un tel appareil soit susceptible d'analyser tous les sons, il faudrait un très grand nombre de résonateurs se succédant à des intervalles très rapprochés. Un appareil à cordes, un piano horizontal par exemple, peut très bien servir d'analyseur de sons. Si l'on place un cavalier léger sur chaque corde, on peut, en émettant un son au voisinage de la caisse, voir par les mouvements des cavaliers quelles sont les cordes entrées en résonance, et obtenir la désignation des harmoniques qui forment le timbre du son émis.

150. *Étude mathématique de la résonance acoustique.* — On peut préciser les considérations précédentes par l'analyse mathématique, ainsi que l'ont fait Helmholtz et, après lui, Bouasse. Les résultats qui intéressent le plus le sujet de notre étude sont ceux qui ont trait aux relations qui existent entre le champ de résonance et

l'amortissement du son. Les variations de ce rapport sont corrélatifs d'un coefficient α , caractéristique de chaque résonateur et relié au frottement f , à la masse I , et à la période du son propre du résonateur Ω par l'équation $\alpha = \frac{f}{2I\Omega}$.

Si α est petit, le champ de résonance est également petit; il peut devenir nul pour une très faible valeur de α , et le résonateur ne vibre que sous l'influence d'un son de hauteur exactement semblable. Inversement l'amplitude du son est très grande et son amortissement, c'est-à-dire l'inverse de la persistance du son, très faible.

Si α est grand, on observe, au contraire, un champ de résonance s'étendant aux notes voisines, mais en revanche une amplitude faible et un amortissement considérable.

Nous verrons bientôt l'intérêt de ces considérations lorsque nous aurons à comparer les résonateurs acoustiques aux résonateurs électriques.

151. *Résonance acoustique et biologie.* — L'étude des phénomènes de résonance a, pour le physiologiste, une importance qui, même dans l'acoustique, semble avoir été un peu négligée. La voix, la plupart des sons émis par les animaux, soit par vibrations aériennes, soit par frottement sur des surfaces rugueuses, n'auraient aucune portée si leur intensité n'était renforcée par des caisses de résonance. De même les sensations auditives ne peuvent s'expliquer que par la présence dans l'oreille, de parties mobiles faisant fonction de résonateurs et dont chacune, exactement accordée sur un son d'une échelle discontinue, comme les cordes d'un piano, peut cependant vibrer avec une résonance, rapidement décroissante, il est vrai, sous l'influence de notes faisant avec le son de plus forte résonance un intervalle relativement grand. D'après Bouasse, en première approximation, l'intensité de la résonance est réduite à 1/10 de sa valeur maxima pour un intervalle d'un demi-ton. Les fibres de Corti sont-elles ces résonateurs? C'est probable; mais tout se passe comme si d'autres organes les suppléaient, lorsqu'elles ne suffisent à remplir ce rôle.

Nous ne pouvons malheureusement, sans trop nous éloigner du but poursuivi, développer plus longuement ces considérations; mais nous en savons assez pour saisir les analogies qui existent entre les phénomènes de résonance acoustiques et les résonances électriques ou lumineuses.

152. *Résonateurs électriques.* — Comme nous l'avons vu en étudiant les vibrations de l'éther, Hertz avait découvert que les oscillations électriques donnent naissance à des ondes qui se propagent avec la rapidité de la lumière et dont la longueur est, par cela même, égale au chemin parcouru en une seconde, soit environ 300 000 kilomètres à la seconde, divisé par le nombre des vibrations dans le même temps. La longueur d'onde ne dépend donc que de la fréquence des interruptions de courant; c'est pourquoi tous les auteurs qui se sont occupés de la question ont cherché, par des perfectionnements successifs, à augmenter le nombre des oscillations et à se rapprocher de la longueur d'onde des vibrations lumineuses. La distance entre les radiations infrarouges les plus longues connues et les oscillations électriques de très petite période, se réduit de jour en jour et l'on peut prévoir que la lacune de quelques octaves, existant encore entre leurs fréquences extrêmes, sera bientôt comblée. La continuité sera ainsi établie entre les ondes de plusieurs mètres de longueur, obtenues par les premiers excitateurs de Hertz, et les rayons de Schumann ou de Lénard et Ramsauer, dont la longueur d'onde est inférieure à $0,1 \mu$. Nous pourrions donc réunir l'étude des résonateurs électriques à celle des résonateurs lumineux si les mêmes moyens d'exploration étaient applicables à cette immense série.

Grâce à leur grande longueur, les oscillations électriques se rapprochent des vibrations acoustiques dont elles diffèrent par le milieu de leur propagation. Le son ne se propage que par les ébranlements communiqués à la matière; ce sont au contraire les oscillations de l'éther qui servent à la propagation des ondes électriques; de là résultent les variations de vitesse du son suivant les variations de densité de la matière conductrice et, au contraire, l'invariabilité de la vitesse de la lumière ou des ondes électriques liées à l'invariabilité du milieu hypothétique auquel on a donné le nom d'éther.

153. *Amortissement des oscillations électriques.* — Il existe encore une différence entre ces deux sortes de vibrations. Si nous reprenons notre comparaison du pendule, nous savons que les oscillations de ce dernier ne persistent pas indéfiniment et diminuent progressivement sous l'influence du frottement jusqu'à l'arrêt définitif. De même, si nous examinons un corps sonore, un diapason par exemple, nous observons que les vibrations diminuent graduellement, par suite du frottement, d'une part, mais surtout par suite de la dissipation d'énergie qui provient de l'emprunt au diapason de la force vive nécessaire au mouvement de l'air ou du fluide dans lequel le son se propage, mouvement qui, soumis à l'influence

de ces deux causes, est ainsi plus rapidement arrêté que les oscillations pendulaires. C'est ce que nous avons appelé l'amortissement.

Lorsqu'il s'agit d'oscillations électriques, le frottement est remplacé par la résistance ohmique qui aboutit comme lui à la dégradation d'une certaine quantité d'énergie sous forme de chaleur. Mais la résistance ohmique est plus considérable que le frottement de l'air sur le pendule ou sur le diapason en mouvement. Les courants de Foucault qui prennent naissance dans le milieu extérieur, peuvent être comparés à la substitution d'un fluide visqueux à l'air qui entoure le diapason ou le pendule. D'autre part, l'énergie irradiée par le système, sous forme d'ondes hertziennes et qui correspond à la production du son dans le corps vibrant, est elle-même considérable. Il en résulte que la somme de ces deux amortissements est supérieure à l'amortissement que nous avons signalé chez les résonateurs acoustiques.

Or le résonateur employé pour déceler l'existence des ondes est basé sur le principe suivant : un excitateur développe dans l'espace environnant des courants de déplacement et des effets d'induction. Un second excitateur placé dans ce champ d'action entrera donc en vibration si sa période est identique à celle de l'excitateur. Il deviendra ainsi un résonateur.

Mais ce résonateur présentera un amortissement rapide lié à la nature même de sa vibration ; ses caractéristiques seront donc les mêmes que celles d'un résonateur acoustique chez lequel l'amortissement est considérable : c'est-à-dire une grande étendue du champ et une faible amplitude des vibrations. Il en résulte que le résonateur électrique répond bien aux excitations avec lesquelles il est accordé, un peu moins bien à celles dont la période est un peu différente et assez mal à celles qui sont en désaccord notable avec lui ; mais jamais la résonance n'est aussi franche que celles des résonateurs acoustiques à faible amortissement.

Il résulte pourtant des recherches de Poincaré et de Bjerknæs, que la vibration du résonateur s'amortit beaucoup moins rapidement que celle de l'excitateur, à moins que l'on ne prenne des précautions spéciales comme l'ont fait Nil Strindberg et Décombe en diminuant la perte d'énergie de l'excitateur et en augmentant la résistance du résonateur.

154. *Résonance multiple.* — Cet amortissement moins rapide de la vibration du résonateur explique le fait signalé par Sarazin et de la Rive sous le nom de résonance multiple. Ces auteurs ont, en effet,

constaté que la longueur d'onde de la vibration du résonateur est toujours la même, quel que soit l'excitateur. Elle varie au contraire pour un même excitateur si l'on change le résonateur. C'est donc toujours la vibration propre du résonateur que l'on mesure. Sarazin et de la Rive, puis Zehnder, Garbasso ont attribué ce phénomène à l'analyse relative, faite par le résonateur, d'une vibration avec laquelle il est d'accord et qui est présente dans le faisceau complexe émané de l'excitateur. Poincaré et Bjerknæs ont montré au contraire que, le champ du résonateur étant vaste et son amortissement moindre que celui de l'excitateur, le phénomène de résonance se produit pour des périodes très différentes de l'excitateur, mais suivant le mode vibratoire qui est propre au résonateur et peut seul être mesuré par lui.

155. Longueur d'onde du résonateur. — La mensuration de la longueur d'onde d'un résonateur est facile. Cet instrument est composé d'un fil métallique qui peut être courbé en cercle et constituer ainsi un résonateur fermé, ou, au contraire, être formé de deux parties rectilignes, séparées par une très faible solution de continuité : c'est le résonateur ouvert. L'analogie est presque complète avec le résonateur acoustique qui peut être constitué par un segment de tuyau sonore ouvert ou fermé.

Pour constater la vibration du résonateur, on peut employer deux moyens. Le plus fréquemment employé est l'observation de l'étincelle, qui éclate entre les deux segments du résonateur ouvert ou les deux extrémités recourbées du résonateur fermé. Cette étincelle, en général très faible, se produit dès que la différence de potentiel entre les deux surfaces métalliques est suffisante. Elle donne donc la valeur de l'amplitude maxima de l'oscillation. Poincaré compare très heureusement l'éclatement de l'étincelle au déversement, à l'extérieur, de l'eau oscillant dans un vase opaque. On ne constate ces oscillations, que lorsque le balancement est assez fort pour que l'eau déborde. On peut d'autre part rendre l'étincelle plus visible en la faisant éclater non dans l'air, mais dans un milieu gazeux raréfié comme un tube de Geissler.

Il est possible de substituer à l'observation des étincelles celle des effets thermiques du passage du courant. Pour cela, on mesure soit l'allongement du fil, soit la variation de la résistance électrique, soit la variation directe de la température à l'aide de pinces thermo-électriques. Bjerknæs a également indiqué un procédé, permettant la constatation du passage du courant dans le résonateur à l'aide d'un galvanomètre à deux quadrants. Ces derniers procédés ren-

seignent sur l'amplitude moyenne de l'oscillation. C'est par la comparaison entre cette amplitude moyenne et l'amplitude maxima indiquée par l'étincelle, que Bjerknæs a pu mesurer l'amortissement de la vibration propre du résonateur, ce qui a permis, comme nous l'avons vu plus haut, de résoudre le problème des résonances multiples.

Nous voici donc en possession d'un résonateur constitué par une certaine longueur de fil. Quelle est la relation entre cette longueur et la longueur d'onde de la vibration pour laquelle l'appareil est accordé? Le raisonnement et le calcul montrent que, si les deux extrémités du fil n'ont aucune capacité, la demi-longueur d'onde de la vibration propre d'un résonateur est égale à la longueur totale du fil. De même, en effet, qu'un nœud se produit aux deux extrémités fermées d'un tuyau sonore, le courant est nul au niveau de la solution de continuité, que l'électricité ne peut traverser et où elle ne peut s'accumuler.

En fait, la capacité des extrémités n'étant jamais nulle, la demi-longueur d'onde du résonateur fermé est un peu plus grande que la longueur du fil.

Dans le résonateur ouvert, la comparaison acoustique est également vérifiée. Lorsque l'étincelle passe dans la petite solution de continuité réservée au milieu du fil rectiligne, le résonateur se comporte comme un tuyau fermé aux deux extrémités. La demi-longueur d'onde est donc égale à la longueur totale du fil. Si l'étincelle ne passe pas, chaque segment vibre séparément, mais à la manière d'un tuyau ouvert par une extrémité et fermé à l'autre. La demi-longueur est donc égale au double de la longueur du segment, c'est-à-dire à la longueur totale du fil, si nous supposons les deux segments égaux.

156. *Résonateurs pour ondes courtes.* — Nous voyons ainsi que, s'il est facile de construire un résonateur accordé aux grandes longueurs d'onde, la difficulté s'accroît à mesure que la fréquence devient plus grande. Pour obtenir des vibrations de longueur d'onde de plus en plus courtes, on est obligé de diminuer de plus en plus la capacité des sphères qui terminent l'excitateur, ce qui a pour résultat de rendre les effets de plus en plus faibles. On est donc obligé d'user de résonateurs d'une sensibilité toute spéciale.

Celui de Righi est formé d'une couche mince d'argent déposée à la surface d'une lame de verre. Cette couche a la forme d'un rectangle et un trait de diamant de quelques μ la sépare en deux parties. Le rectangle métallique se comporte comme un résonateur

composé d'un fil rectiligne : l'étincelle éclate à travers le trait et est observée au microscope. A l'aide de cet appareil très sensible, Righi a pu déceler des oscillations d'une fréquence de trois milliards à la seconde et d'une longueur d'onde de 25 millimètres. Bose, se servant d'un détecteur encore plus sensible, a pu enregistrer des longueurs d'onde de 6 millimètres, correspondant à une fréquence de 5 milliards. Lampa a pu réduire cette longueur à 4 millimètres, c'est-à-dire à peine 40 à 50 fois environ la longueur d'onde des rayons infra-rouges les moins réfrangibles, décrits par MM. Rubens et Hollnagel.

Lorsqu'il s'agit de vibrations aussi courtes, les résonateurs à étincelle ne peuvent plus donner de résultats en raison de la faiblesse de l'excitation. Néanmoins, Garbasso a montré que si l'on se sert de résonateurs très petits, parallèles entre eux, et disposés uniformément à la surface d'une planche de bois, les ondes électriques qui frappent cette surface ne sont réfléchies que si les résonateurs ont la même période que l'excitateur. Du Bois et Rubens, Rubens et Nichols, opérant avec les rayons restants d'une longueur d'onde de 50 μ et préalablement polarisés — car il ne faut pas oublier que les oscillations hertziennes se produisent toujours dans un seul plan c'est-à-dire sont polarisées — observèrent sur un miroir argenté et divisé très finement en petits rectangles de dimensions égales, des variations du pouvoir réflecteur suivant l'orientation du miroir, absolument comparables à celles de l'expérience de Garbasso.

Certains phénomènes de coloration observés par Wood, Bock, Kossonogoff ont été également attribués à la résonance optique. Ce dernier auteur a même voulu voir dans cet ordre d'idées la cause de la coloration des ailes des papillons.

On peut donc dire qu'au point de vue des phénomènes de résonance, la continuité est établie entre les oscillations électriques et les vibrations lumineuses.

157. *Résonance lumineuse.* — L'extrême brièveté des ondes visibles et ultraviolettes du spectre s'oppose matériellement à la construction d'appareils pouvant servir de résonateurs électriques. Mais rien n'empêche d'appliquer à la vue le raisonnement que nous formulons à propos de l'ouïe. Nous ne pouvons bien entendu percevoir directement les vibrations lumineuses. Il est donc nécessaire que, d'une manière ou d'une autre, elles agissent sur des parties distinctes de l'organe visuel, parties qui se comportent comme des résonateurs. Il est bien probable que c'est là le rôle des bâtonnets rétiens. D'après Holmgreen en effet, toute excitation lumineuse provoque dans la rétine une *variation négative* dont la durée est

d'environ $1/35$ de seconde. Il est permis de voir là un véritable phénomène de résonance.

138. *Effet photoélectrique.* — Nous étudierons plus loin le rôle des phénomènes de résonance dans l'effet photoélectrique. Pohl et Pringsheim leur attribuent l'effet sélectif qu'ils ont décrit dans l'action de la lumière sur les métaux alcalins. A la courbe normale, fonction de la longueur d'onde, se superpose une courbe irrégulière donnant un maximum bien net pour une longueur déterminée. Cette courbe est absolument semblable à celle d'un effet de résonance pour un résonateur à champ relativement grand, l'effet restant sensible pour des longueurs d'onde distantes de près des deux tiers d'un octave (v. chap. XIII).

139. *Actions photochimiques.* — Berthelot et Gaudechon ont invoqué également la résonance pour expliquer les phénomènes photochimiques.

D'après eux, les vibrations des systèmes atomiques matériels s'amplifieraient par résonance jusqu'à la rupture des liens de l'édifice moléculaire, de même qu'un verre se brise sous l'influence du son qu'il est susceptible d'émettre. Nous discuterons plus loin l'interprétation de ce phénomène; mais qu'il s'agisse d'une action directe ou d'une action photoélectrique, c'est toujours un effet de résonance que l'on trouve à l'origine.

160. *Spectres de résonance.* — C'est à Wood que l'on doit d'avoir, pour la première fois, rendu objective la résonance moléculaire ou atomique. En agissant sur la vapeur de sodium ou la vapeur d'iode, il a réussi à provoquer des spectres de résonance qui sont différents des spectres de fluorescence, et qui ne sont dus qu'à des longueurs d'onde bien déterminées. Ces spectres de résonance qui apparaissent sous l'excitation d'une seule raie spectrale sont caractérisés par l'apparition de raies dont fait partie la raie excitatrice et qui diffèrent les unes des autres par un intervalle toujours le même. En se servant par exemple de la raie du cadmium ($\lambda = 4800$), il a pu obtenir un spectre composé de 15 raies équidistantes de 37 Å environ, ou d'un multiple. Avec le triplet vert du magnésium, il a produit un spectre composé de 50 raies qui peuvent être groupées en 5 séries, correspondant chacune à une raie excitatrice du triplet et formées elles-mêmes de raies équidistantes de 38 Å à 40 Å. La vapeur de mercure s'illumine brillamment sous l'action d'un faisceau de lumière ultraviolette de longueur d'onde 2526 Å, et produit

une luminescence due à la résonance (R. W. Wood). Pour l'iode, le spectre de résonance sous l'excitation de la raie verte du mercure ($\lambda = 6546 \text{ \AA}$), se compose de 18 à 20 raies distantes de 65 unités. L'introduction d'une très faible quantité d'un gaz inerte, tel que l'hélium, a pour résultat de faire disparaître le spectre de résonance et apparaître le spectre de fluorescence. Il semble donc que ce dernier est lié à la vibration de la molécule ou de l'atome entier. Or comme ces édifices sont, suivant l'expression de Rowland, des objets plus compliqués qu'un piano, il semble que Wood ait réussi à ne faire vibrer qu'un des systèmes appartenant à cet édifice, qu'une note de ce clavier avec ses harmoniques les plus proches. Ces résultats, rapprochés des observations de Walfrid Ekman sur le rôle de la résonance dans l'élargissement des raies du spectre, permettent d'espérer que la résonance lumineuse pourra être étudiée avec la même précision que les résonances acoustique et électrique, avec lesquelles elle offre tant d'analogies.

BIBLIOGRAPHIE

- HÉLMOLTZ. *Théorie physiologique de la musique*, 1868.
 KOENIG. *Ann. de Poggendorff*, t. 122, p. 666.
 BOUASSE. *Bases physiques de la musique*. Scientia, Gauthier-Villars. 1906.
 Voir aussi TYNDALL. *Le son*.
 HERTZ. *Wied. Ann.*, 1887, t. 31, p. 429 et 1888, t. 34, p. 351.
 POINCARÉ. *Les oscillations électriques*, Paris, Carré, 1893. — *La théorie de Maxwell et les oscillations Hertiennes*. Scientia, 2^e édition.
 BJERKNES. *Wied. Ann.*, 1891, t. 44, p. 74; 1892, t. 47, p. 69 et 48, p. 592. — *C. R. Ac. sciences*, 1892, t. 105, p. 725.
 NILS STRINDBERG. *Arch. sciences phys. et nat.*, 1894, t. 32, p. 129. — *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 1403.
 DÉCOMBE. Th. Doct. sciences, Paris, 1898. — *La célérité des ébranlements de l'éther*. Scientia, Naud, 1900.
 SARASIN et DE LA RIVE. *Arch. sciences phys. nat.*, Genève, 1890, t. 23, p. 113.
 ZEHNDER. *Ann. Wiedern.*, 1894, t. 52, p. 46; t. 53, p. 162.
 GARBASSO. *Journ. de physique*, série III, t. 2, p. 259. — *Ann. Wiedern.*, 1894, t. 53, p. 531.
 RUBENS et HOLLNAGEL. *Verh. d. deut. Phys. Ges.*, 1910, t. 12, p. 83.
 RUBENS et NICHOLS. *Wied. Ann.*, 1897, t. 60, p. 456.
 HOLMGREEN. *Unters. Physiol. Institut Heidelberg*, t. 111, p. 278.
 DU BOIS. *Wied. Ann.*, 1892, t. 46, p. 548; 1893, t. 48, p. 546.
 DU BOIS et RUBENS. *Wied. Ann.*, 1893, t. 49, p. 593.
 WOOD. *Philos. Magaz.*, série VI, 1902, t. 3, p. 396; t. 4, p. 425; 1903, t. 6, p. 259.
 BOCK. *Phys. Zeitschrift*, 1903, t. 4, p. 339, 404.
 KOSSONOGOFF. *Phys. Zeitsch.*, 1902, 1903, t. 4, p. 208, 258, 518.
 POHL et PRINGSHEIM. *Phil. Mag.*, 1911, t. 21, p. 155.
 BERTHELOT et GAUDECHON. Voir art. Berthelot. *Rev. gén. des sciences*, 1911, t. 22, p. 322, et bibliogr. du chap. XXI.
 M. WOOD. *Phil. Mag.*, 1908, t. 15 A, p. 581. — *Phys. Zeitschrift*, 1910, t. 11, p. 1195. — *Phil. Mag.*, 1911, t. 21, p. 261. — *Soc. française de physique*, 17 fév. 1911.
 R. W. WOOD. *Radium*, 1912, t. 10, p. 282.
 WALFRID EKMAN. *Ann. der Phys.*, 1907, t. 24, p. 597.

CHAPITRE XII

CONDITIONS DE LIBÉRATION DES ÉLECTRONS. CAUSES MÉCANIQUES, CHIMIQUES, THERMIQUES

Nous avons étudié les conditions dans lesquelles on peut observer des électrons devenus libres sous l'influence de l'électricité ou de la radioactivité. D'autres formes de l'énergie telles que certaines actions mécaniques ou chimiques, la chaleur, la lumière, l'action des rayons X, peuvent également mettre en liberté les atomes d'électricité négative, participant à la constitution de la matière. Ces phénomènes de dislocation, atomiques suivant de nombreux auteurs, simplement moléculaires d'après nous, peuvent se produire dans des corps solides, plus rarement liquides — et il s'agit alors d'une libération réelle d'électrons, — ou dans des corps à l'état gazeux; et on observe dans ce cas les phénomènes de l'ionisation gazeuse.

IONISATION PAR ACTION MÉCANIQUE OU CHIMIQUE

L'ionisation par action mécanique comprend des phénomènes extrêmement complexes et sur lesquels les savants sont loin d'être d'accord. Dans ce paragraphe, nous étudierons l'ionisation gazeuse par choc, l'ionisation par barbotage, l'ionisation par détente et l'ionisation par pulvérisation.

161. *Ionisation par choc.* — L'hypothèse suivant laquelle un électron libre ou un ion peut provoquer par choc la dissociation d'autres molécules ou de centres neutres, est due à Townsend et a été proposée pour expliquer le fait suivant, observé par cet auteur :

A l'inverse de ce qui se passe à la pression ordinaire, lorsqu'on

produit un champ électrique dans un gaz ionisé, Townsend a observé qu'aux basses pressions, on n'obtient pas un courant de saturation fixe, mais que le courant passe par trois phases, quand l'on augmente la force électromotrice. Au début, le courant croît avec la force électromotrice jusqu'au moment où il devient constant (courant de saturation) pendant une certaine période; mais si l'on continue d'élever la différence de potentiel, le courant croît ensuite très rapidement avec la force électromotrice.

Townsend conclut que les ions, par collision avec les molécules gazeuses, produisent d'autres ions, lesquels ont les mêmes propriétés conductrices que les ions initiaux.

Ces considérations ont été le point de départ de nombreuses analyses mathématiques de la part de Townsend, Townsend et Kirby, Durak, J.-J. Thomson, Glasson, Campbell, etc. Nous ne pouvons entrer ici dans leur développement. Un de ces calculs présente néanmoins un intérêt particulier au point de vue de la compréhension des phénomènes. Il a pour objet la détermination de la quantité d'énergie nécessaire pour l'ionisation d'une molécule de gaz.

Si l'on considère, d'une part la différence de potentiel minima nécessaire pour obtenir l'ionisation d'un gaz à une pression donnée, et d'autre part le nombre de collisions qui se produisent durant un trajet de 1 centimètre, on obtient la valeur minima de l'énergie qu'exige la dissociation d'une des molécules rencontrées. D'après les recherches de Lénard, von Beyer, et celles plus récentes de Bishop, ces valeurs sont : pour l'hydrogène de 9,66 volts; pour l'acide carbonique, 6,21 volts; pour l'air, 10,21, soit respectivement en ergs. 10^{-11} : 1,58, 1,01, 1,67. Il en résulte qu'il faut un champ extrêmement intense pour produire une ionisation appréciable dans un gaz à la pression ordinaire. Seules, les particules possédant une vitesse considérable, sont susceptibles de produire ce phénomène.

Mais toutes les fois qu'un projectile, d'assez petites dimensions pour agir sur une molécule isolée, sera animé d'une force vive ($1/2 mv^2$) suffisante, il sera capable de produire une fragmentation de cette molécule et de déterminer l'ionisation gazeuse. Dans cette catégorie, doivent être rangés les électrons lorsqu'ils sont émis sous une vitesse considérable soit par un corps radioactif (rayons β), soit par une cathode sous l'influence d'une grande différence de potentiel (rayons cathodiques), soit sous l'action de la lumière (effet photo-électrique), de la chaleur (corps incandescents), de l'énergie chimique (phosphore, eau oxygénée).

De même, les particules positives peuvent donner naissance à des ions gazeux par collision avec une molécule. Nous avons insisté sur

l'action intense des rayons α des corps radioactifs. Il semble en être de même des rayons canaux (Seeliger), des particules positives émises par les corps chauds.

Enfin les ions négatifs et positifs peuvent dans un champ électrique, acquérir une vitesse suffisante pour que leur force vive atteigne la valeur critique, nécessaire à la production d'une ionisation secondaire.

En somme, la dislocation moléculaire dans un grand nombre de cas, relève en dernière analyse de l'ionisation par choc. D'une manière générale, on peut dire que cette fragmentation peut être obtenue de deux manières : 1° par l'effet d'une collision qui brise l'agrégat moléculaire; 2° par l'action d'un phénomène de résonance qui augmente l'énergie cinétique de l'électron et en provoque la libération.

162. *L'ionisation par barbotage.* — Lorsque l'on fait passer un courant d'air ou d'un autre gaz dans une série de flacons laveurs, par un tube à orifice plus ou moins étroit, on constate que le gaz devient conducteur de l'électricité. Il en est de même lorsque le gaz, soumis à une forte compression, s'échappe par un orifice étroit ou encore lorsque l'on fait circuler le gaz dans un grand récipient, où des gouttes de liquide viennent tomber d'une certaine hauteur et s'écraser soit sur une surface liquide libre soit un plan de verre.

L'étude de ces phénomènes faite par lord Kelvin, Townsend, J.-J. Thomson, Lénard, Kosters, Kähler, Aselmann, L. Bloch, de Broglie, etc., a montré l'extrême variabilité de l'ionisation au point de vue de l'intensité ou de la prédominance des ions positifs ou négatifs, suivant la nature du gaz, sa pression (de Broglie), la présence ou l'absence d'électrolytes dans le liquide, et surtout la présence d'impuretés fut-ce à l'état de traces.

L'eau, l'alcool, l'aldéhyde, l'éther, sont les liquides les plus aptes à produire l'ionisation par barbotage. La benzine, le toluène, le xylol, l'essence de térébenthine ne communiquent, au contraire, aux gaz qu'une faible conductibilité. En séparant, à l'aide d'un condenseur puissant, les ions formés dans un gaz ayant barboté dans le liquide convenable, de Broglie a constaté que le gaz ne pouvait être à nouveau ionisé par un rayonnement puissant, tandis qu'au contraire il l'était facilement après avoir barboté dans un des liquides de la seconde catégorie.

Le cas où la bulle gazeuse, avant d'éclater à la surface, doit traverser deux liquides superposés, dont l'inférieur est actif et le supérieur inactif, a été étudié par de Broglie et Brizard. Dans ce

cas, l'ionisation existe souvent; mais un examen attentif montre nettement qu'une bulle du liquide inférieur accompagne les bulles de gaz à travers le milieu supérieur et retombe après l'éclatement. La réelle rupture de surface est donc bien celle du liquide actif et c'est à cette rupture qu'il faut attribuer l'ionisation.

Ceci n'arrive du reste qu'avec de grosses bulles. Quand elles sont petites, au contraire, l'ionisation est totalement supprimée par une faible couche de liquide inactif (L. Bloch), ce qui corrobore l'explication donnée par de Broglie et Brizard.

La conductibilité qui accompagne la détente des gaz par un orifice étroit, est également due, d'après L. Bloch, à des phénomènes de barbotage qui se produisent à travers l'eau condensée à l'orifice de détente.

Pulvérisation liquide. — L'électrisation de l'air au voisinage des chutes d'eau est un peu différente de l'ionisation par barbotage d'après L. Bloch. Cet auteur compare en effet l'ionisation unipolaire indiquée par Kähler, Asselmann, dans le premier cas, à l'existence, constante d'ions des deux signes en quantité sensiblement égale dans le phénomène de barbotage. D'autre part la mobilité des ions est beaucoup plus grande dans ce dernier cas. Néanmoins on peut bien considérer les deux phénomènes comme connexes et liés essentiellement à la rupture de la surface.

En effet, seule, la pulvérisation des liquides, actifs par barbotage, donne naissance à des brouillards électrisés.

L'existence d'une impureté a une grande influence sur la nature du signe de l'électrisation du gaz. Alors que le barbotage ou la pulvérisation d'eau pure donne toujours naissance à un excès de charges négatives, le signe devient positif si l'eau contient un sel, un acide ou d'autres impuretés. Certaines d'entre elles sont extrêmement actives; la rosaniline, par exemple, manifeste encore son action électrique à des doses où elle ne donne encore aucune coloration sensible.

Les ruptures de surfaces solides peuvent donner lieu à une ionisation très comparable aux précédentes. Il se produit en effet, par frottement ou par clivage, une projection de parcelles chargées, susceptibles de rendre conducteurs les gaz qui se dégagent dans ces conditions.

163. *Ionisation par action chimique.* — Il faut remonter jusqu'à Lavoisier et Laplace pour trouver la première constatation du dégagement d'électricité dans les réactions chimiques. Dès 1782, ces auteurs signalaient la charge positive de l'hydrogène récemment

préparé. Berzélius rapprocha des phénomènes électrolytiques la charge des fumées du phosphore, du potassium brûlant à l'air, etc. Mais la théorie de Berzélius tomba devant la constatation constante de charges des deux signes dans les fumées de combustion.

La question fut reprise par Enright, puis par Townsend qui attirèrent l'attention sur la conductibilité des gaz récemment préparés. L'hydrogène produit par l'action de l'acide sulfurique sur le fer, le chlore obtenu par celle du bioxyde de manganèse sur l'acide chlorhydrique, l'oxygène préparé en chauffant le permanganate de potasse, possèdent une charge positive. Puis vinrent les travaux de Matteucci, Naccari, Elster et Geitel, Shelford Bidwell, Barus, Schmidt, Harms, Eugène Bloch sur les propriétés électriques de l'air après son passage sur le phosphore. D'autre part, J.-J. Thomson, Beatty, Moreau, Garret et Willows, Garret montraient que certains sels fortement chauffés rendent l'air conducteur autour d'eux.

164. *Mécanisme intime de l'ionisation par action chimique.* — Les travaux de de Broglie et Brizard, L. Bloch, Reboul eurent pour but de pénétrer plus intimement dans la nature du phénomène et de séparer l'ionisation due à l'action chimique elle-même de celle qui est due aux actions accessoires qui accompagnent la réaction.

Ces dernières semblent en effet jouer une action prépondérante dans la dissociation moléculaire. Si, en effet, on examine d'une manière méthodique, les réactions qui s'accompagnent de conductibilité, on voit que la plupart produisent des effets mécaniques ou calorifiques, susceptibles à eux seuls de produire l'ionisation, comme nous l'avons vu plus haut. On doit à de Broglie et Brizard le tableau suivant qui résume leurs recherches, et qui établit bien que l'incandescence et la rupture de surface jouent le rôle principal dans la conductibilité des gaz produits par la réaction, ou en contact direct avec les corps réagissants.

| | | | |
|--|---|--|------------------------|
| Réactions sans rupture de surface. | { | Réactions à froid entre gaz | Pas de conductibilité. |
| | | Double décomposition | Pas de conductibilité. |
| | | Décomposition par voie sèche de corps amorphes à température peu élevée | Pas de conductibilité. |
| Réactions avec rupture de surface. | { | Rupture de surfaces inactives par barbotage | Pas de conductibilité. |
| | | Gaz préparés par voie humide | Conductibilité. |
| | | Réactions vives par projection dans l'eau | Conductibilité. |
| | | Gaz préparés par voie sèche avec décrepitement de cristaux | Conductibilité. |
| Réactions avec incandescence. | { | Oxydation du sodium à l'air humide | Faible conductibilité. |
| | | Combustions vives | Conductibilité. |
| | | Métaux dans l'oxygène, le chlore, etc. | Conductibilité. |
| | | Flammes | Conductibilité. |

| | | | |
|------------------------------------|---|--|------------------------|
| Réactions avec luminescence. | { | Oxydation du phosphore | Conductibilité. |
| | | Phosphorescence (à chaud) du soufre, de l'arsenic | Pas de conductibilité. |
| | | Phosphorescence du sulfate de quinine. | Conductibilité. |

Il ne resterait, comme dues à l'action chimique directe, que les deux réactions de la catégorie IV, s'accompagnant de conductibilité; car il est plus plausible d'admettre que l'ionisation est due à la luminescence, mais bien que les deux phénomènes sont dus à une même cause. Or dans un travail plus récent, de Broglie et Brizard ont établi que dans l'hydratation du sulfate de quinine, les phénomènes d'ionisation et de phosphorescence sont dus à la rupture superficielle des cristaux, ce qui fait rentrer cette réaction dans la catégorie II.

L'ionisation par le phosphore semble donc la seule qui relève directement de l'action chimique. Nous aurons à étudier en détail, à propos de la phosphorescence par action chimique, les conditions dans lesquelles se produit le phénomène.

Le doute peut également persister au sujet de l'émission d'électrons qui accompagnerait l'oxydation des métaux alcalins. Haber et Just ont montré que, si l'on avive la surface de l'alliage sodium potassium, ou de l'amalgame de lithium, on observe une émission d'électrons négatifs, qui persiste aussi longtemps qu'il reste une partie brillante à la surface de l'alliage. La vitesse dont sont animés les électrons est, du reste, beaucoup moindre que celle des corpuscules prenant naissance sous l'influence de la lumière. Le phénomène se produisant dans l'obscurité la plus absolue, les auteurs attribuent cette ionisation à un effet de réaction différent de l'effet photoélectrique. De Broglie et Brizard contestent cette interprétation et attribuent l'électrisation à l'éclatement de petites bulles à la surface du métal, bulles dont ils ont constaté l'existence, en regardant à la loupe la surface d'un morceau de sodium, exposé à l'air humide.

165. *Ionisation par les métaux, les huiles siccatives, l'eau oxygénée, etc.* — La mise en liberté des électrons semble encore se produire au voisinage de certains corps tels que les métaux, les huiles siccatives, etc., sans que l'on soit encore bien fixé sur la nature même du processus de ce phénomène.

Néanmoins on peut rapprocher les deux ordres de faits suivants : D'une part, Wilson a montré que certains métaux émettent des noyaux de condensation analogues aux ions gazeux, et que la nature

du métal domine le phénomène. L'amalgame de zinc, le zinc, le plomb, le magnésium, l'aluminium, etc., donnent des résultats certains. On n'obtient rien au contraire avec le cuivre, l'étain.

D'autre part, on sait presque, depuis l'invention de la photographie, que la plaque sensible est impressionnée par la proximité de certains métaux ou de certains composés chimiques (vernis, huiles siccatives, etc.). Cette question a donné naissance à un grand nombre de travaux, parmi lesquels il faut citer ceux de Moser, Niepce, Foucault, Pellat, Blaas et Czermak, Graetz, d'Arcy, Van Aubel, Dony-Henault, Piltchikoff, Colson, Lengyel, Russel, El. Légrady, Schmidt, Andersen, etc.

Tous ces auteurs sont d'accord en ce qui concerne la réalité des faits observés, mais diffèrent essentiellement d'opinion lorsqu'il s'agit de l'interprétation du phénomène.

Les uns attribuent l'impression de la plaque à un rayonnement particulier (rayons de Moser), d'autres à une action chimique des vapeurs, de l'hydrogène ionisé, de l'eau oxygénée ou de l'ozone.

Il semble bien certains que ces derniers corps jouent un rôle dans la production du phénomène; mais si l'on examine la manière dont se comportent les différents métaux, on voit qu'ils se classent exactement dans le même ordre que celui qui a été déterminé par Wilson dans les expériences citées plus haut. Mg, Cd, Zn, Ni, Pb, Co, se montrent actifs, Cu au contraire n'exerce aucune action.

On ne peut donc refuser une certaine vraisemblance à une hypothèse qui réunirait les deux phénomènes en leur attribuant une origine commune, laquelle ne serait autre que la libération d'électrons à la surface de ces corps. Si l'on admet par exemple que des électrons sortent du métal et y sont ensuite ramenés en parcourant une trajectoire dans le milieu extérieur, ces électrons peuvent, pendant leur parcours, ioniser le gaz et y produire des centres de condensation, ou encore y provoquer des réactions chimiques parmi lesquelles il faut citer en premier lieu la production d'ozone et d'eau oxygénée. Ce serait là comme une transition entre la libération d'électrons par les diverses sources d'énergie et les phénomènes de radioactivité que nous avons étudiés plus haut.

IONISATION PAR ACTION THERMIQUE

166. *Émission d'électrons par les solides incandescents.* — La conductibilité de l'air au voisinage d'une masse métallique incandescente est loin d'être une chose nouvelle. Au cours du XVIII^e siècle,

Du Fay, Du Tour, Watson, Priestley, Cavallo avaient déjà signalé ce phénomène. E. Becquerel en donna en 1853 une bonne description, qui fut complétée par les recherches de Blondlot, Guthrie, Elster et Geitel, Mac Clelland, Richardson.

Un pas important vers la cause réelle de cette conductibilité fut fait par Edison qui, dans une courte note, montra qu'un fil de charbon porté à l'incandescence dans le vide émet de l'électricité négative; cette émission, connue sous le nom d'effet Edison, fut étudiée par Preece, Fleming, Elster et Geitel et surtout Richardson.

Cet auteur, expérimentant avec le platine, le charbon, le sodium, sous une pression de $\frac{1}{600}$ de millimètre de mercure, démontra que les corps chauffés laissent échapper une certaine quantité d'électrons négatifs, dont il a pu déterminer le nombre par centimètre carré.

Voici l'explication qu'il donne de cette évaporation électrique qu'il ne faut pas confondre avec celle que nous avons étudiée à propos des rayons cathodiques (paragr. 16). Dans la théorie électronique des métaux, ces corps semblent contenir une grande quantité d'électrons libres, animés d'une certaine vitesse. Suivant la loi d'irrégularité de Maxwell, certains de ces électrons peuvent avoir une vitesse suffisante pour franchir la surface métallique; mais à la température ordinaire, ils y sont aussitôt ramenés. Si l'on élève la température du métal, on augmente la vitesse moyenne des corpuscules et certains d'entre eux peuvent alors s'échapper. Leur nombre augmente rapidement avec l'élévation thermique, ainsi que l'indique la théorie et l'expérimentation. Les résultats sont tels, d'après Richardson, que, dans le cas d'une lampe à incandescence portée à la température la plus élevée qu'elle puisse supporter, la conductibilité de l'espace qui entoure le filament est comparable à celle de ce dernier.

La température à laquelle il faut porter ces corps pour permettre la sortie des électrons, est très variable suivant leur nature. Les métaux alcalins et alcalino-terreux doivent être placés au premier rang. Strutt a montré que le phénomène peut être facilement observé pour l'argent aux environs de 200°. Richardson a expérimenté sur le platine et le carbone entre 1 000° et 1 600°.

Les métaux ne sont pas les seuls corps susceptibles de donner lieu à une émission d'électrons. Wehnelt a montré en effet que les recherches et les calculs de Richardson peuvent également s'appliquer à la chaux; cette propriété a été utilisée pour la construction de cathodes à la chaux, la conductibilité étant rendue plus

grande par suite de la grande quantité d'électrons, émise par ces cathodes. Jentsch a étudié d'autres oxydes et a vu que la baryte, la strontiane, la chaux, donnent lieu à une émission beaucoup plus abondante que les autres oxydes. La magnésie; l'alumine ne donnent naissance qu'à un faible rayonnement. Les oxydes des métaux magnétiques et spécialement ceux de nickel et de cobalt présentent le phénomène d'une manière plus accentuée que ceux des corps qui les avoisinent dans la série de Volta.

J.-J. Thomson, Beattie, Garrett et Willows ont étudié également l'émission d'électrons par les sels portés à haute température.

La libération d'électrons par les corps fortement chauffés a été le point de départ d'une hypothèse intéressante d'Arrhénius. Pour cet auteur, le soleil est une source inépuisable d'électrons qu'il irradie dans l'espace. Les taches solaires sont les points de la surface de l'astre où cette émission présente le maximum d'activité. Les torrents d'électrons ainsi déversés dans l'espace viennent jusqu'au contact de l'atmosphère terrestre et sont l'origine des aurores boréales (v. conformément Birkeland) et des orages magnétiques.

Rapport $\frac{e}{m}$ des corpuscules négatifs émis par les corps incandescents. — Pour fixer la nature des corpuscules négatifs émis par les corps incandescents, Owen, opérant sur un filament de lampe Nernst, Wehnelt, expérimentant sur la chaux incandescente, ont trouvé que le rapport $\frac{e}{m}$ est voisin de 10^7 . Il semble donc bien établi qu'il s'agit là d'électrons libres.

Un certain nombre de mesures intéressantes ont été faites par Jentsch sur le travail effectué par un électron qui traverse la surface et échappe au système dont il faisait partie. Ce travail Φ oscille entre 6,89, et $3,03 \times 10^{-12}$ ergs. La différence de potentiel $\delta\phi$, qui s'établit entre l'oxyde et le vide, lorsque l'état est stationnaire, est comprise entre 4,28 et 1,94 volts. Ces valeurs de Φ et de $\delta\phi$ diminuent en général lorsque l'on descend la série de Volta, sauf en ce qui concerne les métaux magnétiques pour lesquels elles atteignent le maximum.

Nous verrons, à propos de la catalyse, l'importance que l'on peut attribuer au point de vue chimique à cette émission d'électrons par les corps chauds.

167. *Ionisation dans les gaz des flammes.* — L'émission d'électrons par les particules solides est le plus souvent, semble-t-il, la cause efficiente de la conductibilité de l'électricité par les flammes.

Ce phénomène est connu depuis longtemps. Les premières recherches sur ce sujet remontent au commencement du XIX^e siècle avec les travaux d'Erman et de Pouillet. Hankel, Hittorf, Braun, Herwig étudièrent également la question. Neyreneuf et Holtz montrèrent que les diverses parties d'une flamme sont électrisées différemment et peuvent être déviées dans des sens opposés sous l'action d'un champ électrique; mais il faut dater du mémoire de Giese la conception moderne des facteurs de cette conductibilité.

Jusqu'à ses recherches, on avait attribué ce phénomène à l'existence de certaines réactions chimiques produisant une conductibilité électrolytique. Giese démontra deux points principaux. 1^o En premier lieu, l'air est également rendu conducteur par un fil incandescent, ce qui réduit à néant l'hypothèse d'une réaction chimique. 2^o Si l'on refroidit brusquement l'air ou le gaz, on constate que ce dernier reste conducteur à une température à laquelle il est généralement isolant. Giese conclut à l'existence d'ions produits sous l'influence de l'élévation de température, et cette hypothèse fut vérifiée par Mac Clelland, qui démontra la production possible d'un courant de saturation dans les gaz chauds, extraits des flammes. L'étude de la mobilité de ces ions établit qu'ils sont constitués par des centres électrisés, entourés de molécules neutres, et formant ainsi des agrégats volumineux et peu mobiles, ainsi qu'il est habituel dans l'ionisation des gaz sous une action peu intense (de Broglie).

Cette mobilité des ions peut être considérablement augmentée si, au lieu d'opérer sur une flamme ordinaire, on charge cette dernière de la vapeur d'un sel alcalin, comme l'ont fait Arrhénius, Wilson, Marx, Moreau, Tufts, Stark. Cette adjonction se fait habituellement par pulvérisation d'une solution saline de concentration connue (procédé Gouy). L'accroissement de conductibilité qui en résulte ne s'observe, ni avec la vapeur d'eau, ni avec les solutions acides, ni avec les autres sels, y compris les sels ammoniacaux. Pour une concentration donnée, la conductibilité varie selon le métal, suivant l'ordre décroissant qui suit : césium, rubidium, potassium, lithium, thallium. Pour un même métal, le courant limite croît sensiblement comme la racine carrée de la concentration du sel dans la flamme (loi d'Arrhénius).

La mobilité des ions négatifs dans la flamme peut être, d'après Moreau, 16 fois plus considérable que celle des ions positifs et représenter 1 200 fois la mobilité habituelle des gros ions gazeux. D'autre part, il se produit des phénomènes de conductibilité unipolaire; car le courant qui passe entre une lame et une pointe, est beaucoup plus considérable, lorsque la lame forme le pôle négatif que lors-

qu'elle constitue le pôle positif. Il se produit donc un véritable rayonnement d'électrons qui, mélangés à des petits ions, donnent un rapport $\frac{e}{m}$ intermédiaire entre celui de l'ion hydrogène et celui des électrons libres. Les deux phénomènes de l'émission d'électrons par les corps incandescents et de l'ionisation des gaz dans les flammes semblent donc le plus souvent connexes.

168. *Émission d'électricité positive par les corps chauds.* — Il est intéressant de rapprocher des faits précédents l'émission de charges positives par les métaux sous l'influence de la chaleur.

Ce phénomène a d'abord été observé sur le platine par Elster et Geitel, Berliner, Nahrwold, Steward, qui l'attribuèrent à une désintégration du métal. Il fut ensuite étudié par Strutt, J.-J. Thomson, Owen, Wilson, Richardson, etc.

De ces recherches, il résulte qu'un certain nombre de corps inorganiques, métaux, oxydes (Owen) et sels (J.-J. Thomson, Richardson, Garrett), laissent échapper des charges positives à des températures relativement peu élevées, puisque pour le cuivre et l'argent, l'émission est déjà sensible à 200°.

La question a été reprise récemment par Rebol, seul ou en collaboration avec G. de Bollemont. Reproduisant une expérience déjà ancienne de Blondlot, Rebol a montré que le chauffage de certains métaux a pour résultat la projection par leur surface, d'atomes ou du moins de particules très fines, qui peuvent être recueillis sur une lame de platine, d'or, d'aluminium ou même de porcelaine, placée parallèlement et à une petite distance de la lame chauffée. Une série de clichés très nets montre l'intensité du phénomène. Ce transport de matière est corrélatif du transport d'électricité, ainsi que l'a établi expérimentalement Rebol. Le cuivre et l'argent sont les métaux qui donnent les effets les plus marqués : mais on peut obtenir des projections semblables avec d'autres métaux. Le phénomène se manifeste dans le vide; toutefois il est plus intense dans l'air et plus encore dans une atmosphère d'oxygène.

D'après Rebol, les gaz occlus à la surface du métal sont le point de départ de l'émission, en déterminant par une brusque sortie, une sorte d'explosion s'accompagnant d'une projection de matière. On voit, en effet, au microscope qu'après l'émission des charges positives, la surface métallique est légèrement dépolie, comme si elle avait été le siège d'un rochage très superficiel.

Nous verrons à propos de la structure électronique des métaux, les conclusions que l'on peut tirer de ces expériences. En tout cas,

l'action de la chaleur sur les métaux est bien d'accord avec les théories électriques que nous avons émises, puisque l'électricité négative peut être dégagée à l'état libre sous forme d'électrons, tandis que l'électricité positive est toujours convoyée par des supports matériels de grandeur atomique.

Le phénomène n'est pas durable; principalement lorsque la température est très élevée, il atteint un maximum au bout de peu de temps, puis décroît rapidement pour être remplacé par une émission d'électrons négatifs dans les conditions que nous venons d'étudier. Si on laisse refroidir le corps dans une atmosphère gazeuse, il redevient rapidement susceptible de donner naissance à de nouvelles charges positives, dont la production semble singulièrement favorisée par la présence de l'oxygène.

La nature chimique de ces véhicules d'électricité positive a fait l'objet de recherches contradictoires de Richardson, de Wilson, de Horton.

Richardson, seul ou en collaboration avec Hulbirt, a déterminé le rapport $\frac{e}{m}$ de ces corpuscules, émanés d'un grand nombre de métaux, et a obtenu un chiffre correspondant à un atome, ayant pour poids atomique 23 à 26. Il en déduisit que l'électricité positive est transportée par des atomes de sodium (poids atomique = 23), existant à l'état d'impuretés dans les métaux étudiés. Cette conclusion était corroborée par une étude des charges positives, émises par les sels alcalins chauffés, qui montrait un rapport $\frac{e}{m}$, correspondant à peu près exactement au poids atomique du métal expérimenté.

Pour Wilson, au contraire, les charges positives sont dues au dégagement des gaz occlus dans le métal. C'est à la confirmation de cette proposition, qu'aboutirent les recherches spectroscopiques d'Horton sur les véhicules d'électricité positive, émis par le phosphate d'aluminium chauffé. Bien que ses expériences ne présentent pas une rigueur qui les rende indiscutables, Horton conclut que l'électricité positive est, dans ce cas, convoyée par des molécules d'oxyde de carbone. Le poids moléculaire de ce corps étant 28, cette opinion est conciliable avec les résultats expérimentaux de Richardson. Néanmoins, dans un travail récent, cet auteur, se basant sur des recherches personnelles et des expériences de M. Davidson, insiste à nouveau sur la nature métallique de cette émission.

BIBLIOGRAPHIE

- TOWNSEND. *Philos. Magaz.*, 1898, t. 45, p. 125; 1901, série VI, t. 1, p. 108; 1912, t. 23, p. 856.
- TOWNSEND et KIRBY. *Philos. Magaz.*, 1901, série VI, t. 1, p. 630.
- DURAK. *Philos. Magaz.*, 1902, série VI, t. 4, p. 29; t. 5, p. 550.
- J.-J. THOMSON. *Passage de l'électricité à travers les gaz*, Paris, Gauthier-Villars, 1912. — *Philos. Mag.*, 1894, série V, t. 37, p. 341.
- GLASSON. *Phil. Magaz.*, 1911, t. 22, p. 647.
- CAMPBELL. *Phil. Mag.*, 1912, t. 23, p. 400.
- BISHOP. *Phys. Rev.*, 1911, t. 33, p. 325.
- SOELIGER. *Phys. Zeitsch.*, 1911, t. 12, p. 839.
- LORD KELVIN. *Proced. Roy. Soc.*, 1894, t. 57, p. 335.
- LÉNARD. *Wied. Ann.*, 1892, t. 46, p. 584.
- KOSTERS. *Wied. Ann.*, 1899, t. 19, p. 12.
- KÄHLER. *Ann. d. Physik.*, 1903, t. 12, p. 1119.
- ASELMANN. *Ann. d. Physik.*, 1906, t. 19, p. 960.
- L. BLOCH. *C. R. Acad. sciences*, 1907, 1909, 1910. — *Radium*, 1907, t. 4, p. 281; 1910, t. 7, p. 354.
- DE BROGLIE. *Radium*, 1907, t. 4, p. 285.
- DE BROGLIE et BRIZARD. *C. R. Ac. sciences*, 1909-1910. — *Radium*, 1910, t. 7, p. 354.
- LAVOISIER et LAPLACE, 1782, cités par de Broglie et Brizard.
- BERZÉLIUS, cités par de Broglie et Brizard.
- ENRIGHT. *Phil. Magaz.*, 1890, t. 29, p. 56.
- MATTEUCCI. *Encyclopædia Britannica*, 1855, t. 8, p. 622.
- NACCARI. *Atti d. Scienze de Torino*, 1890, t. 25, p. 252.
- ELSTER et GEITEL. *Wied. Ann.*, 1890, t. 39, p. 320.
- S. BIDWELL. *Wied. Ann.*, 1893, p. 49, p. 212.
- BARUS. *Experiments with ionised air*, Washington, 1901.
- SCHMIDT. *Ann. d. Physik.*, 1903, t. 10, p. 704.
- HARMS. *Phys. Zeit.*, 1902, t. 4, p. 111.
- E. BLOCH. *Ann. chim. et Phys.*, 1905, série VIII, t. 4, p. 25.
- BEATTY. *Phil. Mag.*, 1901.
- GARRETT et WILLOWS. *Phil. Mag.*, 1904.
- GARRETT. *Phil. Magaz.*, 1910, t. 20, p. 753. — *Chem. News.*, 1910, t. 101, p. 299.
- REBOUL. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 758. — *Radium*, 1910, t. 8, p. 406.
- GOECKEL.
- HABER et JUST. *Ann. d. Physik.*, 1909, t. 30, p. 411.
- WILSON. *Phil. Trans.*, 1899, t. 182, p. 403.
- MOSER, cité par Elis. Legrady. *Zeits. f. Wiss. Phot.*, 1908, t. 4, p. 60.
- NIEPCE. — — —
- FOUCAULT, — — —
- PELLAT, — — —
- BLAAS et CZERMAK. *Phys. Zeitsch.*, 1904, t. 5, 363.
- GRAETZ. *Ber. d. phys. Ges.*, 1905, t. 3, p. 78. — *Phys. Zeits.*, 1903, t. 4, p. 160.
- D'ARCY. *Phil. Mag.*, série VI, 1901, t. 3, p. 42.
- VAN AUBEL. *C. R. Acad. sciences*, 136, p. 929.
- DONY HENAUT. *Phys. Zeitsch.*, 1903, t. 4, p. 416. — *Bull. Acad. Belgique*, t. 17, p. 79.
- PILTSCHIKOFF. *Phys. Zeitschrift*, 1906, t. 7, p. 69.
- COLSON. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 123, p. 49.
- RUSSEL. *Proced. Roy. Soc.*, 1897, t. 61, p. 424; 1898, t. 63, p. 102.
- EL. LEGRADY. *Zeits. f. Wiss. Phot.*, 1908, t. 4, p. 60.
- SCHMIDT. *Prometheus*, 1909, n° 1007.
- ANDERSEN. *Phys. Zeitsch.*, 1909, t. 10, n° 2.
- DU FAY. *Mém. Acad.*, 1733.
- DU TOUR. *Mém. de mathémat. et de Physique*, 1755, t. 11, p. 246.
- WATSON. *Philos. Trans. abridged*, t. 10, p. 296.
- PRIESTLEY. *Histoire de l'électricité*, p. 579.
- CAVALLO. *Traité d'électricité*, vol. I, p. 324.
- E. BECQUEREL. *Ann. chimie et de physique*, 1853, série III, t. 39, p. 355.
- BLONDLOT. *Compt. Rend. Acad. sciences*, 1881, t. 92, p. 870; 1887, t. 104, p. 253.

- GUTHRIE. *Philos. Magaz.*, 1873, série IV, t. 46, p. 257.
- ELSTER et GEITEL. *Wied. Ann., Passim*, 1882, 1892.
- MAC CLELLAND. *Proced. Camb. Phil. Soc.*, 1900, t. 10, p. 241. — *Philos. Magaz.*, 1898, t. 46, p. 29.
- RICHARDSON. *Proced. Camb. Phil. society*, 1902, t. 11, p. 286. — *Phil. trans.*, 1903, t. 201, p. 516. — *Philos. Magaz.*, 1910, t. 20, p. 981. — *Physic. Rev.*, 1910, t. 31, p. 608.
- ÉDISON. *Engineering*, 1884, p. 553, trad. dans Ions, *Électrons, corpuscules*, t. 1, p. 183, Paris, Gauthier-Villars, 1905.
- PREECE. *Proced. Roy. Soc.*, 1885, t. 38, p. 219.
- FLEMING. *Proced. Roy. Soc.*, 1890, t. 47, 118. — *Philos. Mag.*, 1896, t. 42, p. 52. — *Philos. Magaz.*, 1905, t. 9, p. 407.
- WENHOLT. *Ann. d. Phys.*, 1904, t. 14, p. 425.
- JENTSCH. *Verh. d. deuts. phys. Gesell.*, 1908, t. 10, p. 398.
- J.-J. THOMSON. *Passage de l'électricité à travers les gaz*, Paris, Gauthier-Villars, 1912, chap. VIII et IX.
- BEATTIE. *Philos. Magaz.*, 1901.
- ARRHÉNIUS. *Physik. Zeitschrift*, 1901, t. 2, p. 81. — *Wied. Ann.*, 1891, t. 43, p. 18.
- BIRKELAND. *Congrès intern. Radiologie*, Bruxelles, 1910. — *Radium*, 1910, t. 7, p. 243.
- OWEN. *Philos. Magaz.*, 1903, série VI, t. 6, p. 306; 1904, série VI, t. 8, p. 230.
- ERMAN. *Gilbert. Annal.*, 1802, t. 11, p. 150; 1806, t. 22, p. 14.
- POUILLET. *Ann. de chimie et de physique*, 1827, t. 35, p. 40.
- HANKEL. *Poggend. Annal.*, 1850, t. 81, p. 213; 1859, t. 108, p. 146.
- HITTORF. *Poggend. Annal.*, 1869, t. 136, p. 107; 1874, p. 430. Jubelband.
- BRAUN. *Poggend. Annal.*, 1875, t. 154, p. 481.
- HERWIG. *Wied. Annal.*, 1877, t. 1, p. 516.
- NEYRENEUF. *Annales de chimie et de physique*, 1874, série V, t. 2, p. 473.
- HOLTZ. *Carl. Repert.*, 1881, t. 17, p. 269.
- GIESE. *Wied. Ann.*, 1882, t. 17, p. 1, 236, 519; 1889, t. 33, p. 403.
- DE BROGLIE. *Radium*, 1907, t. 4, p. 184, 259.
- WILSON. *Philos. trans. A*, 1899, t. 192, p. 499.
- MARK. *Ann. der Physik.*, 1900, t. 2, p. 768.
- MOREAU. *Ann. de chimie et de physique*, 1903, t. 30, p. 1; 1911, t. 24, p. 283. *Radium*, 1910, t. 7, p. 70; 1912, t. 9, p. 273.
- TUFTS. *Physik. Zeitsch.*, 1905, t. 5, p. 76.
- STARK. *Physik. Zeitschrift*, 1904, t. 5, p. 83.
- BERLINER. *Wied. Ann.*, 1888, t. 33, p. 289, t. 35, p. 701.
- NAHRWOLD. *Wied. Ann.*, 1887, t. 31, p. 443; 1888, t. 35, p. 107.
- STEWART. *Philos. Magaz.*, 1889, t. 48, p. 481.
- STRUTT. *Philos. Magaz.*, 1902, série VI, t. 4, p. 98.
- REBOUL. *Radium*, 1908, t. 5, p. 129.
- REBOUL et BOLLEMONT. *Radium*, 1911, t. 8, p. 406.
- RICHARDSON et HULBERT. *Philos. Magaz.*, 1910, t. 20, p. 545.
- HORTON. *Proced. Roy. Society*, 1910, t. 84, p. 432.
- RICHARDSON. *Phys. Rev.*, 1911, t. 33, p. 450.
- DAVIDSON. *Phys. Rev.* Juin, 1911.

CHAPITRE XIII

CONDITIONS DE LIBÉRATION DES ÉLECTRONS (*Suite*).

EFFET PHOTOÉLECTRIQUE. RAYONS X

EFFET PHOTOÉLECTRIQUE

169. *Historique.* — En 1887, au cours de ses célèbres recherches sur les oscillations électriques, Hertz dans un mémoire intitulé : *Sur une influence de la lumière ultraviolette sur la décharge électrique*, établit le fait suivant : Si l'on éclaire les boules d'un excitateur, soit à l'aide d'une autre étincelle, soit par toute autre source lumineuse, riche en rayons ultraviolets, la distance explosive augmente. Ce fut là le point de départ des recherches sur ce que l'on a appelé l'effet photoélectrique, c'est-à-dire le dégagement d'électricité par certains corps sous l'influence de la lumière.

Peu après la publication des recherches de Hertz, Hallwachs précisa les conditions du phénomène et observa les effets produits par l'éclairement à l'aide d'un arc électrique, sur un plateau métallique, relié à un électroscope. Il vit que, si le plateau possède une charge négative, l'action de la lumière produit immédiatement le rapprochement des feuilles d'or. Si, au contraire, la charge est positive, l'effet est presque nul.

Hoor, Righi et Stoletow confirmèrent ces résultats en variant les expériences. Se servant d'un électrode plein et d'un électrode grillagé, reliés aux pôles d'une pile de 100 éléments, ce dernier auteur constata que, dans l'air à la pression ordinaire, l'intensité du courant qui se produit au moment de l'éclairement croît moins vite que la différence de potentiel et tend vers une limite, c'est-à-dire vers un courant de saturation, analogue à celui dont nous avons signalé l'existence dans l'ionisation des gaz.

En obtenant une production plus abondante de rayons ultraviolets par l'usage d'arcs métalliques, Bichat, Righi, purent augmenter l'intensité de l'effet photoélectrique et en faire une étude détaillée. Branly montra que, si l'on emploie comme source lumineuse l'étincelle de décharge d'un condensateur, les corps chargés d'électricité positive se déchargent aussi, mais d'une manière beaucoup plus faible.

Mais l'électrisation préalable de la plaque métallique est-elle une nécessité? Righi établit qu'en se servant d'un appareil analogue à celui de Stoletow, dans lequel le grillage et la plaque sont construits avec des métaux différents, reliés simplement à un électromètre, on observe une déviation de l'aiguille, dès que l'on illumine la plaque à travers le grillage. Il constate ensuite que des corps, simplement éclairés à l'état neutre, perdent des charges négatives et s'électrisent positivement. Les recherches de Bichat, puis d'Elster et Geitel établirent définitivement ce fait très important.

En somme, l'émission électrique sous l'influence de la lumière, constatée d'abord sur des corps électrisés négativement, peut être observée sur des corps à l'état neutre et même sur des corps électrisés positivement.

170. *Substances sensibles à l'effet photoélectrique.* — Il est bien entendu que la nature du corps irradié joue le rôle principal dans la production de l'effet photoélectrique. En raison de l'intensité de l'action des rayons ultraviolets sur les métaux, ceux-ci ont été plus particulièrement étudiés. Ils ont été classés par Ramsay et Spencer suivant leur sensibilité photoélectrique qui peut être définie par la quantité d'électricité, dégagée du métal, lorsque son unité de surface est frappée par l'unité de quantité de lumière.

Laissant de côté les métaux alcalins, spécialement étudiés par Elster et Geitel, ces auteurs ont constaté que le magnésium, l'aluminium et le zinc sont les métaux de beaucoup les plus sensibles; que le cadmium, l'étain, le plomb, l'antimoine, le bismuth, l'or, le cobalt, le nickel, le cuivre et l'argent viennent ensuite dans l'ordre cité. Les autres métaux ne donnent naissance qu'à des déperditions très faibles, sauf quelques particularités intéressantes. Par exemple, le palladium se comporte d'une manière très différente, suivant qu'il est pur ou chargé d'oxygène ou d'hydrogène. La présence de ces gaz sextuple l'intensité de l'effet photoélectrique.

Le fer et, en général, les métaux qui prennent facilement la forme passive, donnent des déperditions très différentes, non seulement pour divers échantillons, mais pour le même échantillon dans plu-

sieurs expériences consécutives. Ramsay et Spencer attribuent ces anomalies à la faculté qu'aurait la lumière ultraviolette de faire passer ces métaux à l'état passif.

Les expériences de ces auteurs forment deux séries. Dans l'une, le métal est relié directement à un électroscope chargé négativement. Dans l'autre, l'électroscope est chargé positivement et séparé de la lame métallique qui lui fait face. Les chiffres des deux séries sont en général comparables, bien que la déperdition de l'électroscope soit en général plus rapide dans la première que dans la seconde, principalement lorsqu'il s'agit de métaux peu sensibles.

Le platine présente une particularité intéressante qui apparaît d'une manière moins marquée chez le palladium. La déperdition dans l'électroscope au contact est près de cinq fois plus considérable que celle de l'électroscope, séparé de la lame métallique.

171. *Métaux alcalins.* — Les métaux alcalins méritent une place à part dans cette énumération. Dès 1891, Elster et Geitel avaient montré que les sections récentes ou l'amalgame de ces métaux présentent la déperdition négative sous les influences les plus faibles, et que la lumière d'une bougie suffit à la produire. Ils ont classé les divers métaux de ce groupe suivant leur sensibilité et ont constaté qu'ils se rangent dans l'ordre suivant, qui est le même que celui de leurs propriétés électrochimiques et l'inverse de celui de leurs poids atomiques : rubidium, potassium, alliage de sodium et de potassium, sodium, lithium.

L'existence d'une charge électrique n'est nullement nécessaire, et l'émission d'électricité négative a lieu même sous l'action de la lumière visible. Cette émission est si facilement provoquée que certains auteurs, en tête desquels il faut citer J.-J. Thomson, ont admis que les métaux alcalins sont une source d'électricité négative même dans l'obscurité absolue. Ces conclusions ont été contestées par Müller qui attribue ce phénomène à un effet photoélectrique sous l'influence de la lumière infra-rouge. Dunoyer, qui a repris ces expériences, admet l'existence d'un rayonnement électrique qui est très faible dans l'obscurité et augmente dans des proportions énormes sous l'influence de la moindre radiation lumineuse. Henriot a obtenu les mêmes résultats et constaté que, dans l'obscurité et s'entourant de toutes les précautions possibles, on trouve que l'émission électrique est réduite à la limite de la sensibilité de l'électromètre.

En enfermant dans une enceinte fermée, remplie d'hélium ou d'argon, du potassium préalablement modifié par une exposition au

bombardement cathodique, Elster et Geitel ont construit des piles, dites cellules photoélectriques, d'une sensibilité extrême.

Nous aurons à revenir plus loin sur le rayonnement spontané; mais, quoi qu'il en soit, il ressort de ces expériences que les métaux alcalins, leurs alliages et leurs amalgames sont particulièrement sensibles à l'influence des rayons lumineux et même des radiations de grande longueur d'onde.

172. Susceptibilité photoélectrique des substances non métalliques. — Les métaux ne semblent pas être les seuls corps solides susceptibles de donner naissance à l'effet photoélectrique. Schmidt et Knoblauch ont donné une liste importante de substances photoélectriques. Certains sels, tels que les iodures, les bromures et les sulfures d'argent, l'oxyde de plomb, etc., ont donné à Wilson des résultats certains. La glace, principalement la glace sèche (Brillouin), la neige présentent d'une manière très marquée l'effet photoélectrique. Le bois, le carton, le noir de fumée ont donné à G. Lebon des résultats positifs. Il est possible que cette propriété puisse être généralisée conformément aux vues de cet auteur et nous verrons le rôle important, attribué à l'effet photoélectrique des poussières dans l'ionisation des gaz par la lumière ultraviolette et des impuretés de nature grasse dans la déperdition électrique à la surface des liquides. Butman a montré la coïncidence qui existe entre la susceptibilité photoélectrique de certains corps et leurs propriétés phosphorescentes.

173. Conditions inhérentes à l'état physique du corps. — Les conditions, susceptibles d'influer sur l'intensité de l'effet photoélectrique, ont été l'objet de recherches nombreuses. Ces conditions se réfèrent soit à l'état du corps soumis au rayonnement, soit à ce rayonnement lui-même.

A. Polissage. — En ce qui concerne la surface métallique émissive d'électricité Branly a insisté sur la nécessité d'un polissage soigneusement fait, et tous les auteurs ont insisté sur la manière dont ce polissage doit être exécuté. Nous devons signaler néanmoins que Wilson a constaté que l'effet photoélectrique persiste, même si la plaque métallique est recouverte d'une légère couche de gomme laque. Plus récemment Reboul a montré que l'effet photoélectrique est notablement accru par le dépôt, à la surface du métal, d'un sel sensible aux actions photochimiques.

B. Épaisseur. — L'épaisseur de la couche sur laquelle agit la lumière, est également susceptible d'influer sur l'intensité de la décharge. Wilson a vu croître avec l'épaisseur l'effet d'une couche

d'oxyde de plomb jusqu'à 0,4 μ . Dike a récemment établi toutefois que, pour les très minces dépôts d'une épaisseur inférieure à 10^{-8} cm., le potentiel peut monter à une valeur bien supérieure à celle des lames ordinaires.

Néanmoins, les électrons qui produisent la décharge électrique ne proviennent pas seulement de la région la plus superficielle du métal. Hallwachs avait déjà constaté qu'en exposant aux radiations une glace de quartz argenté, on observe l'existence d'une décharge sur la surface non métallisée.

Rubens et Erich Ladenburg ont repris ces expériences en se servant d'une mince feuille d'or. Ils ont observé également un effet sur la face opposée à l'éclairage. Cet effet était environ le centième de celui mesuré sur la face éclairée. Or les feuilles d'or employées ne laissaient passer que le millième de la lumière ultraviolette reçue. Les électrons qui sortent du métal sont donc arrachés de sa masse et non de sa seule surface.

C. État de division. — L'état de division du métal est également susceptible de jouer un rôle important. Elster et Geitel ont observé l'existence d'un effet photoélectrique très marqué dans les sels alcalins, colorés par une exposition prolongée aux rayons cathodiques. Suivant ces auteurs, il se produit une ionisation du métal particulièrement favorable à la production de l'effet. Néanmoins, au voisinage du potentiel explosif, on observe, d'après Schweidler et Kreuzler, une augmentation rapide de l'effet photoélectrique. Il en est de même des hydrures alcalins, qui prennent des colorations intenses par une irradiation cathodique, et acquièrent ainsi une sensibilité photoélectrique qui leur faisait défaut auparavant.

Les mêmes auteurs ont noté également que les couches irisées, qui apparaissent parfois à la surface du métal brillant et sont probablement des solutions colloïdales du métal dans l'hydrure formé à la surface, présentent une sensibilité 4 ou 5 fois plus grande que celle du métal lui-même. Geitel attribue à la présence de faibles quantités de métaux alcalins ou alcalino-terreux libres, l'effet Hertz-Hallwachs, qu'il avait constaté avec Elster sur un certain nombre de roches naturelles, telles que la fluorine, le sel gemme bleu, la barytine, la célestine et même le granit fraîchement pulvérisé.

D. Gaz occlus. — Une question des plus importantes pour l'interprétation de l'effet photoélectrique, a été soulevée par Wulf. Il s'agit de savoir si les électrons négatifs qui constituent la décharge photoélectrique proviennent du métal lui-même ou des gaz occlus dans ce métal. D'une manière générale, ainsi que nous l'avons signalé plus

haut à propos du palladium, les gaz occlus augmentent considérablement la sensibilité du phénomène. Wulf a montré qu'il en est de même en ce qui concerne le platine.

Chrisler a soumis une quinzaine de métaux à l'expérience et est arrivé à des conclusions qui dépassent peut-être la portée de ses expériences. D'après cet auteur en effet, un métal, complètement débarrassé d'hydrogène, ne donnerait probablement lieu à aucun courant photoélectrique. Ce que nous avons dit plus haut des hydrures alcalins, vient contredire ce que ces assertions ont de trop absolu. Il n'en reste pas moins acquis que les gaz occlus et surtout l'hydrogène, augmentent, dans de grandes proportions, la sensibilité photoélectrique de certains métaux.

E. Température. — Hoor, Stoletow, Righi, Zeleny, étaient arrivés à des résultats contradictoires en ce qui concerne l'influence de la température; mais il résulte des recherches d'Elster et Geitel, Ladenburg, Lienhop, Varley et Unwin, Millikan et Winchester, Dember, que la température de la plaque n'a aucune influence sur l'intensité de l'effet photoélectrique.

F. Charge électrique. — En ce qui concerne la charge électrique de la plaque, Stoletow, Buisson, ont constaté en première approximation, l'existence d'un rapport simple entre le champ électrique et la vitesse des électrons libérés. Lénard, au contraire, admet que l'émission est indépendante du champ, et que la diminution apparente, se produisant aux bas potentiels, est due à un retour, sur la plaque éclairée, des charges émises par elle.

174. Conditions inhérentes au rayonnement. — A. Longueur de l'onde lumineuse. — Parmi les facteurs qui dépendent de la source lumineuse, celui qui a donné lieu au plus grand nombre de recherches est la relation qui existe entre la longueur d'onde et l'intensité de l'effet photoélectrique.

Hertz et Hallwachs avaient signalé l'influence prépondérante des rayons violets et ultraviolets. Cette opinion sembla un moment mise en échec par les expériences d'Elster et Geitel qui, opérant sur les métaux alcalins, avaient trouvé un maximum d'action dans le spectre visible. Les recherches ultérieures ont montré que cette action est exceptionnelle et que, d'une manière générale, on peut dire que l'efficacité des radiations croît en raison directe de la fréquence des vibrations ou, ce qui revient au même, en raison inverse de la longueur d'onde.

Si l'on considère un des éléments de l'effet photoélectrique, soit la vitesse des électrons libérés, Ladenburg, Markau, Hull ont montré

que cette vitesse maximum, c'est-à-dire la racine carrée du potentiel, est directement proportionnelle à la fréquence des vibrations dans la radiation incidente. Pour une même longueur d'onde, les différentes vitesses maxima des électrons libérés varient dans de très faibles limites, comme si une longueur d'onde donnée ne provoquait pas l'issue d'électrons de toute vitesse, mais seulement celle d'électrons dont la vitesse est répartie autour d'une vitesse moyenne, caractéristique de la radiation considérée. Les petites différences de vitesse constatées sont dus à ce que tous les électrons libérés ne proviennent pas de la surface, mais d'une couche présentant une certaine épaisseur. Les électrons, provenant de la partie profonde, ont subi forcément un ralentissement en traversant les couches superficielles, et l'on peut admettre ainsi que la vitesse initiale de tous les électrons est sensiblement la même. Ce fait vient à l'appui de la théorie de la résonance que nous aurons à examiner plus loin.

Kung est arrivé à une formule un peu plus compliquée, d'après laquelle le carré de la vitesse maxima est également proportionnel au carré de la fréquence, mais avec l'intervention de 2 constantes.

$$V^2 = an^2 + b.$$

Restait à expliquer l'anomalie présentée par les métaux alcalins. Ces derniers se conforment à la loi de Ladenburg vis-à-vis de la lumière ultraviolette, et ne se comportent d'une manière exceptionnelle que vis-à-vis des rayons du spectre visible. Elster et Geitel avaient signalé cette action qui est spécialement marquée pour l'influence des rayons jaunes sur le rubidium.

D'après Pohl et Pringsheim, on observe un maximum sensible : pour le potassium à 4360 Å, pour l'alliage sodium-potassium à 3900 Å. À l'aide des cellules très sensibles d'Elster et Geitel, ces auteurs ont pu constater que l'effet photoélectrique sur le potassium s'étend assez loin dans l'infrarouge. Pour le sodium, Pohl et Pringsheim admettent un effet maximum des radiations aux environs de 3000 Å alors que Richtmyer localise ce maximum à 4600 Å. Un maximum aux environs de 2166 Å a été également observé par Wright pour l'aluminium.

Quoi qu'il en soit des chiffres exacts, une explication satisfaisante de ce phénomène semble avoir été donnée par Pohl et Pringsheim. D'après ces auteurs, les courbes obtenues représentent la superposition de deux effets : l'un normal, qui est conforme à la loi de Ladenburg; l'autre sélectif, qui ne s'applique qu'à un intervalle limité du spectre et représente un phénomène de résonance.

Cette manière d'interpréter le phénomène, jointe aux variations que nous allons maintenant étudier et qui proviennent de la direc-

tion du rayon, permet d'expliquer les contradictions des auteurs et l'existence de points d'inflexion dans la courbe, points signalés par Lenard et retrouvés par Klages. E. Bloch avait déjà relevé les difficultés d'une détermination rigoureuse de l'influence de la longueur d'onde sur les métaux, et signalé que l'effet varie suivant les raies pour un métal donné, et suivant les métaux pour une raie déterminée. Il ressort néanmoins, de l'ensemble de ces travaux, que l'effet photoélectrique est surtout marqué dans l'ultraviolet et augmente avec la fréquence, mais que néanmoins, pour les métaux très sensibles, donnant des raies bien marquées dans le spectre visible, il se produit des phénomènes de résonance qui expliquent l'existence de maxima anormaux. En somme, on peut dire que l'existence d'un effet photoélectrique implique l'absorption des rayons actifs, mais que l'inverse n'est pas vrai, c'est-à-dire qu'il peut y avoir absorption sans production de l'effet photoélectrique.

B. Intensité lumineuse. — Si la longueur d'onde agit principalement sur la vitesse des électrons dégagés, c'est-à-dire sur le potentiel électrique du courant, l'intensité lumineuse agit sur le nombre d'électrons libérés, c'est-à-dire sur la quantité d'électricité.

Là encore, les auteurs qui ont fait des mensurations ne sont pas complètement d'accord. En effet, tandis que Griffith admet une augmentation du rapport $\frac{E}{I}$ corrélatrice de l'accroissement de I , c'est-à-dire une augmentation du nombre d'électrons plus rapide que celle de l'intensité lumineuse, Richtmyer dans des expériences plus récentes, a constaté conformément aux assertions de Lénard, une proportionnalité absolue entre ces deux valeurs, non seulement pour les sources lumineuses faibles, mais encore pour des intensités très élevées de l'illumination.

C. Incidence des rayons. — L'angle d'incidence du faisceau lumineux joue un rôle important dans l'intensité de l'effet photoélectrique, et contribue à expliquer les différences existant entre les métaux alcalins et les autres métaux. Lorsque le faisceau tombe perpendiculairement à la surface métallique, tous les métaux montrent une augmentation de l'effet pour les courtes longueurs d'onde. Au contraire, si la lumière arrive obliquement, il résulte des recherches de Stuhlmann, Kleemann, Pohl et Pringsheim, que, sauf pour les métaux alcalins, on observe une diminution progressive de l'effet. Robinson a suivi cette diminution jusqu'à 75° et a émis l'opinion qu'elle continue jusqu'à la lumière rasante. Dans le cas des métaux alcalins, l'effet normal et l'effet anormal se dédoublent conformément à l'hypothèse précitée de Pohl et Pringsheim. L'effet

normal subit la même diminution que pour les autres métaux et l'effet anormal persiste, rendant de plus en plus absolu le maximum qui lui correspond.

D. Polarisation. — La même différence existe entre les deux classes de métaux si l'on étudie l'action de la lumière polarisée. D'après les recherches d'Elster et Geitel, Fleming, Kung, Pohl, il est acquis que, dans l'ultraviolet, le maximum d'effet est obtenu par les rayons polarisés dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence. Cette action qui s'exerce, non sur la vitesse, mais sur le nombre des électrons, est due, d'après Elster et Geitel, à la plus grande pénétration des rayons perpendiculaires, qui permet la libération des électrons dans une couche plus épaisse de métal. Il n'en serait plus de même dans la région visible, d'après Pohl, qui signale pour les radiations de grande longueur d'onde une efficacité plus grande des rayons polarisés parallèlement au plan d'incidence. Les métaux alcalins étant seuls sensibles aux radiations du spectre visible, cette propriété contribuerait à expliquer l'anomalie qu'ils présentent.

175. *Fatigue photoélectrique.* — Millikan, Millikan et Winchester, Millikan et Wright ont montré récemment que le potentiel positif pris par un métal augmente considérablement (de 10 à 30 fois) dans le vide pour de très longues durées d'exposition à une source très intense de lumière ultraviolette. Inversement, la déperdition électrique observée sur une lame de métal chargée négativement diminue sensiblement et d'une manière continue au contact de l'air; ce phénomène a été étudié par plusieurs observateurs sous le nom de fatigue photoélectrique.

Abstraction faite du rôle de la disparition du poli par corrosion, qui avait été complètement éliminé par les expériences de tous les observateurs, cette fatigue avait été attribuée par les premiers auteurs (Kreusler, Buisson, von Schweidler, Northdurft, Aigner) à l'influence prolongée de l'action lumineuse. Le phénomène était rapproché de l'hystérésis magnétique du fer. Cette opinion, corroborée par les expériences de Ladenburg et Lénard qui, contrairement à Hallwachs, avaient constaté l'apparition de la fatigue photoélectrique sur des plaques maintenues dans le vide, ne saurait plus être soutenue maintenant devant les nouvelles expériences d'Hallwachs, Bergwitz, Allen, Ulmann, etc., et spécialement de Millikan et de ses collaborateurs.

Rôle de l'atmosphère gazeuse. — La fatigue photoélectrique n'existe pas dans le vide et, si le métal est chargé d'électricité, elle apparaît aussi bien dans l'obscurité qu'à la lumière. Il faut donc

rechercher son origine dans l'atmosphère gazeuse qui entoure la plaque. Là encore les interprétations sont différentes. D'après des recherches de Lenard, reprises par M^{lle} Marie Ladzewicz, il se forme, au contact du métal et du gaz, une double couche de gaz électrisé qui s'oppose à la sortie des électrons (v. l'étude des phénomènes d'adsorption, chap. xxx).

Rôle de l'ozone. — D'après Hallwachs, Bergwitz, etc., cette cause, si elle existe, est de peu d'importance. Elle ne saurait, en effet, expliquer certains faits, tels par exemple que la différence de fatigue dans l'air libre ou dans un espace de petit volume, hermétiquement clos. Les auteurs en concluent que la cause efficiente est l'absorption d'une substance, existant en petite quantité dans l'air atmosphérique, et que cette substance doit être l'ozone. Des expériences directes sur l'air artificiellement ozonisé ont confirmé cette opinion. Néanmoins, si l'ozone joue habituellement le rôle prépondérant, ce rôle n'est peut-être pas exclusif. D'après Ulmann, l'humidité exerce une action très nette, et la fatigue apparaît également, mais à un beaucoup moindre degré, sur les plaques mises en contact avec d'autres gaz. Parmi ces derniers, l'hydrogène est celui qui, d'après cet auteur, exerce l'action minimum, et l'acide carbonique l'action maximum. On se trouve donc en présence de deux hypothèses : l'existence, au voisinage de la plaque émettrice, d'un corps, tel que l'ozone, absorbant les électrons, ou la création, en cette région, d'un champ antagoniste s'opposant à leur sortie. Il se peut, du reste, qu'en dernière analyse ces deux hypothèses se confondent.

Ces résultats sont d'accord avec ceux de Breisig, mais en contradiction avec ceux de Stoletow, Elster et Geitel, qui ont trouvé que pour l'intensité du champ employé par eux, l'intensité de l'émission dans l'acide carbonique est plus grande que dans l'air. D'après Breisig, elle est exceptionnellement considérable dans les vapeurs d'alcool et d'éther.

Dans les expériences récentes de Beauvais, l'air, l'oxygène et l'hydrogène se sont comportés d'une manière sensiblement analogue; mais l'humidité du gaz augmentait considérablement les phénomènes de fatigue.

176. *Nature de l'effet photoélectrique.* — Conformément à notre méthode de travail, nous avons énuméré jusqu'ici les faits se rapportant à l'effet photoélectrique, en ne faisant intervenir l'interprétation théorique du phénomène que dans la mesure nécessaire à la clarté de l'exposition.

Cette interprétation a été donnée d'une manière définitive par Lénard en 1900.

D'après lui l'effet photoélectrique se produit même dans le vide le plus avancé et l'on peut, dans ces conditions, admettre que la perte d'électricité a lieu sous forme de rayons cathodiques. Les particules émises sont en tout semblables aux rayons ordinaires des ampoules de Crookes, et se caractérisent par l'excitation de la fluorescence et de la phosphorescence de diverses substances (Lénard et Sam Saeland), leur déviation magnétique, etc.

Le rapport $\frac{e}{m}$ entre la charge électrique et la masse est le même que celui des autres rayons cathodiques. Il s'agit donc bien d'électrons, arrachés à la matière par l'action des rayons ultraviolets.

Si la surface métallique est chargée négativement, les électrons sont projetés hors du conducteur avec une vitesse très grande qui augmente encore par l'action du champ (Buisson). En appliquant la formule $\frac{mv^2}{2} = eV$, Hugues a obtenu un potentiel de 2 à 6 volts. En opérant dans le vide, on a pu obtenir une différence de potentiel encore plus élevée qui a atteint 25 volts dans les expériences de Millikan et 44 volts pour des dépôts très minces de platine dans celles de Dike.

Cette émission a lieu d'une manière absolument instantanée et cesse de même après la suppression de la lumière. Stoletow a montré que l'intervalle entre l'incidence du rayon lumineux et l'apparition de l'effet photoélectrique, ou entre l'éclipse de la lumière et la cessation de l'effet, est certainement inférieure à $\frac{1}{1000}$ de seconde.

L'effet photoélectrique s'accompagne donc de la désagrégation de l'atome ou de la molécule. Gustave Lebon, qui a fait de nombreuses expériences sur le sujet, attribue un rôle important à la lumière dans la destruction de la matière et a étendu à presque tous les corps les notions acquises sur l'effet photoélectrique des métaux.

177. *Rôle de la résonance.* — Peut-on aller plus loin et rechercher le mécanisme qui produit ce déclenchement, que Ramsay et Spencer ont comparé à une véritable explosion de l'atome sous l'influence de la radiation ultraviolette agissant comme un détonateur? C'est ici qu'intervient la notion de résonance que nous avons précédemment développée. Si nous considérons les vibrations lumineuses comme des ondes hertziennes d'une extrême fréquence et d'une très courte longueur, les résonateurs qui leur correspondent seront infiniment petits. L'on peut considérer les atomes ou les

molécules comme représentant des résonateurs d'accord avec certaines catégories d'ondes lumineuses et susceptibles par cela même de donner naissance à des phénomènes électriques sous forme de libération d'électrons, lorsqu'ils sont frappés par des rayons lumineux, de longueur d'onde déterminée. Si vraiment, comme cela semble démontré, les raies lumineuses des spectres correspondent à des périodes déterminées du mouvement des électrons, on comprend facilement que l'onde électromagnétique, de fréquence égale à celle qui est engendrée par ces mouvements intra ou interatomiques, soit susceptible de produire des phénomènes de résonance. Ceux-ci augmentent l'amplitude des déplacements électroniques jusqu'à ce que les corpuscules ne subissent plus l'attraction des centres positifs et s'échappent au dehors. Fleming a insisté sur l'identité probable de la fréquence entre les radiations émises par un corps et celles qui produisent sur lui l'effet photoélectrique maximum. La délicatesse de ces recherches n'a pas permis encore de vérifier ce point très important. En tout cas la probabilité de la prépondérance des phénomènes de résonance dans la genèse de l'effet photoélectrique a été admise par tous les auteurs (Ladenburg, Polh, Pohl et Pringsheim, Wright, etc.). Nous verrons plus loin que Berthelot et Gaudechon font également jouer un rôle important aux phénomènes de résonance dans la genèse des effets chimiques des radiations ultraviolettes.

178. *Effet photoélectrique sur les gaz. Ionisation des gaz par la lumière ultraviolette.* — Si, comme cela se produit d'ordinaire, les particules cathodiques à leur sortie du métal traversent un gaz, deux cas peuvent se produire. Quand la pression du gaz est forte et le champ électrique faible, les électrons deviennent des ions négatifs ordinaires et communiquent au gaz la conductibilité unipolaire qui permet de déceler l'existence de l'effet photoélectrique. Si, au contraire, la pression et le potentiel permettent aux corpuscules de maintenir pendant un temps plus ou moins long leur vitesse initiale, la conductibilité change de caractère et se rapproche de celle qui résulte de l'ionisation par chocs conformément aux observations de von Schweidler et de Townsend. Les particules provenant de l'effet photoélectrique sont donc susceptibles de provoquer l'ionisation gazeuse.

En est-il de même des rayons ultraviolets eux-mêmes? c'est-à-dire l'ionisation gazeuse que l'on peut constater au voisinage d'une source de rayons ultraviolets, est-elle un effet direct des vibrations lumineuses sur la molécule gazeuse ou le résultat indirect de l'effet

photoélectrique sur les corps solides en suspension dans l'air ambiant ?

Cette question présente un grand intérêt météorologique, et a été étudiée au point de vue de la formation des brouillards par Wilson et Vincent.

L'ionisation des gaz par la lumière, connue sous le nom d'effet Lénard, a été décrite par cet auteur en 1901. Si l'on fait usage d'une source abondante de radiation de très courte longueur comme l'étincelle électrique, on peut observer une conductibilité de l'air ambiant qui peut s'étendre jusqu'à 0 m. 50 de la source. Il se produit en même temps de l'ozone et des centres puissants de condensation de l'eau (Wilson, Vincent). Les ions négatifs ont une mobilité assez forte, tandis que les ions positifs ont une mobilité très faible, comme celle des gros ions du phosphore ou des flammes.

179. *Rôle des poussières.* — Lénard avait envisagé la possibilité d'une action photoélectrique sur les particules en suspension dans l'air; les électrons émis constitueraient le noyau des ions négatifs, et le reste de la particule prendrait une charge positive et se transformerait en ion de faible mobilité. L'ionisation gazeuse ne serait ainsi qu'un cas particulier de l'effet Hertz.

Mais, se basant sur les résultats identiques obtenus avec l'air filtré ou non filtré, Lénard repoussa ensuite cette opinion et admit une action directe sur les gaz, des seules ondes de très courte longueur (1 400 à 1 800 Å), ce qui expliquerait les résultats négatifs de Rutherford et de Henry.

Les raisons qui ont détourné Lénard de sa première explication du phénomène, ne semblèrent pas suffisantes à J.-J. Thomson qui, dans son livre sur la conductibilité des gaz, se rallia à l'hypothèse des poussières. Langevin reprit les expériences en se servant d'un arc à charbon et chercha à provoquer un effet Lénard artificiel à l'aide de poudre d'aluminium, répandue dans l'air. Les résultats obtenus l'amènèrent à conclure au rôle prépondérant des corpuscules en suspension.

Dans le but d'apporter à ces contradictions une solution définitive, E. Bloch entreprit une série d'expériences en se plaçant exactement dans les mêmes conditions que Lénard. Il reconnut que, dans un espace clos, dont les parois sont rendues réfractaires à l'effet photoélectrique, l'étincelle jaillissant entre deux électrodes d'aluminium, produit une ionisation des gaz qui diminue, puis s'annule rapidement. Si l'on fait alors pénétrer dans l'appareil, de l'air débarrassé de poussière, la conductibilité ne reparait pas; elle se manifeste au con-

traire dès que l'on insuffle dans la boîte de l'air non filtré. E. Bloch en conclut que l'effet de l'ultraviolet sur l'air, tel qu'il a été observé par Lénard, est dû, au moins pour la plus grande part, à la présence dans l'air de particules photoélectriques.

Cette conclusion de E. Bloch n'est vraie que si on l'applique à l'ultraviolet ordinaire. Si au contraire on opère à l'aide des rayons de très faible longueur d'onde, c'est-à-dire au voisinage de 1 000 Angström (rayons de Schumann, rayons de Lénard et Ramsauer), il résulte des expériences récentes de L. et E. Bloch qu'à côté d'un effet photoélectrique très intense, on peut déceler une réelle ionisation directe des gaz. Ainsi se trouvent expliquées les affirmations de Palmier, Hughes, Carnegieter, Lénard et Ramsauer sur l'action de l'ultraviolet complet sur les gaz débarrassés de poussières.

Certaines vapeurs, celles de sodium par exemple, sont également susceptibles d'ionisation directe.

180. *Effet photoélectrique sur les liquides.* — Les notions que nous venons d'acquérir relativement à l'effet photoélectrique sur les solides et les gaz, nous permettent d'aborder l'étude beaucoup plus difficile de l'action de la lumière ultraviolette sur les liquides purs ou les solutions.

Les travaux sont moins nombreux, mais non moins contradictoires. On peut néanmoins affirmer d'abord que la présence d'un liquide n'est pas un obstacle absolu à la mise en liberté des électrons des métaux. En dehors des expériences de Jaffé qui a montré l'existence d'un effet photoélectrique très réduit du zinc dans l'hexane, les intéressantes expériences de Svedberg semblent absolument démonstratives. Cet auteur a, en effet, réussi à produire des solutions colloïdales de différents métaux par l'action de la lumière ultraviolette sur des plaques plongées dans une mince couche de dissolvant. Les résultats ont été facilement obtenus dans l'eau avec le cuivre, l'étain, le plomb, l'argent. Pour ces derniers métaux, Svedberg a étendu ses recherches à un grand nombre de liquides dissolvants. Le platine, le cadmium, l'aluminium n'ont présenté qu'une pulvérisation minime. Bien qu'il s'agisse là d'un phénomène un peu différent de l'effet photoélectrique proprement dit, il est difficile de supposer une complète indépendance entre les deux actions.

L'étude de l'action des rayons ultraviolets sur les liquides peut se diviser en deux parties distinctes : l'étude de l'action sur la surface du liquide et l'étude de l'action sur sa masse.

181. *Effet photoélectrique sur l'eau. Rôle des impuretés.* — D'après Bichat et Blondlot, Buisson, Thomson, l'eau est réfractaire à l'effet photoélectrique, alors qu'au contraire la glace y est très sensible. E. Bloch, pour vérifier les expériences de ces auteurs, s'est servi d'un dispositif, lui permettant la constatation d'une déperdition d'électricité, plusieurs dizaines de milliers de fois inférieure à celle que donne une lame de zinc fraîchement polie. Il constata que toutes les eaux ou toutes les solutions qu'il expérimentait, lui donnaient des résultats nets; mais les chiffres obtenus étaient tout à fait irréguliers et semblaient complètement indépendants de la nature même du liquide. Il se demanda donc si, de même qu'il l'avait démontré pour les gaz, l'effet électrique à la surface des liquides n'était pas dû à l'influence de quelque impureté. En puisant l'eau destinée à l'expérience dans la masse même du liquide et en prenant des précautions très grandes pour débarrasser de toute impureté le récipient destiné à la contenir, il put obtenir de l'eau ne présentant aucune réaction photoélectrique appréciable. Mais l'existence de la moindre impureté superficielle la rend de nouveau active. La projection à la surface de poussière d'aluminium donne, bien entendu, un effet notable; mais le simple contact avec le doigt, avec un morceau de papier filtre, avec un cristal, suffit à en éveiller la sensibilité qui devient très forte au contact de traces de suif, d'huile de ricin ou de toute autre matière grasse. La paraffine ne produit aucun effet. Une trace de benzine suffit à éliminer toute sensibilité. Si l'on agite le liquide, l'eau puisée au centre de la masse est active; mais cette sensibilité disparaît au bout de quelques minutes et se concentre de nouveau à la surface. De ces très intéressantes expériences, Bloch conclut à l'existence habituelle d'un effet photoélectrique notable à la surface de l'eau et des solutions salines, effet dû à la présence d'une impureté superficielle appartenant probablement au groupe des matières grasses. Cet effet serait susceptible de jouer un rôle important dans la genèse de l'électricité atmosphérique.

182. *Effet photoélectrique sur les solutions.* — Lorsqu'il ne s'agit plus de liquides purs, il est nécessaire d'établir une distinction entre les liquides homogènes et les liquides hétérogènes.

Dans les solutions proprement dites, il résulte du travail précédent de E. Bloch, que l'effet de surface semble lié à la présence, non pas de la substance dissoute, mais bien des impuretés qui se trouvent à la surface des cristaux. Toutefois en ce qui concerne l'effet dans la masse intérieure du liquide, on en est forcément réduit aux hypothèses. L'électro-neutralité des solutions n'est en effet que la

somme algébrique nulle d'effets opposés se neutralisant, mais ne préjuge en rien des phénomènes internes qui peuvent se passer dans le liquide et dont la constatation directe et isolée ne semble pas possible.

Les phénomènes chimiques, provoqués par les rayons ultraviolets, résultent-ils de l'action directe de ces rayons, ou sont-ils produits par les rayons cathodiques, engendrés par l'effet photoélectrique? Telle est la question importante qui n'a jamais été, croyons-nous, soulevée ni discutée. Rien n'empêche, en effet, de supposer qu'il en soit des solutions comme des gaz, et que les phénomènes chimiques observés sont les résultats de la dissociation corpusculaire de substances photoélectriques, présente dans le liquide. Il sera donc intéressant de rechercher la genèse même des effets photo-chimiques, ainsi que nous le ferons à propos de la lumière ultraviolette.

183. Ionisation photoélectrique des liquides hétérogènes. — Les phénomènes photoélectriques atteignent leur maximum de complexité dans les milieux hétérogènes, c'est-à-dire composés de plusieurs phases. Les liquides colloïdaux, que nous aurons à étudier plus loin, rentrent dans cette catégorie et présentent un intérêt tout spécial; malheureusement l'étude du phénomène est rendue très difficile par l'absorption intense, produite sur les parties les plus réfringibles du spectre par de très faibles couches de liquide colloïdal.

Rohde a montré que la surface des solutions de couleurs d'aniline présente une sensibilité photoélectrique très grande. Cette sensibilité provient de la formation, à la surface du liquide, d'une pellicule pigmentaire, qui est le siège de l'émission d'électrons. Plogmeyer a étendu cette remarque aux autres liquides colloïdaux et a constaté le rôle important de cette pellicule. Leurs observations sont à rapprocher des expériences de Bloch, rapportées plus haut.

Les recherches de Nichols et Meritt, puis de Goldmann, ont porté sur les phénomènes qui se produisent dans la masse même du liquide. Les premiers auteurs avaient montré que les solutions alcooliques de matières colorantes fluorescentes diminuent de résistance sous l'influence de la lumière. Goldmann démontra que cette apparente diminution de résistance est due à l'existence d'une force électro-motrice, se produisant dans la couche liquide au voisinage des électrodes. Toute matière colorante, possédant une bande d'absorption intense, donne des résultats très nets sous l'influence des radiations de la longueur d'onde absorbée par le colorant. Ces quelques expériences montrent la possibilité de l'effet photoélec-

trique dans les liquides colloïdaux, et il y aurait intérêt à les reprendre en se servant de liquides physiologiques.

184. *Effet Becquerel.* — A côté de l'effet photoélectrique proprement dit, connu sous le nom d'effet Hertz-Hallwachs, il y a lieu d'étudier une autre influence de la lumière sur les conducteurs, que l'on connaît sous le nom d'effet Becquerel. Ce phénomène consiste essentiellement dans le changement de potentiel qui est produit par la lumière sur une lame métallique, plongée dans un liquide conducteur et reliée à une autre lame plongée dans le même liquide, mais placée dans l'obscurité. Ces expériences, reprises et vérifiées par Grove, ont été généralisées à certaines catégories de sels et ont conduit à la construction d'actinomètres électrochimiques.

Pochettino a recherché la connexité qui pouvait exister entre l'effet Hertz-Hallwachs et l'effet Becquerel, en étudiant comparativement leur intensité sur les mêmes composés métalliques. Il a vu que l'ordre dans lequel se rangent ces divers corps, diffère notablement pour l'un ou l'autre effet. Il conclut de ce défaut de parallélisme que l'effet photoélectrique est entièrement distinct de l'effet Becquerel, d'autant plus que les rayons actifs, dans l'effet Becquerel, semblent appartenir à une partie du spectre, moins réfrangible que les rayons ultraviolets dont nous avons vu l'influence prépondérante dans l'effet Hertz-Hallwachs. Zoltan est arrivé néanmoins à une conclusion opposée en comparant, au point de vue de l'effet photoélectrique, les diverses formes allotropiques du sélénium. En tout cas, les deux phénomènes sont dus à la mobilisation d'électrons sous l'influence de la lumière, et probablement sont liés à la résonance des ondes électromagnétiques.

Ces deux effets sont comparables à l'augmentation de la conductibilité, que l'on peut obtenir sous l'influence de la lumière. Scholl, puis Wilson, ont vu que certains sels, comme l'iode d'argent, présentent une augmentation considérable de conductibilité, lorsqu'on les soumet au rayonnement de la lumière violette. Dans ces recherches, Wilson a comparé ce phénomène à l'effet photoélectrique et a conclu à une certaine connexité entre les deux ordres de faits.

185. *Les variations de conductibilité du sélénium sous l'influence de la lumière.* — La modification la plus caractéristique de conductibilité d'un corps par la lumière, est certainement celle que subit le sélénium, ainsi que l'ont montré, dès 1873, Willoughby Smith et Sale. De nombreux auteurs ont étudié ce phénomène dont l'application a été faite par Dussaud à la transmission des images à

de grandes distances. Depuis l'avènement des théories électroniques, l'augmentation de conductibilité du sélénium a été attribuée (Pfund) au plus grand nombre d'électrons mobilisables par suite des phénomènes de résonance, qui les libèrent de leurs attaches probablement interatomiques. La différence des états allotropiques dont le mélange forme le sélénium sensible, ainsi que l'ont montrée Pochettino, Brown, Crum, est en faveur de cette origine interatomique et de notre conception du rôle des électrons dans les molécules.

Jaeger, puis Olie et Kruyt ont montré récemment que l'antimoine possède des propriétés semblables à celles du sélénium, mais encore plus marquées.

IONISATION PAR LES RAYONS X

De l'effet photoélectrique, on peut rapprocher l'action des rayons Röntgen et des rayons γ , qui sont, comme nous l'avons vu, des pulsations arythmiques de l'éther ou, d'une manière plus objective, des champs électromagnétiques pelliculaires, discontinus, se déplaçant avec la vitesse de la lumière.

Cette action s'exerce sur les gaz, sur les métaux et même sur les diélectriques.

186. *Ionisation des gaz.* — Les rayons X et les rayons γ ionisent les gaz, c'est-à-dire les rendent conducteurs de l'électricité suivant le mécanisme que nous avons étudié au chapitre XII.

Cette propriété, signalée par Benoist et Hurmuzescu, a été étudiée par Righi, puis par J.-J. Thomson et Rutherford.

Les rayons X exercent directement leur action sur les gaz de la même manière que les rayons de Lyman; il ne semble pas que les poussières jouent un rôle aussi important que dans l'effet photoélectrique des rayons ultraviolets ordinaires. J. Perrin a montré que le nombre des ions produits par les rayons X dans l'unité de temps et de volume, est proportionnel à la pression du gaz. D'autre part J. Perrin, Mac Clung, Gallorotti, ont établi que l'action ionisante est absolument indépendante de la température.

Les différents gaz se comportent très différemment suivant leur nature chimique. J. Perrin, Rutherford, J.-J. Thomson, Strutt, Mac Clung, Eve ont étudié spécialement cette question et sont arrivés à des résultats concordants. Les gaz les plus denses, présentant de forts indices de réfraction, sont les plus facilement ionisables. Voici

quelques chiffres qui permettent de fixer les idées, l'ionisation de l'air atmosphérique étant prise pour unité.

| | |
|-------------------------------|------------|
| Chlore | 18 |
| Acide chlorhydrique | 11 |
| Acide sulfhydrique | 6 |
| Acide sulfureux | 6 |
| Acide carbonique | 1,47 |
| Oxygène | 1,1 |
| Azote | 0,9 |
| Hydrogène | 0,33 à 0,5 |

Les vapeurs sont encore plus facilement ionisées. Avec des rayons mous, Strutt a obtenu pour l'iode de méthyle le chiffre de 72; pour le tétrachlorure de carbone, 45,3; pour le chloroforme, 31,9.

Le nombre d'ions produits, quelle que soit l'intensité de l'ionisation est toujours fort peu considérable par rapport au nombre des molécules présentes. Dans les cas les plus favorables, ce rapport est inférieur à $\frac{1}{10^{12}}$ (J.-J. Thomson). On admet que cette faible proportion relative des molécules brisées, provient de la nécessité d'une orientation spéciale de la molécule, par rapport au plan du champ très mince constituant les rayons X.

L'énergie nécessaire pour l'ionisation est fournie par les rayons X qui sont en effet partiellement absorbés par les substances qu'ils ionisent. Néanmoins Rutherford a montré qu'une partie seulement de l'énergie des rayons X absorbés est utilisée pour ce travail. Le reste, dans la proportion de $\frac{79}{80}$, est transformé en chaleur (J.-J. Thomson, Barkla).

187. *Emission de rayons secondaires par les substances métalliques.* — Lorsque les rayons X ou γ frappent des surfaces métalliques, ils provoquent dans l'édifice atomique ou moléculaire, des perturbations ayant pour résultat, d'une part le départ d'électrons négatifs, projetés avec une certaine vitesse, d'autre part l'émission de rayons X secondaires.

J. Perrin, Dorn, Sagnac, mirent hors de doute la déviation par un champ magnétique d'une partie du rayonnement secondaire, et, par cela même, la nature électronique de ce dernier. Dans une étude ultérieure, Curie et Sagnac établirent, par des expériences très rigoureuses, que les métaux lourds, principalement le platine et le plomb, puis l'étain et le zinc, frappés par les rayons X, émettent des rayons secondaires; dont une partie très absorbable transporte une charge négative et doit être ainsi identifiée avec les rayons cathodiques.

c'est-à-dire les électrons négatifs en mouvement. Cette émission de corpuscules électrisés peut être provoquée dans le vide de l'ampoule, ce qui rend facile à constater directement l'existence de leur charge négative.

Cette émission d'électrons, analogue à celle qui est liée à l'effet photoélectrique, cesse immédiatement avec la suppression de la cause; et, même après une longue exposition aux rayons Röntgen, J.-J. Thomson et Bumstead n'ont pu mettre en évidence aucune radioactivité résiduelle.

Ces résultats ont été complétés par les recherches de Seitz, qui a étudié la vitesse des électrons, libérés d'une lame de platine sous l'action de rayons X de dureté variable. Il a conclu de ces expériences qu'un certain nombre d'électrons possède la même vitesse que les rayons cathodiques, générateurs des rayons X utilisés, mais que la plus grande partie de ce rayonnement est composée de particules animées de vitesse beaucoup plus faible. La radiation est donc hétérogène.

Il ne semble pas en être de même du rayonnement corpusculaire provoqué, non plus par des rayons X primaires, mais par des rayons secondaires émis par certains métaux sous l'influence des rayons Röntgen. Sagnac avait signalé le pouvoir ionisant considérable de ces rayons X secondaires, connus sous le nom de rayons de Sagnac. Barkla et Sadler ont montré que certains éléments frappés par les rayons Röntgen, émettent, sous cette action, un faisceau de rayons X absolument homogènes. L'étude du rayonnement corpusculaire, provoqué par ce faisceau homogène, a été faite par Beatty et par Sadler. Celui-ci a établi que les électrons ainsi libérés constituent un rayonnement homogène, dont la vitesse dépend de la dureté des rayons incidents plutôt que de la nature du corps émetteur.

Kung a récemment utilisé ce phénomène pour la détermination de l'épaisseur de la pulsation électromagnétique correspondant aux rayons X.

188. *Action sur les diélectriques.* — La mobilisation des électrons sous l'action des rayons Röntgen et des rayons γ peut se manifester d'une manière différente, qui a été surtout étudiée par P. Curie, Jaffé, H. Becquerel. Ces expérimentateurs ont, en effet, montré que, sous l'influence des rayons X et des rayons γ , des diélectriques, solides comme la paraffine, ou liquides comme le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, deviennent conducteurs de l'électricité pendant toute la durée de leur exposition au rayonnement. Il se produit, dans leurs molécules, une perturbation, qui consiste

probablement en une mobilisation des électrons et les rapproche des gaz ionisés et, indirectement, des électrolytes.

Svivessy et Schäffer ont obtenu des résultats identiques avec l'huile de vaseline, exposée à la lumière ultraviolette. Ce phénomène se rapproche donc complètement de l'effet Becquerel, décrit plus haut (parag. 184).

189. *Ionisation sous l'influence du champ magnétique.* — De cette action des rayons X, peut être rapprochée l'ionisation par champ magnétique, signalée par Righi. Cet auteur en effet a constaté que le potentiel disruptif est moins élevé dans un tube à vide, si ce dernier est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il explique ce phénomène par la dissociation, sous l'action du champ magnétique, des atomes gazeux, occlus dans les parois ou se trouvant à leur contact immédiat.

BIBLIOGRAPHIE

- HERTZ. — *Annalen der Physik. und Chemie, Wied. Ann.* 1887, t. 31, p. 983, traduit dans *Ions, électrons, corpuscules*, 1^{er} fascicule, p. 261.
- HALLWACHS. *Wied. Ann. der Physik. und Chemie*, 1888, t. 33, p. 301 et t. 34, p. 73, etc.
- HOOR. *Repertorium der Physik.*, 1889, t. 25, p. 91.
- RIGHI. *C. R. Ac. sciences*, 1888, t. 106, p. 1349 et t. 107, p. 559.
- STOLETOW. *C. R. Ac. Sciences*, 1888, t. 106, p. 1149 et 1593; t. 107, p. 91 et 1889, t. 108, p. 1241. — *Physikalische revue*, 1892, t. 1. — *Journ. de Physique*, 1890, 11^e série, t. 9, p. 468.
- BICHAT. *C. R. Ac. sciences*, 1888, t. 107, p. 557. — *Journ. de Physique*, 1889, p. 248.
- BRANLY. *Journal de physique*, 1893, 111^e série, t. 2, p. 300.
- ELSTER et GEITEL. *Wied. Ann.*, 1889, t. 38, p. 40 et 497; 1890, t. 41, p. 161; 1891, t. 42, p. 564; 1892, t. 43, p. 225; 1893, t. 48, p. 625; 1894, t. 52, p. 433; 1895, t. 53, p. 684. — *Physik. Zeitschrift*, 1909, t. 10, p. 457; 1910, t. 11, p. 275 et 257; 1911, t. 12, p. 758 et 609.
- RAMSAY et SPENCER. *Philosoph. Mag.*, 1906, oct.
- J.-J. THOMSON. *Phil. Mag.*, 1906, VI^e série, t. 10, n^o 59.
- ERNST MÜLLER. *Ber. d. deutsch. phys. Ges.*, 1909, t. 3, p. 72.
- DUNOYER. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 150, 7 février.
- HENRIOT. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 831.
- SCHMIDT. *Wied. Ann.*, 1898, t. 64, p. 708.
- KNOBLAUCH. *Zeitsch. f. physik. Chemie*, 1899, t. 29, p. 527.
- BRILLOUIN. *Eclair. électrique*, 1897, t. 13, p. 577.
- G. LEBON. *L'Évolution de la matière*, Paris, 1906.
- BUTMAN. *Phys. Rev.*, 1912, t. 34, p. 158; *Ann. Journ. of Science*, 1902, t. 34, p. 133.
- W. WILSON. *Ann. der Physik.*, 1907, t. 23, p. 107.
- REBOUL. *Radium*, 1912, t. 9, p. 155.
- DIKE. *Phys. Rev.*, 1911, t. 32, p. 631.
- RUBENS et ERICH LADENBURG. *Verh. d. Deuts. Phys. Ges.*, 1907, t. 9, A, p. 749.
- ZELENY. *Physical Review*, 1901, t. 12, p. 321.
- LADENBURG. *Ann. der Physik.*, 1903, t. 12, p. 558. — *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, 1907, t. 7, p. 166.
- LIENHOP, cité par Dember.
- VARLEY et UNWIN. *Roy. Soc., Edimbourg*, 1907, 8 mars.
- MILLIKAN et WINCHESTER. *Phil. Magas.*, 1907, juillet, p. 188. *Phys. Rev.*, 1909, t. 29, p. 83.

- DEMBER. *Ann. der Phys.*, 1907, t. 23, p. 957. *Phys. Zeitschrift*, 1912, t. 13, p. 207.
- BUISSON. *C. R. Acad. sciences*, 1898, p. 224 in *Ions, électrons, corpuscules*, t. 1, p. 94.
- LÉNARD. *Wien. Ber.*, 1899, abt. 2, p. 164. — *Ann. der Physik und Chemie*, 1900, t. 2, p. 359. *Ann. der Physik.*, 1902, t. 8, p. 149.
- V. SCHWEIDLER. *Wien. Ber.*, 1899, t. 108, p. 273.
- KREUSLER. *Ann. der Phys.*, 1901, t. 6, p. 398.
- GEITEL. *Radium*, 1910, t. 7, p. 238.
- WULF. *Ann. der Phys.*, 1902, t. 9, p. 946.
- CHRISLER. *Phys. Rev.*, 1908, t. 27, p. 267.
- LADENBURG et MARKAU. *Phys. Zeitschrift*, 1908, t. 9, p. 821. — *Verh. d. deutsch. phys. Ges.*, 1908, t. 16, p. 562.
- HULL. *Phys. Zeitschrift*, 1909, t. 10, p. 537.
- KUNG. *Phys. Rev.*, 1909, t. 29, p. 174 et 212; 1910, t. 31, p. 536, 1911, t. 31, p. 208.
- POHL et PRINGSHEIM. *Verh. Deutsch. Phys. Ges.*, 1910, t. 12, p. 349. — *Phil. Magas.*, 1911, t. 21, p. 153.
- RICHMAYER. *Phys. Rev.*, 1909, t. 29, p. 404.
- WRIGHT. *Phys. Rev.*, 1911, t. 32, p. 243.
- KLAGES. *Ann. d. Phys.*, 1910, t. 31, p. 343, t. 33, p. 45, *Phys. Zeitschrift*, 1911, t. 12, p. 338.
- E. BLOCH. *Radium*, 1908, t. 5, p. 240; 1909, t. 6, p. 74.
- GRIFFITH. *Phil. Mag.*, 1907, t. 14, p. 297.
- KLEEMANN. *Proced. Roy. Soc.*, 1910, A, 83, p. 195.
- ROBINSON. *Ann. d. Phys.*, 1910, p. 769.
- FLEMING. *Phys. Soc. of London*, 1901, nov.
- POHL. *Verh. d. Deutsch. phys. Ges.*, 1909, t. 11, p. 339 et 715.
- MILLIKAN, *Phys. Rev.*, 1910, t. 30, p. 287.
- MILLIKAN et WRIGHT. *Phys. Rev.*, 1912, t. 34, p. 68.
- H. BERGWITZ. *Physik. Zeitschrift*, 1907, 1^{er} juin.
- ALLEN. *Ann. d. Phys.*, 1910, t. 32, p. 1111.
- ULLMANN. *Ann. der Physik.*, 1910, t. 32, p. 1.
- MARIE LADZEWICZ. *Acad. Sciences, Cracovie*, 1907, t. 5, p. 497.
- BREISIG. *Diss. Bonn.*, 1891. — *Wied. Beiblätter*, 1891, t. 17, p. 60.
- BEAUVAIS. *Dipl. ét. supérieures fac. Sciences*, Paris, 1911.
- LÉNARD et SAM SÆLAND. *Ann. der Physik.*, 1909, t. 28, p. 476.
- DIKE. *Phys. Rev.*, 1911, t. 32, p. 631.
- BERTHELOT et GAUDECHON. *V. Art. Berthelot. Rev. gén. des sciences*, 1911, t. 22, p. 322 et lum. ultraviolette, chap. XXI.
- TOWNSEND. *Nature*, 1900, t. 52. — *Phil. Magas.*, 1901, t. 1, p. 198.
- C. T. R. WILSON. *Phil. Trans.*, 1899, A, 192, p. 403.
- VINCENT. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1904, t. 12, p. 305.
- RUTHERFORD. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1898, t. 9, p. 401.
- HENRY. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1897, t. 9, p. 319.
- J.-J. THOMSON. *Passage de l'électricité à travers les gaz*, Paris, Gauthier-Villars, 1912, chap. x.
- LANGEVIN. *Société française de physique*, 19 mai 1905.
- BALMER. *Phys. Rev.*, 1911, t. 32, p. 1.
- LÉNARD et RAMSAUER. *Heidelberg Akad. d. Wiss.*, 1910, 28^e et 31^e mémoires. — *Radium*, 1911, t. 8, p. 115.
- LÉON et EUGÈNE BLOCH. *C. R. Acad. sciences*, 1912, t. 155, p. 903.
- PALMER. *Nature*, 1908, t. 77, p. 832. — *Physic. Review*, 1911, t. 32, p. 1.
- P. HUGHES. *Proced. Camb. phil. Societ.*, 1910, t. 15, p. 483; 1911, t. 16, p. 167 et 376. — *Phil. Mag.*, 1911, t. 21, p. 393.
- CARNEGIER. *Proc. roy. Ac., Amsterdam*, 1911, t. 13, p. 1114.
- JAFFÉ. *Phys. Zeitschrift.*, 1910, t. 11, p. 371.
- SVEDBERG. *Umschau*, 1909, n° 49.
- WARBURG. *Verh. d. Deut. phys. Ges.*, 1907, A, 9, p. 753.
- VILLARD. *Soc. française de physique*, 1904, n° 219, p. 2.
- TIAN. *C. R. Ac. sciences*, 1911, t. 152, p. 1012 et 1483.
- ROHDE cité par Plogmeyer.
- PLOGMEYER. *Verh. d. Deutsch. phys. Ges.*, 1909.
- NICHOLS et MÉRITT. *Phys. Rev.*, 1904, t. 19, p. 415.
- GOLDMANN. *Ann. d. Phys.*, 1908, t. 27, p. 449.

- E. BECQUEREL. *La lumière, ses causes et ses effets*, Paris, 1868, t. 2, livre II, chap. III.
- GROVE. *Ann. de chimie et de physique*, II^e série, t. 56, p. 99.
- POCHETTINO. *Rend. Acad. dei Lincei*, 1907, 7 juillet. — *Nuovo Cimento*, 1911, t. 1, p. 147.
- ZOLTAN. *Phys. Zeitschrift*, 1912, t. 13, p. 455.
- SCHOLL. *Ann. der Physik.*, 1907, t. 18, p. 107.
- WILLOUGHBY SMITH. *Amer. Journ. of Scienc.*, 1873, III^e série, t. 5, p. 301.
- SALE. *Proced. roy. Soc.*, 1873, t. 31, p. 283.
- DUSSAUD. *C. R. Acad. sciences*, 1902, t. 135, p. 790.
- PFUND. *Phys. Zeitschrift*, 1909, n^o 10, 1912, t. 18, p. 507.
- BROWN. *Phys. Rev.*, 1911, t. 33, p. 1 et 403.
- CRUM. *Phys. Rev.*, 1911, t. 33, p. 538.
- JAEGER. *Verslag. Kon. Akad.*, nov. 1911, p. 497.
- OLIE et KRUYT. *Proced. Roy. Acad. Amsterdam*, 1912, t. 14, p. 740.
- BENOIT et HURMUZESCU. *C. R. Acad. Sciences*, 1896, t. 122, p. 235.
- RIGHI. *Accad. dei Lincei*, 1896, série V, t. 5, p. 143.
- J.-J. THOMSON. *Camb. Univers. Report*, 1896, février. — *Proced. Camb. philos. societ.*, 1900, t. 10, p. 10.
- RUTHERFORD. *Philosoph. Magaz.*, 1897, série V, t. 63, p. 241.
- PERRIN. *Annales de chimie et de physique*, 1897, série VII, t. 11, p. 496.
- MAC CLUNG. *Philos. Magaz.*, 1904, série VI, t. 7, p. 81, t. 8, p. 357.
- GALLOROTTI. *Rendiconti Acad. Lincei*, 3 mars 1902; résumé *Radium*, 1907, t. 4, p. 177.
- STRUTT. *Proced. Roy. Soc.*, 1903, t. 72, p. 209.
- EVE. *Philosoph. Magaz.*, 1904, série VI, t. 8, p. 610.
- BARKLA. *Philos. Magaz.*, 1904, série VI, t. 7, p. 543; 1910, t. 20, p. 370.
- DORN. *Wied. Annal.*, 1897, t. 64, p. 160. *Phys. Zeitschrift*, 1912, t. 13, p. 31.
- SAGNAC. *Annales de chimie et de physique*, 1901, série VII, t. 22, p. 493.
- CURIE et SAGNAC. *Journal de Physique*, 1902, série IV, t. 1, p. 13.
- BUMSTEAD. *Proced. Camb. Philos. Society*, 1905, t. 13, p. 125.
- SEITZ. *Phys. Zeitschrift*, 1910, t. 11, p. 705.
- BARKLA et SADLER. *Phil. Magaz.*, 1908, série VI, t. 16, p. 692; 1909, t. 17, p. 739.
- BEATTY. *Phil. Magaz.*, 1910, série VI, t. 20, p. 320.
- SADLER. *Phil. Magaz.*, 1910, série VI, t. 19, p. 337.
- P. CURIE. *C. R. Acad. sciences*, 17 février 1902.
- JAFFÉ. *Journal de Physique*, 1906. — *Ann. d. Physik.*, 1908, A, t. 25, p. 237.
- H. BECQUEREL. *C. R. Acad. sciences*, 1903.
- SIVYESSY et SCHÄFFER. *Ann. de Phys.*, 1911, t. 36, p. 511.
- RIGHI. *Mém. Acad. Bologne*, 1908, p. 271. — *Radium*, 1911, t. 8, p. 415.

DEUXIÈME PARTIE
SUR
QUELQUES TRANSFORMATIONS VITALES DE L'ÉNERGIE
DANS LEURS RAPPORTS
AVEC LA THÉORIE ÉLECTRONIQUE

CHAPITRE XIV
QUELQUES IDÉES GÉNÉRALES
SUR LA SÉCRÉTION DU TRAVAIL MÉCANIQUE
ET L'EXCRÉTION DE LA CHALEUR

190. *L'énergie*. — Il n'est certes pas dans notre pensée de donner en ces quelques pages un aperçu, même incomplet, des idées énergétiques actuelles et de leurs applications à la production du travail mécanique et de la chaleur par les organismes vivants. Les livres récents de Weiss et de Lefèvre réunissent, avec une bibliographie très complète, tous les résultats expérimentaux, acquis pendant ces dernières années. Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur désireux d'une documentation plus étendue, à ces traités ainsi qu'à l'ouvrage fondamental de Chauveau sur le travail musculaire et l'énergie qu'il représente. Il est pourtant nécessaire de rappeler ici quelques notions générales que nous chercherons à rendre aussi brèves et aussi claires que possible.

De même qu'il est difficile de définir la matière autrement que par ses propriétés, il semble impossible de donner une bonne définition de l'énergie.

D'après la moins mauvaise, on peut dire que l'énergie est la propriété d'un corps susceptible de fournir du travail, en éprouvant une transformation, qui s'accomplit d'elle-même. Plus brièvement,

l'énergie est la capacité de travail. Cette capacité peut être actuelle, si elle s'exerce dans le présent; elle est au contraire potentielle, si elle constitue une réserve, capable de manifester ultérieurement son action.

Les formes de l'énergie sont, du reste, en nombre assez restreint. Les manifestations par lesquelles nous pouvons les connaître sont : le mouvement, expression de l'énergie cinétique, ou la puissance de mouvement, qui représente l'énergie mécanique potentielle et l'énergie élastique, les phénomènes électriques, les phénomènes chimiques, la lumière et la chaleur.

Nous devons donc distinguer l'énergie mécanique, l'énergie électrique, l'énergie chimique, l'énergie lumineuse et l'énergie calorifique.

Les relations entre ces différentes formes de l'énergie sont définies par deux principes fondamentaux.

191. *Le principe de Mayer.* — Le premier principe est celui de la conservation de l'énergie ou principe de Mayer, du nom du biologiste qui l'a formulé pour la première fois.

On l'a exprimé de bien des manières. La forme la plus intelligible et la plus générale nous semble être la suivante : *Dans un système complètement isolé, c'est-à-dire n'échangeant avec le milieu extérieur ni travail, ni radiation d'aucune sorte, la quantité d'énergie totale reste invariable.*

Dans ce premier principe, on voit qu'il n'y a pas lieu de se préoccuper de la forme de l'énergie, mais seulement de sa quantité. Cela revient à dire qu'au point de vue quantitatif, toutes les formes de l'énergie sont équivalentes. L'énergie potentielle peut se transformer en énergie actuelle, le mouvement en électricité ou en chaleur, mais seulement en quantités équivalentes. Il n'y a aucune création, ni aucune perte; l'adage de Lavoisier s'applique aussi bien à l'énergie qu'à la matière.

192. *Le principe de Carnot-Clausius.* — Le second principe est le principe de Carnot, appliqué d'abord aux seuls moteurs thermiques, mais dont la généralisation par Clausius a permis d'associer le nom de ce physicien à celui de l'ingénieur français. On peut l'exprimer de la manière suivante : *Dans toute modification d'un système isolé, l'énergie totale reste constante, (1^{er} principe); mais l'énergie utilisable sous forme de travail diminue constamment.*

Ici, il n'est plus question de quantité, mais de qualité d'énergie. L'énergie utilisable a une valeur intrinsèque, industriellement

supérieure à celle de l'énergie non utilisable, et l'on peut distinguer plusieurs qualités d'énergie, suivant la proportion d'énergie utilisable qu'elles contiennent.

193. *Formes supérieures et inférieures de l'énergie.* — Les formes supérieures pourront être, au moins théoriquement, converties totalement en travail, les formes inférieures ne pourront l'être que partiellement. Au premier groupe, appartiennent l'énergie mécanique et élastique, l'énergie électrique, l'énergie chimique libre : le deuxième groupe est constitué par la lumière et la chaleur, que cette dernière soit actuelle comme dans un corps chaud, ou latente comme dans les changements d'état physique des corps.

Le principe de Carnot signifie donc que la tendance naturelle de l'énergie est de passer des formes supérieures aux formes inférieures.

194. *Consommation, dissipation, dégradation de l'énergie.* — L'énergie étant une notion abstraite et ne pouvant être facilement objectivée, il faut particulièrement soumettre à la critique les mots auxquels on l'associe pour éliminer tous ceux qui peuvent, par analogie, éveiller une idée erronée.

Ce serait donc un abus de mots que de parler de consommation d'énergie, si l'on veut donner au mot consommation la signification extensive de destruction par l'usage. Il ne s'applique parfaitement à l'utilisation de l'énergie que dans le sens restreint de destruction de l'utilité, sens dans lequel il est employé en économie politique (F. Bastiat).

Les auteurs anglais se servent de préférence du mot dissipation pour exprimer cette rétrogradation de l'énergie. On peut, comme au précédent, faire à ce vocable le reproche d'éveiller une idée de disparition, qui ne saurait s'accorder avec le premier principe.

Il est certainement préférable d'employer le mot de dégradation, que le beau livre de Bernard Bruhnes a définitivement consacré. La transformation d'une énergie supérieure, intégralement utilisable, en énergie inférieure, est évidemment une diminution de qualité, parfaitement exprimée par l'idée de dégradation.

195. *Les supports de l'énergie.* — Les différentes formes d'un même groupe sont-elles unies par un caractère objectif commun? Cette question n'a été guère soulevée. Il nous semble néanmoins que l'on peut expliquer cette communauté de propriétés par la nature même du support de l'énergie dans les différentes formes.

Les formes supérieures s'accompagnent toujours d'un déplacement

d'électrons, isolés ou unis à la matière. Dans l'énergie mécanique, les électrons se déplacent en même temps que la matière. Dans l'énergie électrique, la concentration et le mouvement des électrons constituent la base même de la manifestation énergétique. Nous espérons montrer plus loin que les phénomènes chimiques sont principalement conditionnés par un déplacement d'électrons.

Dans la lumière et la chaleur au contraire, le support de l'énergie est l'éther; car, s'il s'agit là d'une perturbation provoquée par l'électron, l'électron lui-même n'accompagne pas la manifestation énergétique dans sa propagation. Les phénomènes d'absorption et de résonance, qui se produisent, ont pour effet d'amortir les vibrations de l'éther; en diffusant l'énergie qu'elles transportent.

Alors que, dans le premier groupe, l'électron se retrouve objectivement identique à lui-même, avant comme après la transformation d'énergie, dans les formes inférieures au contraire, la perturbation a une tendance naturelle à se diffuser, et c'est cette dispersion elle-même, qui en détermine la qualité inférieure; car elle se traduit en dernière analyse par une tendance vers l'homogène.

196. *L'entropie.* — On trouve fréquemment dans les ouvrages traitant de l'énergie, le vocable entropie.

La notion d'entropie est purement abstraite et correspond à une fonction mathématique $S = \int \frac{dq}{T}$, dans laquelle le dq correspond à une très petite quantité de chaleur, nécessitée par une transformation élémentaire, s'effectuant suivant un cycle réversible, à une température absolue T , supposée constante pendant tout le cours de la transformation.

Cette définition, déjà peu accessible, est encore obscurcie par l'usage qui en a été fait; Clausius d'une part et Tait de l'autre, ont, en effet, appliqué le mot entropie à la même fonction, mais précédée de signes différents, de sorte que si l'on se rapporte à l'un ou à l'autre de ces deux auteurs, on aboutit à deux concepts absolument opposés.

L'utilité de cette notion, très grande au point de vue de l'analyse mathématique, est du reste moindre dans un ouvrage qui, comme celui-ci, s'adresse surtout à des lecteurs, soucieux de faits concrets. Dans ces conditions, on peut considérer que les variations de l'entropie sont corrélatives de la capacité thermique de puissance motrice (Le Chatelier) ou, d'une manière plus générale, de l'énergie utilisable (B. Bruhnes).

197. *Les transformations physiologiques de l'énergie.* — Si l'on se place au point de vue physiologique, l'étude des phénomènes

vitaux comporte moins la recherche des modifications de la matière dans l'organisme vivant, que celle du métabolisme énergétique, c'est-à-dire des transformations d'énergie dont il est le siège.

Les aliments, qui contiennent une certaine quantité d'énergie chimique potentielle, représentent pratiquement l'unique source d'énergie, constituant le bilan d'entrée. Néanmoins il est parfaitement possible d'admettre que d'autres formes d'énergie puissent être empruntées au milieu extérieur et entrer dans le cycle vital. La fonction chlorophyllienne représente, comme nous le verrons, le meilleur exemple de ces dérogations à la règle.

L'utilisation de cette énergie peut en amener l'extériorisation sous forme d'énergie mécanique, électrique, lumineuse, calorifique ou chimique.

Ceci posé, on peut considérer que les fonctions organiques ont pour but final des échanges et des transformations d'énergie, plutôt que des échanges ou des transformations de matière; le vocable sécrétion, qui indique bien l'origine cellulaire de ces transformations, semble de nature à exprimer exactement cette notion. Les fonctions organiques peuvent donc être caractérisées par la forme d'énergie qu'elles produisent; nous pourrions étudier la sécrétion du travail mécanique, la sécrétion d'électricité, la sécrétion de l'énergie chimique, la sécrétion de la lumière et la sécrétion de la chaleur.

198. *L'énergie mécanique et le moteur musculaire.* — L'organe élémentaire, sécrèteur du travail mécanique, est la fibre musculaire, lisse ou striée, qui représente une différenciation cellulaire possédant, au plus haut degré, un caractère général du protoplasma vivant : la contractilité.

Dans la recherche des transformations par lesquelles l'énergie chimique des aliments est susceptible de produire l'énergie mécanique du muscle, nous arrivons d'abord à une conclusion négative du plus haut intérêt.

Il n'y a pas encore bien longtemps, il était classique d'assimiler l'organisme vivant à une machine thermique. Semblables à la houille d'une machine à vapeur, les aliments étaient considérés comme mettant en action la machine animale, grâce à leur chaleur de combustion, c'est-à-dire au dégagement thermique, résultant de leur oxydation progressive.

Cette théorie a été précisée, pour le moteur musculaire, par Engelmann qui admet que les disques sombres des fibres se comportent comme des cordes en boyau, plongées dans l'eau, et se contractent ou s'allongent suivant que l'on chauffe ou refroidit le liquide ambiant.

La détermination exacte du coefficient de rendement du muscle a réduit complètement à néant cette hypothèse.

Fick, A. Gautier, Chauveau, Atwater, Benedict et Carpenter, ont déterminé, par des méthodes calorimétriques de plus en plus précises, quel est le rendement du moteur humain, c'est-à-dire quelle est la quantité d'énergie pouvant être extériorisée sous forme de travail mécanique, par rapport à la quantité d'énergie dégagée dans les réactions chimiques que détermine le métabolisme alimentaire.

Les chiffres, sensiblement concordants, ont montré que la valeur moyenne de ce rendement peut être évaluée au moins à $1/5$: soit 20 0/0. Et encore ne tient-on compte que du travail extériorisé; mais, comme une portion importante de l'énergie est utilisée à fournir un effort statique, destiné à immobiliser les points d'appui du levier osseux, effort qui se transforme directement en chaleur, le groupe musculaire, qui fournit le travail utile, a certainement un rendement qui est de beaucoup supérieur à 20 0/0 et doit, d'après de nombreux auteurs, dépasser 50 0/0.

Or, lorsqu'on connaît le rendement d'une machine thermique, rien n'est plus simple que de calculer l'écart de température correspondant à ce rendement, étant donné que la température normale de 37,5 constitue certainement une des deux températures en présence.

On a, d'après le théorème de Carnot, $R = \frac{t_1 - t_2}{t_1 + 273}$, formule qui permet de calculer t_1 en fonction de t_2 et réciproquement.

Si nous posons que $t_1 = 37,5$ c'est-à-dire que la température du corps représente le degré thermique le plus élevé de la machine thermique, nous obtenons.

$$\text{pour } R = 0,2 \quad t_2 = -24,06.$$

$$\text{pour } R = 0,5 \quad t_2 = -117.$$

Si, au contraire, nous considérons que la température de 37,5 constitue le degré thermique le plus bas, c'est-à-dire que $t_2 = 37,5$, nous arrivons aux chiffres suivants :

$$\text{pour } R = 0,2 \quad t_1 = 115.$$

$$\text{pour } R = 0,5 \quad t_1 = 348.$$

Pour que le muscle puisse être considéré comme une machine thermique à laquelle soit applicable le principe de Carnot, il faudrait donc que certains points de sa substance présentent une température de $-117,5$ ou de 348 pour que le rendement de 50 0/0 soit réalisé, de $-24,6$, ou de 115 pour que soit obtenu le rendement de 20 0/0, certainement inférieur à la réalité. La seule énonciation de pareils

résultats doit faire évidemment abandonner l'idée d'assimiler le muscle à une machine thermique.

Ce raisonnement ne s'applique, bien entendu, qu'à une machine thermique, fonctionnant suivant le cycle de Carnot. Weiss signale bien que cette comparaison ne saurait s'appliquer au moteur animal, le cycle n'étant fermé, qu'en dehors de l'organisme, par le monde végétal. Cette objection semblerait devoir aussi bien s'appliquer à la houille ou au bois des machines à vapeur, dont l'énergie potentielle correspond à l'accumulation de l'énergie solaire, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne.

Il est difficile, d'autre part, d'admettre la transformation de l'énergie chimique en énergie mécanique, d'une manière analogue à celle qui se produit dans les moteurs à explosifs. Dans ce cas, l'effet utile est dû au changement de volume d'une masse matérielle, sous la double action de la décomposition chimique et de l'élévation thermique. La moteur musculaire ne saurait présenter aucune analogie réelle avec un moteur de cette sorte.

199. *Le moteur musculaire et l'énergie électrique.* — Par élimination, nous sommes donc amené à nous demander si la forme intermédiaire entre l'énergie chimique, résultant de l'oxydation des aliments, et le travail mécanique, produit par le muscle, n'est pas l'électricité. Nous pensons pouvoir démontrer plus loin, que tout changement dans la composition moléculaire d'un corps est lié à une migration des électrons interatomiques, qui passent d'un état d'équilibre à un autre. Dans ces conditions, l'énergie chimique et l'électricité ne seraient l'une et l'autre que des manifestations d'un déplacement électronique; et l'on comprendrait facilement la production d'un travail mécanique, obtenu directement par une action chimique, l'électricité étant par définition la forme de l'énergie mise en œuvre. Le travail du muscle serait donc comparable au travail effectué par un système composé d'une pile et d'une dynamo, système dans lequel l'énergie chimique est utilisée, sans s'être dégradée préalablement sous forme d'énergie calorifique. Si nous rapprochons cette proposition de ce que nous disons plus loin de l'électricité animale, nous sommes amenés à admettre entre le moteur électrique et le muscle un rapport plus étroit que la simple analogie, timidement admise par quelques auteurs classiques (Gariel, B. Bruhnes). Toutefois, la nécessité d'un effort statique et probablement divers autres phénomènes secondaires font que la transformation n'est pas complètement adiabatique, c'est-à-dire ne s'effectue pas sans échange de chaleur, et expliquent comment le rendement musculaire est si

loin du rendement théorique qui, dans ce cas, devrait être égal à l'unité.

Nous ne pouvons ici discuter le mécanisme intime de la contraction musculaire. Toutefois, parmi les différentes théories, il en est une particulièrement intéressante en ce qu'elle expliquerait la nature du phénomène mis en jeu pour transformer l'énergie électrique en énergie mécanique. C'est la théorie de d'Arsonval, reprise et développée par Imbert, d'après laquelle la contraction de la fibre musculaire est liée à une variation de la tension superficielle. Or, d'après les recherches fondamentales de Lippmann sur les phénomènes électro-capillaires, *toute déformation d'une surface a pour effet la production d'un courant électrique*. Inversement, un courant électrique peut produire une déformation de surface, ainsi que l'illustre bien la jolie expérience de l'amibe mercurielle, due à Ostwald :

Dans une capsule plate de porcelaine, on place une goutte de mercure, recouverte d'une solution d'acide sulfurique ou d'acide azotique, à laquelle on ajoute une trace de bichromate de potasse. Si l'on touche avec une tige de fer le bord de la goutte de mercure, celle-ci se contracte violemment. Cette contraction l'éloigne du fer et lorsqu'elle est dissipée, la goutte s'étale, rencontre la tige de fer et se contracte à nouveau. On peut ainsi obtenir de véritables pulsations.

Cet exemple montre bien comment une action électrique, liée à une action chimique, peut amener directement la déformation de la fibrille musculaire, qui constitue le phénomène primordial de la contraction musculaire.

Le travail mécanique se trouve donc secrété par le muscle sans aucune dérogation, tant au premier qu'au second principe de la thermodynamique. Mais il faut abandonner la théorie irrationnelle d'une transformation préalable de l'énergie chimique en énergie calorifique, et admettre une des hypothèses suivantes :

A. *l'énergie chimique est utilisée après transformation préalable en énergie électrique*; B. *l'énergie chimique et l'énergie électrique, telles que nous les entendons ici, ne sont que des modalités différentes d'une même forme supérieure de l'énergie*.

200. *Le travail cérébral*. — Bien que nous voulions laisser en dehors de ce livre toutes les questions susceptibles d'éveiller des discussions purement métaphysiques, nous sommes obligé de dire un mot du travail cérébral et de ses rapports avec les formes connues de l'énergie. Il semble que les difficultés évidentes de cette question n'aient pas été diminuées par la manière, dont elle a été le plus

souvent posée, et les considérations philosophiques que l'on a voulu déduire de l'interprétation des faits.

Voyons d'abord les résultats de l'observation. Il résulte des expériences d'Atwater, puis de Benedict et Carpenter, qu'un sujet, restant au repos complet ou se livrant à un travail intellectuel intense, dégage exactement le même nombre de calories. Il semble donc hors de doute qu'à l'inverse du travail musculaire, le travail cérébral est sans effet sur le métabolisme énergétique. Ceci est un fait important; mais faut-il en conclure, comme l'ont fait certains auteurs, que le travail cérébral n'est pas un acte matériel, ne répond à aucune dépense d'énergie et n'est pas de nature énergétique (A. Gautier).

Une comparaison fera saisir immédiatement à quel point une semblable conclusion semble prématurée. Prenons par exemple une usine, dans laquelle une série de marteaux pilons est actionnée par des dynamos, reliées à une génératrice, mue par une machine à vapeur. Si nous mesurons la quantité de chaleur, qui se dégage dans la chambre de la machine, lorsque l'usine est au repos ou en état de fonctionnement, la charge en charbon étant égale, nous trouverons une quantité plus grande dans le premier cas que dans le second et la différence correspondra, suivant la loi de Joule au travail mécanique effectué dans l'usine. Mais si, au lieu de ne mesurer dans notre calorimètre que la chaleur dégagée dans la chambre de la machine, nous enfermons dans notre appareil la totalité de l'usine, le résultat est tout différent. En effet si nous attendons que le dernier marteau soit retombé et ait transformé en chaleur la force vive dont il était animé, si nous totalisons la quantité de chaleur provenant de ces chutes successives, avec celle produite par les courants de Foucault des dynamos et les frottements divers, nous retrouverons exactement la différence qui nous manquait pendant l'activité de l'usine dans l'expérience précédente. Dans ce cas, il n'y a aucune différence entre la chaleur totale à l'état de repos ou d'activité; faut-il en conclure que le travail, effectué par les marteaux pilons, ne répond à aucune activité et n'est pas de nature énergétique?

Les expériences d'Atwater et de Benedict et Carpenter prouvent simplement que l'effort cérébral n'extériorise aucun travail, ce qui est très intéressant; mais elles ne prouvent que cela, et n'apportent aucune solution, quant aux transformations d'énergie auxquelles le fonctionnement du cerveau donne lieu (v. à ce sujet les recherches de Davy, Speck, Rumpf, Gley, Ch. Richet, Burdach, Schiff, Mosso, Hill et Nabarro).

201. *L'excrétion de l'énergie usée sous forme de chaleur.* — Ce que nous venons de dire nous permet d'être bref sur le rôle physiologique de la chaleur animale. Il faut en effet considérer la thermogénèse physiologique dans ses rapports avec le premier et le second principe de la thermodynamique.

Si l'on se préoccupe de la quantité d'énergie transformée dans un organisme vivant, on peut, par la détermination du travail effectué et du nombre de calories cédées au milieu extérieur, connaître d'une manière exacte la quantité d'énergie qui s'est extériorisée ou dégradée sous l'influence du processus vital. Mais, en ce qui concerne la qualité de l'énergie, ces bilans d'entrée et de sortie, qui ont conduit Atwater, Chauveau, etc., à de si beaux résultats, ne nous renseignent que très incomplètement sur l'enchaînement des transformations d'énergie, qui aboutissent, d'une part à l'extériorisation sous forme de travail mécanique, d'autre part à l'élimination sous forme de chaleur. La chaleur animale, du moins chez les animaux hétérothermes, c'est-à-dire ne maintenant pas à un même degré thermique leur milieu intérieur, représente donc de l'énergie totalement dégradée, usée, qui, ainsi que l'indique Dastre, doit être rejetée à l'extérieur, comme un produit d'excrétion, au même titre que l'urine ou les matières fécales. Cette élimination est une fonction vitale, aussi nécessaire que la sécrétion rénale; et la rétention de chaleur détermine une véritable intoxication, qui peut être aiguë, comme dans la mort des organismes par élévation brusque de température, ou chronique, lorsqu'il s'agit d'une élimination difficile ou insuffisante.

Néanmoins chez les animaux homéothermes, la chaleur ne constitue pas uniquement une excrétion. La délicatesse des appareils, qui augmente avec le perfectionnement de l'organisme, nécessite une constance de la température, ne pouvant être maintenue que grâce à une fonction spéciale, la thermorégulation. Nous nous trouvons là en présence d'une de ces utilisations de sous-produits, si fréquents en biologie et dont la sécrétion biliaire représente un bon exemple.

202. *Les bilans d'entrée et de sortie de l'énergie dans l'organisme vivant.* — Nous pouvons donc réunir en une brève synthèse ce que nous savons du métabolisme de l'énergie dans l'organisme vivant.

La source d'énergie générale chez tous les êtres vivants, autres que les plantes à chlorophylle, consiste dans l'énergie chimique libre contenue dans les aliments. La libération de cette énergie se fait principalement sous l'action de l'oxygène.

Le bilan de sortie est le suivant :

1° Energie extériorisée sous forme de travail mécanique, et exceptionnellement sous forme de lumière ou d'électricité ;

2° Sécrétion de chaleur par les animaux homéothermes, cette sécrétion ayant pour but de maintenir la température interne à un degré fixe ;

3° Excrétion de chaleur correspondant à l'énergie usée, soit dans les fonctions de la vie végétative, soit dans les fonctions de la vie de relation, ne se traduisant pas par une extériorisation de travail ;

4° Energie chimique potentielle, contenue dans la substance vivante et les réserves.

BIBLIOGRAPHIE

- WEISS. *Physiologie générale du travail musculaire et de la chaleur animale*, Paris, Masson, 1909.
- LEFÈVRE. *Chaleur animale et bioénergétique*, Paris, Masson, 1911.
- CHAUVEAU. *Le travail musculaire et l'énergie qu'il représente*, Paris, Asselin et Houzeau, 1891.
- MAYER. *Annal. d. Chem. und Pharmacie*, 1842, t. 42, p. 233. — *Bemerkungen über das mechanische Äquivalent der Wärme*, Heilbrom, 1851.
- CARNOT. *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, Paris, Bachelier, 1824.
- CLAUSIUS. *Théorie mécanique de la chaleur*.
- BERNARD BRUHNES. *La dégradation de l'énergie*, Paris, Flammarion, 1908.
- TAIT. *Conférences sur quelques progrès récents de la physique*, Paris, Gauthier-Villars, 1887.
- LE CHATELIER. *Journ. de physique*, série III, t. 3.
- ENGELMANN. *Ueber den Ursprung der Muskelkraft*, Leipzig, 1893.
- FICK. *Mechanische Arbeit und Wärme entwicklung bei der Muskelthätigkeit*, Leipzig, Brockhaus, 1882. — *Pflüg. Arch.*, 1893, t. 3, p. 606.
- A. GAUTIER. *Cours de chimie*, t. 3, p. 798. *Revue scientifique*, 1912.
- ATWATER. *Experiments on the metabolism of matter and energy in the human body*. Department of Agriculture, Washington, 1903.
- BENEDICT et CARPENTER. *The influence of muscular and mental work on metabolism*. Department of agriculture. *Bull.* 208, Washington, 1909.
- GARIEL. *Traité de physique biologique*, t. 1, p. 982, Paris, Masson, 1901.
- D'ARSONVAL. *Arch. physiol. norm. et pathol.*, passim depuis 1880.
- IMBERT. *Arch. physiol.*, 1897. — *Traité de physique biologique*, t. 1, p. 441, Paris, Masson, 1901.
- LIPPMANN. Th. Doctorat, Paris, 1875. — *Journ. de Physique*, 1874, t. 3, p. 41; 1883, série II, t. 2, p. 116.
- OSTWALD. *Lehrbuch f. Allgemeine Chemie*, t. 2, p. 922.
- DAVY. *Edinb. phil. Journ.*, 1825. — *Ann. chim. et phys.*, 1826, 1832.
- SPECK. *Deutsch. Arch. f. klin. med.*, t. 33. — *Arch. f. experim. Path. und Pharm.*, t. 12.
- RUMPF. *Arch. f. ges. Phys.*, 1884.
- GLEY. *C. R. Soc. biol.*, 1884. — *Rev. scient.*, 1885.
- CH. RICHEL. *Dict. physiologie*, t. 3, art. *Chaleur*, p. 102.
- BURDACH. *Traité de physiologie*, trad. Jourdan, p. 615.
- SCHIFF. *Arch. Physiol.*, 1869.
- MOSSO. *Arch. Ital. biol.*, 1893, t. 18, p. 277; 1895, t. 22, p. 164.
- HILL et NABARRO. *Journ. of physiol.*, t. 18, p. 218.

CHAPITRE XV

LA PHOSPHORESCENCE

203. *La luminescence.* — Le procédé le plus habituellement employé pour produire de la lumière consiste à porter un corps solide réfractaire, à la température la plus élevée possible, mais le rendement photogénique utile, c'est-à-dire le rendement en radiations visibles, ne représente qu'une très faible quantité de l'énergie dépensée; le reste se transforme principalement en chaleur, qui diffuse et peut être considérée comme de l'énergie perdue.

Il est facile de comprendre que, si l'on veut chercher des analogies entre la production artificielle de la lumière, et la sécrétion de cette forme d'énergie par les organismes vivants, il est nécessaire de s'adresser à d'autres sources; car toutes les températures, susceptibles, d'après la loi de Kirchoff, de s'accompagner de l'émission lumineuse, sont incompatibles avec les phénomènes vitaux.

Il n'en est pas de même d'autres sources lumineuses, vers lesquelles l'industrie de la lumière se tourne de plus en plus. Wiedemann a réuni, sous le nom de luminescences, tous les phénomènes d'émission lumineuse qui ne sont pas dus à un simple échauffement de la matière. Il s'agit forcément d'un groupement très vaste de faits bien différents, mais qui sont néanmoins unis d'une manière assez naturelle pour que l'étude de l'un d'eux fournisse souvent des résultats susceptibles de généralisation. Nous allons donc étudier avec quelques détails les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence, phénomènes qui ont fait l'objet de travaux du plus haut intérêt pendant ces toutes dernières années.

204. *Phosphorescence et luminescence.* — Il est d'abord nécessaire de réunir les notions de phosphorescence et de fluorescence, que l'on a séparées longtemps dans la plupart des traités classiques

de physique. Cette distinction était due à ce que l'étude de la luminescence sous l'action de la lumière a été, pendant longtemps, la plus étudiée. Si l'on expose un corps fluorescent, une fluorine ou une solution d'éosine par exemple, à l'action d'un rayon lumineux pénétrant dans une chambre noire, on constate que ce corps répand autour de lui une lueur qui lui est propre et se diffuse en tous sens. Cette lueur disparaît avec le rayon lumineux qui la provoque, si le corps est simplement fluorescent. Elle peut au contraire persister pendant un temps plus ou moins long après la disparition de l'excitation; alors le corps est dit phosphorescent. Si l'on analyse de près le phénomène, on voit que la continuité est absolue entre la fluorescence et la phosphorescence. A l'aide d'un instrument spécial décrit sous le nom de phosphroscope, E. Becquerel a démontré que l'extinction de la lueur des corps fluorescents n'est pas absolument simultanée dès la disparition du rayon excitateur et que l'on peut, presque toujours, constater une persistance plus ou moins longue, c'est-à-dire un certain degré de phosphorescence. De même, si l'on refroidit les corps fluorescents à la température de l'air liquide, on voit la persistance devenir de plus en plus considérable et se transformer en une véritable phosphorescence. Wiedemann a montré d'autre part, qu'en gélatinisant une solution fluorescente, on augmente la persistance lumineuse jusqu'à la phosphorescence véritable.

Enfin il résulte des recherches de Zeller qu'un grand nombre de couleurs d'aniline, dont les solutions sont fluorescentes, présentent à l'état solide le phénomène de phosphorescence.

La production de lumière sous l'influence excitatrice de l'énergie radiante non lumineuse (rayons cathodiques, rayons X, lumière ultraviolette) rend plus évidente encore cette identité d'origine des phénomènes de fluorescence et de phosphorescence. En effet, dans ce cas, l'émission lumineuse du corps excité ne se superpose pas à l'effet lumineux de la cause excitante, qui n'est pas perceptible par nos sens; les substances fluorescentes ou phosphorescentes s'illuminent les unes et les autres d'une manière identique, et ne diffèrent ensuite que par la décroissance plus ou moins rapide de l'émission lumineuse, après la disparition de la radiation excitatrice. Aussi cette méthode est-elle la méthode d'élection pour l'étude de la phosphorescence, et a-t-elle été la plus employée pendant ces derniers temps.

Il existe donc deux phases : 1° celle de luminescence, pendant laquelle les substances fluorescentes et les substances phosphorescentes se comportent de la même manière; 2° celle de persistance après l'excitation, à la suite de laquelle l'extinction survient plus ou

moins rapidement. Il vaut donc mieux, avec Bruninghaus, réunir tous ces phénomènes sous le nom de phosphorescence, en distinguant simplement une phosphorescence fugitive ou une phosphorescence persistante, selon qu'elle dure plus ou moins longtemps après que l'excitation a cessé.

205. *Influence de l'état physique des corps luminescents.* — L'état physique des corps influe sensiblement sur le phénomène de phosphorescence, principalement au sujet de la persistance de la luminescence. Sauf en ce qui concerne l'oxygène, les fluides ne donnent naissance qu'à des phénomènes de fluorescence; les solides seuls présentent un retard de l'extinction, aboutissant à la production de la phosphorescence durable. On peut observer cette diminution de la persistance lumineuse en chauffant à faible température des corps phosphorescents, tels que le nitrate d'urane, l'hydrate de potasse, etc. Dès qu'ils entrent en fusion, ils cessent d'être visibles dans le phosphoroscope; l'action lumineuse apparaît de nouveau dès qu'ils sont revenus à l'état solide.

1° Gaz. — Les gaz deviennent assez facilement fluorescents; mais leur luminescence s'éteint habituellement avec la disparition de la cause excitatrice. Les phénomènes lumineux, qui apparaissent dans les tubes de Geissler, sont liés à la fluorescence des gaz à faible pression.

E. Becquerel a signalé en 1857 la persistance de la luminescence après le passage des décharges électriques dans un seul gaz, l'oxygène, les autres gaz ne présentant que des phénomènes de fluorescence. D'après Morren, cette propriété n'appartient pas à l'oxygène complètement pur. E. Becquerel, sans se rallier complètement à l'opinion de Morren, établit que la présence de l'oxygène est nécessaire à la production du phénomène, mais reconnaît que le mélange d'autres gaz, tels que l'azote, l'acide sulfureux, la vapeur d'acide azotique ou sulfurique, peut augmenter la durée de la persistance.

L'oxygène présente du reste une luminescence marquée sous d'autres excitations que la décharge électrique, par exemple sous l'action de la lumière ultraviolette, ce qui a permis à Steubing d'étudier le spectre de fluorescence de ce gaz.

Récemment néanmoins, Fowler et Strutt ont attiré l'attention sur la luminosité persistante dans l'azote, liée à un état de ce gaz que ces auteurs décrivent sous le nom de forme chimiquement active de l'azote et considèrent comme constitué par des atomes Az à l'état libre. Nous verrons plus loin le rôle de l'azote dans la luminescence du radium.

Les vapeurs présentent des phénomènes de fluorescence très marqués, qui ont reçu dans ces derniers temps des applications importantes. La fluorescence des vapeurs de mercure est, en effet, le phénomène mis en œuvre dans les lampes de Cooper Hewitt, Westinghouse, etc., qui sont devenues la source la plus employée de rayons ultraviolets. D'autre part, Wood, Dunoyer, en étudiant les spectres de fluorescence des vapeurs d'iode, de sodium, etc., ont réussi à mettre en évidence des phénomènes de résonance lumineuse du plus haut intérêt (§ 159).

2° *Liquides*. — Nous n'insisterons pas sur la fluorescence d'un grand nombre de solutions sous l'influence de la lumière. Les sels d'urane, le sulfate de quinine, l'esculéine, la chlorophylle, un grand nombre de couleurs d'aniline (éosine, fluorescéine) donnent des solutions fluorescentes. Les solutions des sels de terres rares s'illuminent tout autour du point où l'on fait jaillir l'étincelle électrique, surtout si le liquide est relié au pôle positif de la bobine d'induction. Cette phosphorescence cathodique des liquides, signalée par Lecoq de Boisbaudran, a été utilisée par Urbain et Perrin pour l'étude du spectre des terres rares en solution aqueuse ou sulfurique.

3° *Solides*. — Les phénomènes de phosphorescence vraie ont été surtout observés sur des solides. Nous verrons plus loin les conditions qui favorisent ou diminuent la luminescence; mais nous devons signaler ici l'influence qu'exerce sur la phosphorescence la forme cristalline du corps. E. Becquerel a montré en effet que certains corps, le carbonate de chaux par exemple, donnent lieu à l'émission de rayons de réfrangibilité très différente, suivant le système dans lequel ils cristallisent.

206. *Systèmes phosphorescents. Rôle des impuretés*. — Depuis longtemps, on avait observé la persistance de la luminosité dans le diamant, exposé quelque temps au soleil. Ce fut le seul exemple connu de phosphorescence jusqu'à ce que Vincenzo Cascariolo de Bologne montra que les coquilles calcinées possèdent la même propriété. Au sulfure de calcium, qui se forme dans la calcination et auquel on a conservé le nom de phosphore de Bologne, vint s'ajouter le sulfure de baryum (phosphore de Canton), puis le sulfure de strontium. Ces trois corps ont principalement été utilisés par Edmond Becquerel dans ses recherches célèbres sur la phosphorescence.

On attribuait alors à l'état moléculaire spécial de la masse la faculté d'émettre des rayons lumineux après l'exposition à la lumière

blanche. Les recherches de Lecoq de Boisbaudran sur les spectres des terres rares établirent combien est importante la nature de la substance à laquelle l'élément phosphorescent est mélangé. C'est de ses travaux que date réellement une nouvelle phase dans l'étude des mélanges phosphorescents; avec ceux d'Urbain, de Kovalsky, de Bruninghaus, etc., ils ont permis d'entrevoir au moins une partie du mécanisme de la phosphorescence.

Entre temps Verneuil, Lénard et Klatt, Waentig, de Visser, montraient que la phosphorescence des sulfures alcalino-terreux est due aux faibles traces d'autres corps, contenus dans ces sulfures. M. Grune, Hoffman et Ducca ont fait pour le sulfure de zinc la même démonstration.

La phosphorescence du diamant semble elle-même liée à la présence des quelques impuretés (magnésie, chaux, fer), qui représentent les 2 p. 100 de cendres, obtenues avec tous les diamants, lorsqu'on les brûle (G. Lebon).

Il résulte de ces recherches que, parmi les substances inorganiques, seuls les sels d'uranium à l'état de pureté présentent le phénomène de la phosphorescence, et semblent devoir cette propriété à la structure spéciale de l'atome, structure qui se traduit par la régularité singulière du spectre uranique. Tous les autres corps phosphorescents sont des mélanges dans lesquels l'élément actif peut n'exister qu'à l'état de traces. Citons, pour fixer dès maintenant l'esprit, que Headden attribue la phosphorescence de certaines calcites à l'existence de corps du groupe de l'yttrium dans une proportion voisine de $\frac{1}{2\,500\,000}$.

Cette extrême sensibilité rend compte des difficultés que présentent ces études; car, avec un excitant aussi puissant que les rayons cathodiques, il faut procéder à une purification rigoureuse des corps employés, pour arriver à la disparition de la phosphorescence.

207. *Constitution d'un système phosphorescent.* — On peut donc dire que, sauf l'exception rapportée plus haut, tout système phosphorescent minéral est formé d'un mélange d'au moins deux substances, dans lequel l'une donne lieu à l'émission lumineuse proprement dite et est désignée sous le nom d'élément exciteur (Urbain), phosphorogène (Bruninghaus), luminophore (de Kowalsky); l'autre, dont le rôle est moins évident mais non moins nécessaire, porte le nom de diluant (Urbain, Bruninghaus) ou d'électro-gène (de Kowalsky).

Les phosphorogènes habituellement employés sont tous absor-

bants dans la partie visible du spectre, c'est-à-dire donnent naissance à des sels en général fortement colorés : manganèse, nickel, chrome, cuivre, plomb, argent, cadmium (Waggoner), antimoine, bismuth, praséodyme, néodyme, samarium; ou présentent au moins un spectre d'absorption : europium, terbium, gadolinium. Néanmoins les bandes de ce spectre ne correspondent pas à celles du spectre de phosphorescence. Elles n'en sont pas pourtant en général très éloignées (Bruninghaus). De toute manière le spectre donné par le mélange est toujours caractéristique du phosphorogène. Urbain déduit de ses observations sur l'europlum que la propriété du phosphorogène est une propriété atomique. Sans perdre son caractère, il se pourrait pourtant, d'après Bruninghaus, que la couleur de la phosphorescence soit en rapport avec la couleur de la combinaison moléculaire dans laquelle se trouve engagé le phosphorogène. Aussi vaut-il mieux dire, ainsi qu'Urbain lui-même, du reste, le propose dans son premier mémoire, que le spectre de phosphorescence doit être considéré comme une propriété des ions du phosphorogène.

Le diluant doit au contraire par définition être transparent pour la région du spectre correspondant au spectre de phosphorescence, émis par le phosphorogène. Lecoq de Boisbaudran a également montré qu'il doit être susceptible de dissoudre le phosphorogène, le mélange phosphorescent, d'après cet auteur, devant ses propriétés à la dissolution solide du phosphorogène dans le diluant. La simple juxtaposition des deux corps est, en effet, insuffisante pour l'obtention d'un mélange phosphorescent. Une calcination est nécessaire pour transformer cette juxtaposition en dissolution. Il résulte enfin des expériences de Bruninghaus que le diluant doit être bon isolant.

D'après Urbain, les propriétés du diluant seraient d'ordre moléculaire, par opposition aux propriétés d'ordre atomique du phosphorogène. Bruninghaus a vu également que le spectre de phosphorescence d'un mélange phosphorescent se déplace en général vers le violet, à mesure que le poids moléculaire du diluant augmente; mais cette règle, d'après cet auteur lui-même, ne saurait être considérée comme générale. Nous verrons, à propos de la discussion des théories de la phosphorescence, que, suivant Urbain et Bruninghaus, le rôle du diluant est surtout passif, tandis que, d'après de Kowalski, il constitue la source d'une partie de l'énergie mise en jeu, et mériterait le nom d'électronogène, sous lequel cet auteur la désigne.

208. *Loi de l'optimum.* — Un fait très important a été mis en lumière par Urbain et Scal, Bruninghaus, etc., au sujet des pro-

portions utiles entre les quantités de phosphorogène et de diluant, présentes dans le mélange. Si l'on dispose une série de tubes contenant, pour une même quantité de diluant, une quantité faible, mais graduellement progressive de phosphorogène, on constate, pour une même excitation, d'abord une augmentation de la phosphorescence croissant en même temps que les quantités de phosphorogène, puis, après un maximum, une diminution également progressive de la lumière émise pour des quantités de phosphorogène plus considérables. Il existe donc une proportion déterminée de diluant et de phosphorogène, pour laquelle le phénomène se manifeste avec le plus d'intensité. Urbain a donné à cette règle le nom de *loi de l'optimum* et a montré qu'on pouvait la formuler de la manière suivante :

Lorsque deux corps, A et B, fonctionnent l'un par rapport à l'autre comme phosphorogène et comme diluant, le pouvoir phosphorescent du mélange est une fonction continue de la concentration de A dans B. Cette fonction passe par un maximum pour une concentration faible de A dans B, généralement de l'ordre de 1 p. 100, et est minima, lorsque A et B sont purs.

Cette loi se vérifie d'une manière absolue lorsqu'il s'agit d'un spectre continu; lorsqu'au contraire la substance phosphorescente présente un spectre discontinu, — dans le cas des terres rares par exemple, — Urbain a vu que toutes les bandes ne présentent pas leur maximum d'intensité pour une même concentration du phosphorogène et complète sa loi de la manière suivante : *Lorsque l'émission du phosphorogène est constituée par un spectre discontinu, il arrive que chaque raie ou chaque bande se comporte d'une manière indépendante et présente l'optimum pour une teneur qui lui est propre.*

Ainsi complétée, la loi de l'optimum a une portée générale et reste absolument indépendante des conditions extérieures. Bruninghaus a, en effet, montré par des expériences précises, que l'optimum reste le même pour des variations de 1 à 40 dans l'intensité de la cause excitatrice. La nature de cette excitation, les variations de la température, sont également sans action sur la position de cet optimum. Enfin les proportions entre le phosphorogène et la substance active, servant de diluant, doivent être seules considérées. Si cette dernière substance (la chaux dans la majorité des expériences de Bruninghaus) est utilisée sous forme de combinaison saline, la nature de l'ion négatif est indifférente; et l'optimum correspond toujours à la même proportion de phosphorogène (oxyde de manganèse) et de diluant (oxyde de calcium).

Cette dernière proposition semble en contradiction avec des expé-

riences de M. de Kowalski qui a constaté que, dans un mélange de samarium et de sulfure de calcium, l'optimum est obtenu pour des quantités de phosphorogène beaucoup plus faibles que dans les expériences de MM. Urbain et Bruninghaus. L'existence d'un fondant (le sulfate de sodium) et la difficulté d'apprécier l'optimum sous l'influence de la lumière pendant l'excitation semblent être la cause de ces divergences. D'après Bruninghaus, les solutions très diluées présentent en effet une persistance plus longue de la phosphorescence, qui peut en imposer, si cet optimum n'est pas déterminé pendant l'excitation elle-même.

209. *Cas de la gadoline.* — Urbain a montré que la nature du diluant peut avoir une influence sur l'aspect général du spectre du phosphorogène. Employant alternativement la gadoline et la chaux, comme diluants d'un système dont le phosphorogène était constitué par l'euporium, il a pu constater que les spectres obtenus dans les deux cas étaient assez différents pour permettre l'étude d'un système ternaire, euporium-chaux-gadoline. De cette étude, il résulte que la présence d'une très faible quantité de gadoline suffit à donner le spectre caractéristique du mélange euporium-gadoline, bien que la chaux forme la presque totalité de la masse phosphorescente. Le phosphorogène semble donc, d'après cet auteur, pouvoir choisir son diluant.

Les recherches d'Urbain sur la gadoline l'ont amené à la découverte d'un fait intéressant. Il a constaté, en effet, que le mélange euporium-gadoline donne un spectre un peu différent suivant que la calcination a été faite aux environs de 1000° ou de 1600°. Or ce corps, suivant la température de sa calcination, se présente sous deux états allotropiques distincts. La nature du spectre peut donc varier, sinon dans sa structure, du moins dans l'intensité relative de ses parties, suivant l'état moléculaire d'un même diluant qui, sans changer de nature, peut se comporter comme deux diluants complètement différents.

210. *Loi de Stokes.* — Alors que l'on ne connaissait que la phosphorescence due à l'excitation lumineuse, l'étude des spectres de fluorescence fut longtemps dominée par la loi, formulée par Stokes et suivant laquelle la longueur d'onde de la lumière excitatrice constitue la limite extrême vers le violet du spectre de fluorescence ou de phosphorescence, provoqué par cette radiation. Plus simplement, *un rayon lumineux ne peut provoquer, en aucun cas, par fluorescence ou phosphorescence, une radiation d'une fréquence supérieure à la sienne.*

211. *Exceptions à la loi de Stokes.* — Bien que cette loi soit formulée dans la plupart des traités classiques, Lommel, depuis longtemps, avait montré qu'elle comporte des exceptions; Hagenbach, puis Lamanski, ont néanmoins contesté les résultats obtenus par Lommel. Les travaux plus récents ont porté à la loi de Stokes une atteinte définitive, au moins sous sa forme primitive. Nichols et Merritt ont, en effet, démontré, en généralisant leurs études sur la phosphorescence de la blende de Sidot, que le spectre de phosphorescence est évoqué en entier par l'excitation lumineuse, aussi bien dans ses parties de longueur d'onde plus courte, que dans les portions à longueur d'onde plus grande que la radiation excitatrice. Stark alla plus loin et montra que la répartition des intensités des différentes parties du spectre est indépendante de la longueur d'onde excitatrice. Les conclusions de Nichols et Merritt, et de Stark ont été corroborées par la majeure partie des observateurs. Wood, par exemple, dans ses intéressantes recherches sur la fluorescence de la vapeur de sodium, a montré que les différentes raies de ce spectre peuvent être excitées isolément, suivant les différentes sources d'excitation, mais sans que, pour cela, leur apparition soit soumise à la loi de Stokes. Comme nous l'avons vu plus haut, il s'agit là de phénomènes de résonance (§ 159).

Quoi qu'il en soit, la loi de Stokes est condamnée et la possibilité matérielle de l'éveil d'une vibration lumineuse de fréquence plus grande que celle de la source excitatrice, est universellement admise. Ce fait a son importance biologique au point de vue de l'explication de la synthèse chlorophyllienne.

212. *Part de vérité contenue dans la loi de Stokes.* — Néanmoins, si la loi de Stokes succombe sous sa forme absolue, elle comporte une part de vérité, que Stark, de Kowalski, Bruninghaus ont cherché à dégager.

Le premier de ces auteurs a conclu de ses recherches que, dans les cas de substances dont les bandes d'absorption s'estompent du violet au rouge, les maxima d'intensité des bandes de fluorescence sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde. Ce fait donne une signification générale à la loi de Lommel, qui avait déjà vu que, chez les corps à bande de phosphorescence unique, le maximum d'intensité de la bande de phosphorescence est toujours situé plus près de l'extrémité rouge du spectre que le maximum de la bande d'absorption.

Bruninghaus a étudié, d'une manière très précise, les rapports entre le spectre d'absorption et le spectre de phosphorescence.

Après avoir vérifié que les bandes de phosphorescence s'intercalent généralement entre les bandes d'absorption ou leur font suite, mais ne concordent généralement pas avec elles, cet auteur, dans une communication récente, pense pouvoir donner comme un fait très général, la loi de Stokes modifiée de la manière suivante : *Dans les corps phosphorescents, le spectre d'émission est décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption.*

Enfin Lénard a attribué dans ce décalage un rôle considérable au pouvoir inducteur spécifique du diluant, et a énoncé une loi, vérifiée par Pauli et d'autres auteurs, selon laquelle la longueur d'onde varie en raison inverse de la racine carrée de ce pouvoir inducteur spécifique : $\lambda\sqrt{D} = \text{constante}$. Cette loi se complète par les recherches de Kowalski, qui a montré que ce décalage peut être plus ou moins considérable. A basse température, les spectres se déplacent beaucoup vers le rouge. Le même auteur a vu que les spectres, dus à l'éclairement, présentent un recul du côté du violet par rapport aux spectres de cathodo-luminescence de Goldstein.

Théorie physique de la loi de l'optimum. — Cette non-concordance, mais cette parenté étroite des deux spectres qui, d'après de Kowalski, se manifeste d'une manière absolument précise dans le spectre des corps aromatiques, a permis à Bruninghaus de donner une explication physique de la loi de l'optimum.

Après avoir montré que cet optimum ne consiste, ni en une saturation de la dissolution solide, ni en une ionisation maxima, Bruninghaus étudie le rôle possible de l'égalité du nombre des centres excités et excitables, ou celui de l'excitation indirecte du phosphorogène par le diluant, et voit que les variations de ces deux facteurs ne sauraient donner une explication satisfaisante de la loi de l'optimum. Il est donc amené à formuler l'hypothèse, suivant laquelle la lumière qui sort de la matière est composée de radiations, pour lesquelles le phosphorogène est relativement transparent. Cette transparence est nécessaire pour que les rayons lumineux, émis de la profondeur de la masse, puissent parvenir à la surface. D'autre part, cette transparence n'étant que relative — et c'est le cas d'un simple décalage des bandes qui s'élargissent avec la concentration — une trop grande quantité de phosphorogène a pour résultat l'absorption des radiations venant de la profondeur de la masse, et une diminution de l'effet lumineux, par suite de la transformation de l'émission sélective en une émission thermique. Le mélange phosphorescent, au delà d'une certaine proportion des composants, se rapproche de plus en plus des propriétés du corps noir, par suite de l'augmentation de son pouvoir absorbant.

213. *Origine de l'énergie lumineuse dans la phosphorescence.*

— La non vérification de la loi de Stokes a suscité parmi les théoriciens un certain nombre d'hypothèses, capables d'expliquer l'origine du supplément d'énergie nécessaire à l'explication du phénomène. Einstein avait supposé que le centre fluorescent ne peut émettre une particule lumineuse qu'après en avoir absorbé deux. Les expériences de Kollhrausch ont établi qu'il y a proportionnalité simple entre l'intensité de la fluorescence et celle de la lumière au lieu d'une proportionnalité avec le carré de cette dernière intensité, comme l'aurait exigé la théorie. L'hypothèse la plus naturelle semble être que le déficit d'énergie est compensé par la force intramoléculaire ou intra-atomique. De Kowalski, qui avait d'abord adopté cette dernière explication, en a récemment proposé une autre, suggérée par Einstein, d'après laquelle l'énergie manquante serait empruntée au mouvement moléculaire. L'influence qui résulte de ses expériences de la température sur le phénomène lui font préférer cette hypothèse. Il a pu, en effet, constater que, sous l'excitation d'une radiation de $\lambda = 5770 \text{ \AA}$, provenant d'une lampe à mercure et après élimination soigneuse de toute radiation plus fréquente, on provoque dans la rhodamine basique un spectre de fluorescence ne dépassant pas du côté du rouge la limite $\lambda = 5570 \text{ \AA}$ à la température de $18-20^\circ$ et s'étendant jusqu'à $\lambda = 5650 \text{ \AA}$ à la température moyenne de -185° .

214. *Mécanisme de la phosphorescence. Théorie de l'ionisation.*

— Les recherches d'Urbain et de ses collaborateurs, si importantes au point de vue de la connaissance même des phénomènes phosphorescents, n'ont qu'effleuré la question du mécanisme même de l'émission lumineuse et du rôle respectif du phosphorogène et du diluant dans cette émission.

Schmidt avait émis l'hypothèse de l'ionisation du phosphorogène dans le diluant, cette ionisation étant nécessaire à la production de la phosphorescence. Les propriétés isolantes du diluant, la nécessité d'une dissolution solide rendaient cette ionisation très vraisemblable; mais les expériences de Bruninghaus sur la conductibilité électrique des mélanges phosphorescents, comparée à celle du phosphorogène pur, tendent à infirmer cette opinion.

215. *Théorie électronique.* — Les relations étroites entre le phénomène photoélectrique et la phosphorescence, signalées par de Kowalsky, Lénard et Sam Saeland, Stark et Stenborg, étudiées par Grotowski dans sa thèse et plus récemment par Butman, ont déterminé nombre d'observateurs à attribuer à une émission d'électrons

la cause déterminante de la phosphorescence. Cette hypothèse semblera plus compréhensible, si nous la faisons précéder d'une exposition des idées de J.-J. Thomson sur la luminescence.

J.-J. Thomson se sert des tubes de Wehnelt, et observe qu'en augmentant graduellement la différence de potentiel entre les électrodes, dont l'une, la cathode, est recouverte d'une couche d'oxyde alcalinoterreux, on obtient brusquement l'apparition de la luminosité pour une différence de potentiel extrêmement faible. Il suffit souvent d'une augmentation d'un centième de volt pour passer de l'obscurité complète à l'illumination du tube.

J.-J. Thomson en conclut que, pour rendre l'atome lumineux, il faut augmenter son énergie interne au-dessus d'une certaine valeur déterminée, dite valeur critique de luminosité. Cette valeur peut être atteinte par différents moyens dont le principal est le choc d'électrons. Ces derniers peuvent en effet pénétrer directement dans l'atome d'une manière plus ou moins durable, ou produire par le choc des rayons X très mous qui, absorbés par l'atome, en augmentent l'énergie interne. En un mot, cette surélévation d'énergie dépend du nombre et de la vitesse des électrons, c'est-à-dire de la densité du courant et de l'intensité du champ électrique. Si l'on fait intervenir l'énergie rayonnée dans l'unité de temps par l'atome, il est clair que pour une valeur déterminée du champ et de la densité de l'atome, l'énergie interne de tel ou tel système corpusculaire faisant partie de l'atome, ne s'élève pas au-dessus d'une limite déterminée. Si pour tous les systèmes formant l'atome, la valeur de l'énergie interne est inférieure à la valeur critique de luminosité, il n'y aura aucune lumière produite; si, au contraire, tel ou tel système atteint seul cette limite, on aura dans le spectre les seules lignes ou bandes correspondant à ce système. Ce raisonnement explique les différences de spectre d'un même corps, suivant les divers modes d'excitation.

216. *Hypothèses de de Kowalski et de Lénard.* — Ceci établi, nous pouvons aborder l'explication électronique du phénomène de la luminescence, en nous servant de la nomenclature de de Kowalski où *électronogène* remplace *diluant*, et *luminophore* se substitue à *phosphorogène*.

D'après cette hypothèse, l'excitation lumineuse ou électrique a pour résultat d'expulser de la substance *électronogène* une certaine quantité d'électrons, qui s'échappent de l'atome ou de la molécule avec une vitesse déterminée. On conçoit que l'effet est le même, qu'il s'agisse d'effet Hertz Hallwachs, ou de rayons secondaires de Curie et Sagnac, pourvu que l'énergie interne d'un groupement cor-

pusculaire de l'atome ou de la molécule électronogène soit très proche de la limite supérieure, au-dessous de laquelle les électrons formant le groupement peuvent coexister en équilibre. L'excitation aurait pour résultat de dépasser cette limite et de provoquer l'expulsion d'électrons; bien entendu, les corps les plus électropositifs remplissent le mieux cette condition.

Le système luminophore est un système corpusculaire, dont l'énergie interne est très proche de la valeur critique de luminosité. Les électrons, projetés par le système électronogène, peuvent, en venant au contact avec lui, se comporter de trois manières différentes. Si leur vitesse est petite, ils ne pénètrent que dans la couche superficielle du luminophore où ils se réfléchissent (Lord Kelvin) et changent de vitesse, en donnant naissance à des rayons Röntgen très mous, qui sont absorbés par l'atome luminophore. Si leur vitesse est très grande, ils traversent comme des boulets le système luminophore en lui abandonnant une partie de leur énergie. Enfin, pour une vitesse moyenne déterminée, ils pénètrent dans les couches attractives du luminophore, qui produisent un ralentissement de leur mouvement de translation, suffisante pour aboutir à leur absorption par le système luminophore. Là encore, deux cas peuvent se produire : ou l'augmentation d'énergie interne est telle qu'elle fait passer dans les couches superficielles des électrons qui sont expulsés, ou le système reste semi-stable, tout en conservant les électrons absorbés, et il en résulte une diminution partielle de son pouvoir luminophore.

D'après Lénard, le phénomène lumineux se produirait par le retour à l'atome de l'électron, qui en aurait été expulsé. Cette explication peut, du reste, se combiner avec la théorie de Kowalski. On peut en effet admettre que le temps nécessaire au retour définitif de l'électron à sa position première correspond à la persistance lumineuse, et dépend de la durée de l'expulsion, hors de l'atome du phosphorogène, des électrons émis en raison de l'élévation de son énergie interne. Mais on comprend moins bien dans cette hypothèse, pourquoi le spectre de phosphorescence d'un mélange est plutôt celui du phosphorogène que celui du diluant.

De toute manière, les électrons émis par l'électronogène produisent, en frappant le système luminophore, une élévation de l'énergie interne de ce dernier, dont la valeur critique de luminosité se trouve bientôt dépassée; et la lumière apparaît.

217. *Systèmes primaires.* — Cette hypothèse fournit une explication satisfaisante des phénomènes connus. Dans le cas d'un système binaire, l'explication est celle que nous avons donnée; mais on conçoit

que les électrons provenant d'un atome puissent provoquer dans des atomes de même nature un dépassement de la valeur critique de luminosité, ou absorber directement les rayons lumineux et leur emprunter l'énergie nécessaire à ce dépassement. C'est le cas des corps qui présentent, comme les sels d'uranyle (J. Becquerel) ou la vapeur du sodium (Wood), une relation bien définie entre leurs spectres d'absorption et de phosphorescence. D'après Jean Becquerel, les électrons expulsés resteraient temporairement dans une autre partie de l'atome ou du radical. L'émission lumineuse serait produite par leur retour à la position primitive d'équilibre. De Kowalski donne le nom de photoluminescence primaire à ces systèmes phosphorescents, composés d'un seul corps.

218. *Les électrons de phosphorescence.* — Cette mise en liberté des électrons peut être directement mise en évidence, comme l'a fait Percy Hodge, en mesurant la conductibilité d'une solution d'une substance fluorescente. Cet auteur, expérimentant avec une solution alcoolique d'éosine sous une différence de potentiel de 2 volts, a constaté, par exposition à la lumière, une augmentation de conductibilité, allant de 10 à 15 p. 100. Il faut noter néanmoins que des expériences de même genre ont donné des résultats assez contradictoires entre les mains d'autres auteurs (Cunningham, Regener, Nichols et Merritt, Camichel).

Les électrons, mis en jeu dans le phénomène, sont ceux que Stark a désignés sous le nom d'électrons de valence. D'après cet auteur, les fonctions d'absorption et d'émission lumineuses sont dévolues à ces seuls électrons. Dans cette théorie, la fluorescence et la phosphorescence sont dues aux déplacements de ces électrons, particulièrement mobilisables. Sous l'influence de la lumière ou d'une autre source d'énergie, la séparation et le retour de ces électrons par rapport à l'atome sont l'origine de la fluorescence. Leur oscillation prolongée donne naissance à la phosphorescence durable. Leur issue définitive serait de même l'origine de l'effet photoélectrique. Les idées de Stark ont été admises par nombre d'auteurs récents, parmi lesquels il faut citer Steubing.

Nous n'avons pas besoin d'insister ici sur la simplification apportée à cette théorie par notre hypothèse de la situation interatomique et non intraatomique de ces électrons de valence. L'explication de leur oscillation dans la molécule ou entre deux molécules devient ainsi beaucoup plus compréhensible et reste compatible avec la solidité incontestable de l'édifice atomique.

219. *Luminescence du radium.* — Les sels de radium possèdent la singulière propriété d'être spontanément luminescents, ainsi que l'a établi P. Curie. Cette luminosité s'observe au maximum sur le produit desséché; elle diminue à l'air humide (Giesel), mais est néanmoins sensible dans les solutions.

Debierne a noté également la luminescence spontanée des sels d'actinium.

Les conditions de phosphorescence des sels radifères ne sont pas encore bien connues. Il est probable que les rayons qui en émanent, agissent comme excitateurs à la manière des rayons cathodiques, et que le sel de radium joue un rôle dans le mélange phosphorescent, au même titre que les autres métaux alcalinoterreux. Quant à la substance phosphogène, on n'est pas encore fixé sur son existence ou sa nature; néanmoins les modifications que l'on observe dans la luminosité d'un sel radifère, permettent de supposer que les impuretés jouent un rôle important dans cette émission.

L'examen spectroscopique de la lumière émise par les sels radifères, n'a pas permis de trancher la question d'une manière définitive. M. et Mme Huggins ont montré que le spectre obtenu est un spectre continu, contenant en outre des bandes pouvant être identifiées avec celles de l'azote. Ce spectre de bandes ne se produit pas dans un vide parfait (Crookes, Dewar). Cette phosphorescence de l'azote peut être obtenue à une certaine distance du cristal radifère et être remplacée par les bandes de l'hélium dans une atmosphère ne contenant que ce gaz (Himstedt et Meyer). Stark et Giesel ont observé le même phénomène à l'aide du polonium. Quant à l'actinium, Giesel a trouvé dans son spectre de phosphorescence, des raies brillantes, qui ont pu être attribuées au didyme, contenu dans le sel. Dans ce cas, ce dernier métal semble agir comme phosphogène.

220. *Phosphorescence des corps organiques.* — La théorie de l'émission électronique permet également d'interpréter facilement la phosphorescence des corps organiques. Dans leur molécule compliquée, certains groupements agissent comme électronogènes, les autres comme luminophores, formant ainsi une transition entre les systèmes primaires et les systèmes binaires.

Mayer a le premier signalé le rapport qui existe entre la constitution des corps organiques et leur pouvoir fluorescent. Kauffmann a étudié d'une manière détaillée cette intéressante question et a conclu de ses recherches : 1° que tous les corps contenant certaines chaînes fermées, hétérocycliques, telles que le noyau hexagonal du benzène,

ceux de l'azine, de l'acridine, de l'oxazine, etc., sont susceptibles de devenir luminescents à l'état de vapeur, sous l'action des décharges de Tesla; 2° que cette faculté luminescente est accrue par l'adjonction à la molécule d'autres groupements atomiques, comme par exemple le groupe carboxyle, acrylique, etc.

Dziedzicki et de Kowalski ont obtenu des résultats analogues, et ont montré que la constitution de la molécule exerce aussi une influence, le maximum de fluorescence se montrant dans la position para.

Les mêmes auteurs ont étudié également l'influence des groupements divers sur les limites du côté rouge ou du côté violet des spectres de phosphorescence des composés benzéniques. Il résulte de leurs recherches que l'on peut diviser, suivant leur action, les groupes accessoires en deux classes : les groupes bathophosphiques, dont l'adjonction a pour résultat une extension du spectre sur le rouge et les groupes hypophosphiques, qui provoquent un recul vers le violet.

Parmi les premiers il faut citer le groupe nitrile CN et le groupe carboxylé COOH; parmi les seconds l'oxydrile OH et le groupe CH³. Les auteurs attirent l'attention sur le fait que les groupements bathophosphiques sont surtout électronégatifs, et les groupes hypophosphiques, électropositifs.

221. *Persistance de la phosphorescence.* — Nous avons vu plus haut que le deuxième caractère de la phosphorescence est, avec l'intensité, la persistance de l'émission lumineuse après la suppression de la cause excitatrice.

Cette propriété est absolument distincte de la précédente; dans un mélange phosphorescent binaire, l'optimum de persistance est, d'après Bruninghaus, différent de l'optimum d'intensité et coïncide, en général, avec une dilution plus grande du phosphorogène.

L'étude de la décroissance de la luminosité est dominée par l'observation de Lénard et Klatt. Suivant ces auteurs, les diverses bandes ou raies qui constituent le spectre de phosphorescence, possèdent une individualité propre; et cette indépendance se manifeste d'une manière remarquable par des différences de durée de l'émission lumineuse après la disparition de l'excitation. Il en résulte que, pendant sa décroissance, la couleur de la phosphorescence peut changer sensiblement suivant la disparition plus ou moins rapide de telle ou telle partie du spectre.

L'analyse de ces phénomènes de décroissance a été faite par E. Becquerel, Nichols et Merritt, de Kowalski, Werner, Waggoner, etc. Les résultats obtenus par ces auteurs sont assez différents. La

formule exponentielle de décroissance donnée par Becquerel n'a pas été complètement vérifiée par les auteurs subséquents. Nichols et Merritt, de Kowalski, Waggoner admettent l'existence d'une double influence, celle de l'intensité et celle de la durée de l'excitation.

Les variations de ces deux facteurs donnent deux courbes qui se coupent en un point, correspondant au maximum de la persistance pour chaque raie. L'existence de ce maximum a été constaté expérimentalement par de Kowalski et Waggoner. Ce dernier auteur a vu que les mêmes lois régissent les phosphorescences de longue et de courte durée.

Pour Werner au contraire, la longueur de la persistance ne dépend pas de l'intensité de l'excitation, et un peu seulement de sa durée. D'après lui, la disparition de la phosphorescence peut être décomposée en deux phases : une première, rapide, suivie d'une période de décroissance lente. La durée relative des deux périodes varie avec le mode d'excitation, le procédé de préparation du composé phosphorescent — sulfures de zinc et de strontium dans l'espèce — et le temps écoulé depuis cette préparation.

Les bandes à disparition rapide peuvent, conformément aux observations de Lénard et Klatt, être excitées par des sources faibles; celles à disparition lente proviennent d'une excitation intense. Il semble également, d'après Werner, que le processus lent et le processus rapide sont dus, lorsqu'on emploie la lumière, à des radiations de longueurs d'onde différentes.

Les rayons de très grande longueur d'onde semblent activer la rapidité de la décroissance de la phosphorescence. Leur action sur un écran phosphorescent qui vient d'être exposé à une source d'excitation, se manifeste par une augmentation brusque de la luminescence, suivie ensuite d'une disparition rapide. Cette propriété curieuse des rayons infrarouges admise par tous les auteurs, G. Lebon, Becquerel, Dahms, Nichols et Merritt, etc., en ce qui concerne les sulfures alcalinoterreux, n'était pas admise pour les écrans au sulfure de zinc. Ives et Luckiesh ont montré récemment que la loi est générale et que l'on peut observer la disparition de la phosphorescence de cette substance sous l'action des rayons infrarouges, en se mettant dans des conditions favorables.

L'intensité de cette action semble du reste en raison directe de la persistance et ne s'exerce que faiblement, d'après Waggoner, sur les corps à extinction rapide. Nous aurons à rechercher, à propos de la thermoluminescence, l'explication que l'on a donnée de ce phénomène.

222. *Phosphorescences invisibles.* — On peut étudier, sous cette dénomination un peu paradoxale que l'on doit à Gustave Lebon, deux ordres de phénomènes absolument différents. L'invisibilité de la phosphorescence peut, en effet, être due à deux causes : ou bien les radiations émises sont en dehors du spectre visible ; ou bien elles appartiennent au spectre visible ; mais leur intensité est insuffisante pour impressionner la rétine.

Phosphorescences invisibles par défaut d'intensité. — Cette dernière forme de phosphorescence présente un intérêt assez considérable au point de vue théorique et semble avoir été un peu trop négligée. G. Lebon a montré, en effet, qu'après l'exposition de quelques secondes à la lumière du jour, un corps enduit de sulfure de calcium devient complètement obscur au bout de deux ou trois journées de séjour à l'obscurité absolue. Il émet néanmoins des radiations susceptibles d'impressionner une plaque photographique, cette dernière étant capable d'intégrer les impressions lumineuses qu'elle reçoit pendant des poses, qui peuvent varier de quelques heures à quelques mois. Ces rayons s'affaiblissent, en effet, graduellement et, dans les expériences de G. Lebon, le temps de pose nécessaire à l'obtention d'une image trois jours après l'insolation était de deux heures, de douze heures après quinze jours, de trente heures au bout de vingt-cinq jours ; quarante jours de pose étaient nécessaires pour obtenir un cliché six mois après l'excitation et on obtenait encore des traces d'images au bout de dix-huit mois par une pose de soixante jours.

Cet affaiblissement progressif semble assez en faveur de l'existence d'une véritable oscillation électronique entre les divers atomes, formant le corps ou le mélange phosphorescent, ces oscillations persistant plus ou moins longtemps suivant la nature chimique des corps, et allant en s'amortissant avec le temps.

Phosphorescence invisible par excès ou défaut de longueur d'onde. — Toute autre est la fluorescence ou la phosphorescence invisible, due à l'émission d'un spectre, situé en deçà ou delà du spectre visible. Lenard et Klatt, Schuhknecht, Pauli, etc., ont ébauché l'étude des radiations invisibles dans certains spectres de phosphorescence. Pauli a pu obtenir, à l'aide de plaques sensibles à la cyanine, des images spectrographiques s'étendant jusqu'à $\lambda = 9\,500 \text{ \AA}$. Du côté de l'ultraviolet, le sulfure de calcium lui a donné un spectre, allant jusqu'à $\lambda = 3\,000 \text{ \AA}$ et même, parfois, envahissant momentanément l'ultraviolet extrême. Les résultats ont été moindres avec le sulfure de strontium, nuls avec le sulfure de baryum. Pauli a également noté l'influence excitatrice des vibrations ultraviolettes et

l'action extinctrice des bandes infrarouges sur la partie visible du spectre.

Il serait intéressant d'étudier la phosphorescence de substances, ne donnant aucune radiation visible et ne produisant qu'un spectre ultraviolet ou infrarouge. Mais une telle étude est hérissée de difficultés. Pauli, néanmoins, a obtenu deux sulfures phosphorescents, dont l'un n'émet que des radiations infrarouges et l'autre des radiations ultraviolettes.

223. *Influence de la température sur la phosphorescence. Thermoluminescence. Cryoluminescence.* — Lorsqu'on chauffe un système phosphorescent, qui vient d'émettre de la lumière à la suite d'une excitation électrique ou lumineuse, on constate les phénomènes suivants, indiqués par Dufay, Couton, précisés par les travaux d'Edmond, puis d'Henri Becquerel. Le système devient lumineux à une température très inférieure à celle à laquelle les premières radiations lumineuses apparaissent normalement. Il y a donc phosphorescence; mais l'émission lumineuse ne se prolonge pas, comme dans les cas précédents, aussi longtemps que dure l'excitation. Après avoir passé par un maximum, elle diminue et disparaît bientôt. Puis une fois le corps refroidi, il est impossible de provoquer de nouveau la luminescence par la chaleur, tant qu'une cause extérieure n'est pas intervenue pour lui restituer sa propriété première. Tout se passe comme si le système possédait une somme déterminée de phosphorescence possible, et qu'une fois cette somme dépensée, il soit incapable de la récupérer par un réchauffement nouveau.

Si l'on veut étudier de plus près le mécanisme de la thermoluminescence, on peut ne pas attendre l'extinction du système après l'excitation et faire intervenir la chaleur pendant la phase de persistance. On voit alors la luminosité s'accroître, passer également par un maximum et s'éteindre plus rapidement que si le système phosphorescent avait été livré à lui-même.

224. *Effet du refroidissement.* — On peut inverser l'expérience de la manière suivante. Un système phosphorescent au début de sa phase de persistance est plongé dans l'air liquide. La phosphorescence diminue avec la température et disparaît; mais si l'on ramène le corps à la température ordinaire, la luminescence reparait à la température à laquelle s'était produite l'extinction, et la phase de décroissance se poursuit, comme si elle avait simplement subi un temps d'arrêt du fait du refroidissement.

Par exemple, Pictet a vu les sulfures de baryum, de calcium, de strontium, perdre leurs propriétés phosphorescentes entre -70 et -100° . Dewar, Ch. Henry ont constaté que le sulfure de zinc phosphorescent s'éteint aux environs de -79° . Auguste et Louis Lumière ont obtenu des résultats analogues. Le Roux a expérimenté un sulfure de calcium bleu dont l'extinction ne se produisait qu'à -191° et reprenait progressivement sa phosphorescence à partir de cette température, lorsqu'on réchauffait le milieu.

225. *Nature de la thermoluminescence.* — La thermoluminescence est essentiellement différente des phosphorescences que nous avons étudiées jusqu'ici. La chaleur ne semble pas être une source d'excitation directe (Matout); elle agit en amenant, pour ainsi dire, l'expulsion d'une certaine quantité de luminosité, persistant à l'état potentiel dans ce système, à la suite d'une excitation antérieure qui peut remonter à un temps indéterminé, plus de dix-huit mois dans les expériences de G. Lebon. Cette persistance d'une certaine quantité d'énergie ne semble du reste exister que chez les systèmes phosphorescents binaires. Les sels d'uranyles à l'état de pureté ne présentent, d'après Jean Becquerel, aucun phénomène de thermoluminescence.

L'élévation de température peut également exercer une action sur la couleur de la phosphorescence. Nous avons vu que d'après de Kovalsky le refroidissement recule le spectre de phosphorescence vers le rouge. La chaleur produit, bien entendu, l'effet inverse et le déplace vers le violet; cette règle n'est pourtant pas sans exceptions. Pour les sels d'uranyle par exemple, Jean Becquerel, opérant avec Kamerling Onnes à la température de solidification de l'hydrogène, a vu les bandes se déplacer vers les petites longueurs d'onde. D'autre part, le sulfure de strontium violet passe par les teintes suivantes aux diverses températures : violet à -20° , violet bleu à $+20^{\circ}$, bleu clair à 40° , vert à 70° , jaune à 100° , orangé à 200° . La gamme est, comme on le voit, inverse. Il est vrai que l'on pourrait expliquer l'anomalie par l'apparition progressive de radiations infrarouges qui éteignent principalement les rayons les plus réfrangibles du spectre. Il serait intéressant de vérifier — ce qui n'a pas été fait à notre connaissance — si ce déplacement du spectre s'opère conformément à la loi de Lenard : $\lambda\sqrt{D} = \text{constante}$, et est en relation avec les variations de la conductibilité électrique du système sous l'influence de la chaleur.

226. *Cryoluminescence.* — Le déplacement de la longueur d'onde sous l'influence de la chaleur pourrait peut-être, donner une expli-

cation du phénomène de cryoluminescence, c'est-à-dire phosphorescence sous l'action du froid. Dewar, Michaeli ont en effet observé que certaines matières organiques, comme le lait, les œufs, les plumes, le coton, etc., deviennent phosphorescents lorsqu'on les plonge dans l'air liquide, ou mieux dans l'hydrogène liquide. On peut supposer que, par suite d'un ralentissement de la longueur d'onde, le refroidissement a transformé une phosphorescence invisible en une phosphorescence visible. Il est vrai que l'on peut aussi admettre que la brusque modification moléculaire, qui résulte de ce refroidissement intense, s'accompagne de phénomènes pouvant être rapprochés de la triboluminescence, que nous étudierons plus loin.

En somme, dans tout corps phosphorescent, on peut observer trois phases :

Une phase froide, pendant laquelle le corps absorbe l'énergie extérieure et n'en irradie point;

Une phase durable, pendant laquelle il y a à la fois absorption et émission d'énergie;

Une phase chaude, pendant laquelle le corps émet l'énergie accumulée, mais ne peut pas en absorber de nouvelle.

Les degrés thermiques qui limitent ces différentes phases sont essentiellement variables suivant les corps chimiques. Ainsi, certains corps fluorescents peuvent être considérés comme étant dans la phase chaude, même à la température de l'air liquide. D'autres corps, au contraire, ne deviennent phosphorescents qu'à haute température. La phase froide commence, par exemple, pour le soufre à 250°, pour le sulfure de baryum à 200°.

227. *Théorie chimique de la thermoluminescence.* — Comment agit la chaleur pour déterminer la thermoluminescence? Matout, qui a étudié ces phénomènes de très près, rapproche l'action de la chaleur sur la phosphorescence de la propriété de quelques corps phosphorescents, qui perdent leur coloration sous l'influence d'une élévation de température. Certaines fluorines, par exemple, présentent une décoloration progressive en même temps qu'une thermoluminescence marquée, lorsqu'on les soumet à une élévation de température. La coloration a complètement disparu quand toute la thermoluminescence est émanée. Si l'on soumet ensuite la fluorine à une excitation prolongée : étincelle électrique, rayons X, rayons cathodiques et principalement rayonnement du radium, on voit réapparaître en même temps la couleur de la fluorine et sa propriété de devenir phosphorescente sous l'action de la chaleur. Matout en

conclut, avec beaucoup de vraisemblance, que la thermoluminescence est due à l'action chimique d'éléments, en quantité probablement infime, qui se dissocient et se combinent alternativement, suivant les actions extérieures auxquelles ils sont soumis. Cette opinion est à rapprocher de l'hypothèse de Debiérne, qui a formulé une théorie chimique de la phosphorescence, d'après laquelle tous les phénomènes lumineux, décrits sous ce nom, seraient liés à des modifications chimiques de très faibles quantités de matière. Nous nous trouvons là encore sur les limites de la physique et de la chimie; car si l'on admet la théorie, suivant laquelle la quantité élémentaire d'électricité est, comme nous l'avons vu § 76, considérée comme un corps simple au point de vue chimique, les théories électrochimiques et chimiques de la phosphorescence ne présentent pas entre elles l'antinomie que l'on pourrait croire et semblent parfaitement conciliables. De toutes manières, dans le système oscillant mécanique (Andrew Stephenson), électrique ou chimique, qui a pour caractéristique la production de vibrations lumineuses, la chaleur intervenant produit une augmentation d'énergie interne aboutissant, d'abord à une accélération des oscillations, puis à la genèse d'un système relativement stable, dans lequel les propriétés de phosphorescence sont abolies. Les causes habituelles d'excitation et principalement l'action du radium ont pour effet de détruire cet édifice stable et de lui rendre, avec son instabilité première, son aptitude à la phosphorescence.

Rappelons à ce sujet l'analogie de ces phénomènes, avec ce que nous avons dit § 172 des recherches d'Elster et Geitel sur l'effet photo-électrique des roches et des cristaux de sels alcalins, exposés aux rayons cathodiques ou au rayonnement du radium.

228. *Chimiluminescence*. — Les phénomènes de thermoluminescence forment donc une transition naturelle entre les phosphorescences, dues aux excitations radiantes, et la chimiluminescence ou émission de lumière au cours de phénomènes chimiques, ne s'accompagnant pas d'une élévation thermique, suffisante pour expliquer cette émission par la loi de Kirchoff.

Dans cette catégorie de phénomènes, la luminescence du phosphore a été, bien entendu, la plus étudiée. On sait que ce corps, placé dans une atmosphère contenant de l'oxygène, s'oxyde spontanément et se transforme en acide phosphorique en produisant une phosphorescence continue, qui est l'origine du nom de ce corps simple. Joubert attribuait l'action lumineuse à l'oxydation exclusive de la vapeur de phosphore. Jungfleisch a montré que le phénomène est

plus compliqué et que, si l'on fait passer sur le phosphore un gaz inerte (acide carbonique, azote), la phosphorescence disparaît entièrement au voisinage du phosphore et n'apparaît que très faiblement à la sortie du gaz dans l'atmosphère, bien que les vapeurs de phosphore soient formées et entraînées par les gaz. D'autre part, il résulte des recherches de L. et E. Bloch, que l'oxygène pur ne provoque pas la phosphorescence, et que ce phénomène se produit seulement au contact de l'oxygène raréfié, dans des limites de pression assez étroitement définies. Enfin, si l'on fait passer sur le phosphore un courant d'air assez rapide, on constate que la phosphorescence se sépare, pour ainsi dire, du phosphore et apparaît dans le tube d'aspiration à une distance d'autant plus grande que le débit de gaz est plus grand. En réglant ce débit, L. et E. Bloch ont pu faire apparaître la phosphorescence à plusieurs mètres en aval du corps solide.

Jungfleisch avait supposé que la phosphorescence est due non à l'oxydation directe du phosphore, mais à celle de l'anhydride phosphoreux. Schenk, Mihr et Bauthien démontrèrent que l'anhydride phosphoreux décharge l'électroscope. D'autre part, en même temps que la phosphorescence, on constate toujours la production d'une petite quantité d'ozone. Or, la combustion directe du phosphore dans l'oxygène ne s'accompagne pas de polymérisation de ce gaz. L. et E. Bloch, dans des expériences très précises, purent démontrer que l'ionisation de l'air, la phosphorescence et la production d'ozone sont solidaires et peuvent être reconnues ensemble à une certaine distance du phosphore. Ils en concluent que ces trois phénomènes ne sont pas dus à l'oxydation directe du phosphore, mais à celle de l'anhydride phosphoreux.

Les ions produits au cours de ces phénomènes présentent une mobilité très faible signalée par Harms et constatée par L. et E. Bloch. Ces derniers auteurs comparent ces gros ions à ceux que l'on rencontre dans les flammes et rapprochent la phosphorescence des phénomènes lumineux, se produisant au cours des combustions vives. Ce rapport entre l'ionisation et la phosphorescence n'est pourtant pas absolument constant et L. Bloch a montré que la phosphorescence de l'arsenic ou du soufre ne s'accompagne d'aucun phénomène de conductibilité.

La plupart des autres cas de chimiluminescence se rapprochent de l'action du phosphore. Trautz a étudié un grand nombre de réactions accompagnées de luminescence; l'action de l'eau oxygénée sur un mélange d'aldéhyde formique et de pyrogallol produit, entre autres, une lueur d'un beau rouge feu. De même, E. Wedekind a observé

une belle luminescence verte en mélangeant des solutions éthérées de $\text{Cl}^{\text{C}}(\text{Azo}^2)$ et $\text{C}^{\text{H}}\text{MgBr}$.

Une mention particulière doit être consacrée aux phénomènes qui accompagnent l'hydratation du sulfate de quinine. Signalés par G. Lebon, étudiés par Miss Gates, Kalähne, ils consistent en une phosphorescence et une ionisation de l'air, cette dernière étant un peu spéciale, en ce sens qu'elle ne présente aucune tendance à la saturation. De Broglie et Brizard, étudiant de près cette phosphorescence, ont vu que, si l'on opère sur des cristaux d'un certain volume, on peut décomposer la phosphorescence en une série d'éclairs, rappelant l'aspect du spinthariscopes, et s'accompagnant parfois de décrépitation et de projection de matière. L'origine des phénomènes devrait donc être recherchée, d'après ces auteurs, non dans une action chimique proprement dite, mais bien dans des décharges électriques, produites au moment de la rupture de lamelles cristallines, soumises à des efforts brisants.

229. *Cristalloluminescence. Lysiluminescence.* — La phosphorescence du sulfate de quinine peut donc être identifiée avec les luminescences cristallines constatées, soit lors de la cristallisation de certains corps (acide arsénieux, fluorure de sodium, sulfate de potassium, etc.), soit lors de leur dissolution (Rose Baudrowski). L'étude des phénomènes électriques qui se produisent à ce moment dans les cristaux, doit être, depuis les travaux de Gernez, confondue avec celle de la triboluminescence.

230. *Triboluminescence.* — On désigne ainsi, depuis Wiedeman, la luminescence produite par une action mécanique brusque. L'étude de ce phénomène, connu depuis le commencement du XIX^e siècle (Placidus Heinrich, Dessaignes, etc.), fut longtemps délaissée malgré les observations isolées de Krafft, Hermillian, Arnold, Andreocci, Decker, etc. Tschugaeff la remit à l'ordre du jour dans un travail important, au cours duquel il étudia la triboluminescence de plus de 500 corps et reconnut cette propriété à 6 composés inorganiques dont le silex et 127 corps organiques, parmi lesquels le sucre, les combinaisons cycliques et surtout les alcaloïdes et leurs sels se trouvent au premier rang. Dans une série de communications datant de 1903, Gernez montra que les phénomènes lumineux, attribués à la cristallisation du sulfate de potassium, sont dus, non à cette cause passagère, mais aux ruptures cristallines qui se produisent à ce moment, et étendit ces conclusions à un grand nombre de corps.

Il est intéressant de retrouver, dans cette forme de luminescence

qui semble si éloignée des phosphorescences dues à l'action des radiations, la même action des impuretés dans le corps en expérience. Bistzijek et Gyr ont, les premiers, attiré l'attention sur ce fait. Hans Grüne prépara sous le nom de *Funckenkörper* (corps étincelant) un sulfure de zinc, renfermant une trace de manganèse, qui s'illumine, soit sous l'action de la lumière, soit sous l'influence de chocs.

Karl a obtenu des corps assez triboluminescents pour que l'émission de lumière puisse être constatée en plein jour. Pour cela, il chauffe à 1200 degrés du sulfure de zinc avec de l'azotate de manganèse, de l'acide silicique, stannique, ou mieux encore avec du stannate ou du silicate de manganèse. L'analogie est encore plus apparente lorsque l'on constate que, seuls, parmi les composés inorganiques, les sels d'uranium, et mieux d'uranyle, possèdent la triboluminescence lorsqu'ils sont à l'état de pureté.

Triboluminescence par rayons α . — Une véritable transition entre les phosphorescences par radiations et les phosphorescences par actions mécaniques est établie par celle qui est due à l'action des rayons α . Il s'agit en effet de particules matérielles, possédant une masse beaucoup plus considérable que les rayons cathodiques ou β , et animées d'une vitesse, moindre que celle de ces derniers, mais néanmoins considérable. Le phénomène de scintillement qu'ils provoquent sur les écrans, est dû à la dissociation de centres actifs par une suite de chocs, (Marsden, Rutherford) et peut être considéré comme une véritable triboluminescence.

231. *Théories de la triboluminescence.* — On a voulu expliquer la triboluminescence par la possibilité de la formation de corps tautomères. Armstrong et Lowry, qui émettent cette hypothèse, signalent l'absence de phosphorescence chez les corps ne pouvant pas exister sous deux formes tautomériques. Cette théorie n'est pas vérifiée dans nombre de cas. Le rôle de la chaleur ne saurait non plus être invoqué, puisque les phénomènes de triboluminescence sont facilement obtenus dans le sein d'un liquide.

Egerton invoque les perturbations dans le mouvement des électrons, résultant de la rupture des lamelles cristallines. Les recherches sur les phénomènes piézoélectriques ont établi l'importance des phénomènes électriques liés à la torsion des corps cristallisés et rendent vraisemblable cette explication. On comprend ainsi que l'émission lumineuse, résultant de ces perturbations, se produise avec plus de facilité chez les substances radioactives ou phosphorescentes.

232. *Phosphorescence et mobilisation d'électrons.* — De cette analogie, de la coexistence fréquente de la phosphorescence et de l'ionisation gazeuse, § 163, on peut conclure d'une manière générale que les phénomènes de luminescence sont dus à des mouvements d'électrons, qui peuvent se produire sous des causes diverses, mais nécessitent le plus souvent l'intervention de trois facteurs : 1^o une substance entrant en vibration (phosphorogène, luminophore); 2^o une substance accessoire dont le rôle semble moins bien défini, mais dont la présence est une condition nécessaire du phénomène (diluant, électronogène), enfin 3^o une cause qui met en action le système et peut être constituée par une forme quelconque d'énergie (lumière, radiations, chaleur, action mécanique).

Pour bien résumer le rôle respectif de ces trois facteurs, on ne saurait mieux faire que de comparer, avec Matout, le système phosphorescent à un instrument à cordes. Le phosphorogène se comporte comme la corde vibrante, le diluant comme la caisse de résonance, et la cause excitatrice agit comme l'archet ou le marteau, qui constitue la cause efficiente de l'émission sonore.

BIBLIOGRAPHIE

- WIEDEMANN. *Ann. de chim. et de physique*, série V, t. 21, p. 449. — *Wied. Ann.*, série IV, t. 30, p. 446.
- E. BECQUEREL. *Ann. chim. et physique. J. de Physique. C. R. Ac. sciences, passim*, depuis 1833. — *La lumière, ses causes et ses effets*, Paris, 1867, t. 1, livre VI.
- ZELLER. *Phys. Rev.*, 1910, t. 31, p. 367.
- BRUMINGHAUS. *Th. doct. Sciences*, Paris, 1910. — *Radium*, 1907, t. 4, p. 416. — *C. R. Ac. sciences*, 1911, t. 152, p. 1578.
- JEAN PERRIN, cité par Urbain. *Introduction à l'étude de la spectroscopie*, p. 166.
- VINCENZO CASCARILO. *Collection académique*, partie étrangère, t. 4.
- CANTON. *Transact. philosophiques*, 1768, p. 337.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. *C. R. Acad. sciences*, 36 notes diverses à partir de 1884, t. 100.
- URBAIN. *Journ. de chimie physique*, 1906, t. 4, p. 232. — *C. R. Ac. sciences*, 1907, t. 143, p. 825; 1908, t. 147, p. 1472. — *Introduction à l'étude de la spectroscopie*, Paris, Hermann, 1911.
- DE KOWALSKY. *Radium*, 1907, t. 4, p. 229; 1910, t. 7, p. 56. — *Soc. Helvét. de sciences naturelles*, Fribourg, 1907. — *Soc. française de Phys.*, 1910, 7 janvier. — *C. R. Acad. sciences*, 1907, t. 145, p. 391 et 1270.
- VERNEUIL. *C. R. Ac. sciences*, t. 103, 600 et t. 104, p. 501; 106, p. 1104; 107, p. 101.
- LÉNARD et KLATT. *Ann. der Physik.*, 1904, n^o 1.
- DE VISSER. *Rec. trav. chimique des Pays-Bas*, t. 20, p. 435.
- G. LEBON. *Evolution des forces*, Paris, Flammarion, 1906. — *C. R. Ac. sciences*, 1903.
- HEADDEN. *Amer. Journ. of Science*, 1906.
- WAGGONER. *Phys. Rev.*, 1908, t. 27, p. 209; 1910, t. 31, p. 358.
- LÉNARD. *Ann. der Physik. und Chem.*, 1900, t. 2, p. 359 et 1902, t. 8, p. 149; 1910, t. 31, p. 642.
- URBAIN et SCAL. *C. R. Ac. sciences*, 1907, p. 30, p. 144 et 1363.
- STOKES. *Trans. philos.*, 1852, p. 463; 1853, p. 385. — *Ann. Phys. et chimie*, série III, t. 38, p. 491, t. 39, p. 253, t. 40, p. 580.
- LOMMEI. *Poggend. Ann.*, 1871, t. 143, p. 26. — *Wied. Ann.*, 1873, t. 3, p. 251.
- HAGENBACH. *Poggend. Ann.*, 1872, t. 146, p. 65, 232, 275, 508. — *Wiedern. Ann.*, 1879, t. 8, p. 367.

- LAMANSKY. *Journ. de Phys.*, 1879, t. 8, p. 367.
- NICHOLS et MERRITT. *Jahrb. d. Rad. und Elec.*, 1905, t. 2, p. 149. — *Phys. Rev.*, 1904, t. 19; 1906, p. 37. — *Phys. Rev.*, 1910, t. 31, p. 500; 1911, t. 32, p. 38.
- STARK. *Jahrb. der Radioak. und Electr.*, 1905. — *Physik, Zeitschrift*, 1907.
- WOOD. *Phys. Zeitschr.*, 1905, t. 6, p. 903; 1906, t. 7, 15 février; 1908, t. 9, p. 570. — *Philos. Magaz.*, 1905, 1906, 1908, t. 16, p. 184. — *Astrophysik. Journal*, 1908, t. 28, p. 75.
- PAULI. *Phys. Zeitschrift*, 1910, t. 11, p. 991. — *Ann. der Physik.*, 1911, t. 34, p. 739.
- EINSTEIN. *Phys. Zeitschrift*, 1909.
- KOHLRAUSCH. *Wied. Ann.*, 1895, t. 51.
- SCHMIDT. *Wied. Ann.*, 1898, t. 64, p. 708.
- LÉNARD et SAM SÆLAND. *Ann. der Physik.*, 1909, t. 28, p. 476.
- STARK et STEUBING. *Phys. Zeitschrift*, 1908, t. 15, p. 481.
- GROTOWSKI. *L'effet photoélectrique et la phosphorescence*. Thèse Fribourg, 1910.
- BUTMAN. *Phys. Rev.*, 1912, t. 34, p. 158. — *Amer. Journ. of science*, 1912, t. 31, p. 133.
- J.-J. THOMSON. *Nature*, 1906, t. 22, p. 495.
- LORD KELVIN. *Phil. Magaz.*, 1905, t. 10, n° 60.
- JEAN BECQUEREL. *Cong. International. Radiologie et électricité*, Bruxelles, 1910. — *Radium*, 1910, t. 7, p. 237.
- STARK. *Zeitschrift f. Elektroch.*, 1911, t. 17, p. 514.
- PERCY HODGE. *Phys. Rev.*, 1909, t. 28, p. 25.
- CUNNINGHAM. *Proced. Camb. Phil. Soc.*, t. 2, p. 192.
- REGENER. *Phys. Zeits.*, 1903, t. 4.
- CAMICHEL. *Journ. de phys.*, 1905, t. 4.
- P. CURIE. *Société de physique*, 3 mars 1899.
- GIESEL. *Wied. Ann.*, t. 69, p. 91. — *Ber. d. Deuts. chem. Ges.*, 1904, 1905.
- M. et Mme HUGGINS. *Proc. Roy. Soc.*, 1903.
- HIMSTED et MEYER. *Phys. Zeitschrift*, 1906. — *Congrès de Stuttgart*, 1906. — *Radium*, 1906, t. 3, p. 359.
- STARK et GIESEL. *Phys. Zeitschrift*, 1907, 1^{er} sept.
- MAYER. *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 1897, t. 24, p. 468.
- KAUFFMANN. *Die beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution*, Stuttgart, 1906.
- DZEBICKI et DE KOWALSKI. *Bull. Acad., Cracovie*, 1909, t. 5, p. 724. — *C. R. Ac. sciences*, 1911, t. 152, p. 83.
- WERNER. *Ann. Physik.*, 1907, n° 11.
- IVES et LUCKIESH. *Phys. Rev.*, 1910, p. 210.
- SCHÜHNKNECHT. *Ann. der Physik.*, 1906, t. 17, p. 717.
- PICTET. *C. R. Acad. sciences*, 1894, t. 119, p. 527.
- CH. HENRY. *C. R. Acad. sciences*, 1896, t. 122, p. 662.
- AUG. et LOUIS LUMIÈRE. *C. R. Acad. sciences*, 1899, p. 359.
- LE ROUX. *C. R. Acad. sciences*, 1905, t. 140, p. 84.
- DEWAR. *Chemical News*, 1894.
- MICHAELI. *Arch. Sci. Phys. et Nat. de Genève*, 1901, t. 12, p. 5.
- MATOUT. *Radium*, 1903, t. 2, p. 35 et 124; 1906, t. 3, p. 247; 1907, t. 4, p. 20 et 412.
- DEBIERNE. *C. R. Acad. sciences*, 1906, t. 142, p. 568.
- ANDREW STEPHENSON. *Phil. Magaz.*, 1908, t. 15, p. 352.
- ELSTER et GEIHEL. *Y. Chap. Effet photoélectrique*. — *Wied. Ann. passim*, 1889-1895. — *Physik. Zeitschrift, passim*, 1909-1911.
- JOUBERT. *Ann. scient. Écol. normale*, 1874, t. 3, p. 219.
- JUNGFLEICH. *C. R. Acad. sciences*, 1905, t. 140, p. 444.
- EUG. BLOCH. *Th. Doct. Sciences*, Paris, 1904.
- L. et E. BLOCH. *Radium*, 1908, t. 5, p. 353.
- L. BLOCH. *C. R. Ac. sciences*, 1909, 22 mars, 8 novembre.
- SCHENCK MIHR et BAUTHIEN. *Ber. d. Deut. chem. Gesell.*, 1907.
- HARMS. *Phys. Zeitsch.*, 1902, t. 4, 111.
- TRAUTZ. *Jahrb. der Radioak. und Electr.*, 1907, t. 4, p. 136.
- WEDEKIND. *78^e congrès des naturalistes allemands*, Stuttgart, 1906.
- MISS GATES. *Phys. Rev.*, *passim*, 1904, 1906, 1907.
- KALÄHNE. *Ann. der Physik.*, 1905.
- DE BROGLIE et BRIZARD. *C. R. Ac. sciences*, 1911, t. 152, p. 436.
- PLACIDUS HEINRICH.
- DESSAIGNES. *Journ. phys. chim. hist. natur.*, 1812, février-mars.

- GERNEZ. *C. R. Acad. sciences*, 1905, t. 140, p. 1234.
ROSE. *Poggend. Annalen*, 1841, t. 52, p. 443 et 585.
BAUDROWSKI. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1893, t. 17, p. 331.
ANDREOCCI. *Gazz. Chem. Ital.*, t. 29, p. 516.
TSCHERGAEFF. *Ber. d. Deuts. chem. Gesell.*, 1901, t. 31, p. 1820.
BISTSZIJEKI et GYR. *Ber. d. Deuts. chem. Gesell.*, 1904, t. 37, p. 3698.
HANS GRUNE. *Ber. d. Deuts. chem. Gesell.*, 1904, t. 37, p. 3076.
KARL. *C. R. Acad. sciences*, 1907, t. 144, p. 841.
MARSDEN. *Proced. Roy. Soc.*, 1910, t. 83, p. 548.
RUTHERFORD. *Proced. Roy. Soc.*, 1910, t. 83, p. 561.
ARMSTRONG et LOWRY. *Chemical News.*, 1902, t. 85, p. 241 et *Proced. Roy. Soc.*, 1904, t. 72.
EGERTON. *Nature*, 1910, t. 85, p. 308.
MORREN. *Ann. physiq. et chimie*, 1865, série III, t. 4, p. 293.
STUBING. *Ann. d. physik.*, 1910, t. 33, p. 153.

CHAPITRE XVI

LA SÉCRÉTION DE LA LUMIÈRE PAR LES ÊTRES VIVANTS (PHOTOBIOGÉNÈSE)

233. *Les limites de la photobiogénèse.* — La sécrétion de lumière ou, suivant l'expression de Raphaël Dubois, la photobiogénèse est un phénomène beaucoup plus commun qu'on ne le croit habituellement. Il faut, en effet, tenir compte, d'une part, du faible écart entre les fréquences vibratoires des ondes qui constituent le spectre visible. la plus grande partie des oscillations électromagnétiques possibles restant en dehors de la perception de nos sens; d'autre part, de la sensibilité relative de notre appareil visuel, qui décèle seulement les vibrations possédant une amplitude relativement élevée. Dans ces conditions, nous devons conclure qu'en dehors des phénomènes lumineux, constatés chez les êtres vivants, il est probable que ces derniers peuvent produire un grand nombre d'autres vibrations électromagnétiques de l'éther, que nous ne percevons pas par suite de leur amplitude insuffisante ou de leur longueur d'onde, ne correspondant pas au spectre visible. Nous reviendrons ailleurs sur ces faits et, pour le moment, nous nous contenterons de résumer rapidement les faits connus de luminescence vraie chez les êtres vivants. Lorsqu'il s'agit de phénomènes biologiques aussi complexes, le mieux est, semble-t-il, de s'adresser d'abord aux cas les plus simples. Aussi, contrairement à l'ordre habituellement suivi, commencerons-nous cette étude par la sécrétion lumineuse des bactéries; les nombreux auteurs qui se sont occupés de la question ont pu, en effet, en observer le déterminisme avec quelque précision.

234. *La photobiogénèse chez les bactéries. Historique.* — Depuis le commencement du XIX^e siècle, Hulme, puis Dessaigne

avaient observé les conditions dans lesquelles certaines matières animales, telles que le poisson de mer, la viande, deviennent phosphorescentes; mais, d'après Molisch, c'est J.-F. Heller qui, en 1843, indiqua le premier l'origine saprophytique de la luminescence des bois morts, de la viande, du poisson, etc. D'après les recherches de cet auteur, la luminescence n'est pas due au bois, à la viande, etc., mais à l'action vitale d'un champignon, se développant aux dépens des matières en décomposition.

Les travaux de J.-F. Heller avaient passé presque complètement inaperçus, et la question semblait entièrement nouvelle, lorsque Pflüger, en 1875, établit que la phosphorescence de la chair de morue est due à la présence de cellules bactériennes, développées à sa surface, et attribua à ces champignons inférieurs un rôle important dans la phosphorescence, relativement fréquente, de la mer du Nord.

Depuis les recherches de Pflüger, de nombreux travaux eurent pour but de déterminer les espèces microbiennes, susceptibles de donner naissance à des phénomènes lumineux, et de préciser les conditions d'apparition de la luminescence. Parmi les plus importants nous pouvons citer, par ordre chronologique, ceux de Nuesch, Cohn, Bancel-et Husson, Lassar, Ludwig, Fischer, Forster, Raphaël Dubois, Beyerinck, Suchsland, Herman, Molisch, Foa et Chiappella, Torrey, Reinelt, etc.

235. Diffusion des bactéries photogènes. — On rencontre principalement les bactéries phosphorescentes à la surface des matières en voie de décomposition.

Au moment des chaleurs de l'été, la viande de boucherie est très fréquemment contaminée par les microbes phosphorescents, et Molisch, voulant préciser cette fréquence, reconnut qu'en plaçant dans une solution de sel marin à 3 p. 100, et de manière à ce qu'ils y soient à moitié immergés, des fragments de viande, prélevés chez divers bouchers de Prague, 87 p. 100 des échantillons observés donnaient naissance à des cultures lumineuses. La proportion était un peu plus élevée pour la viande de bœuf (89 p. 100) que pour la viande de cheval (65 p. 100).

Les poissons de mer, ainsi que les crustacés alimentaires, présentent fréquemment de la phosphorescence bactérienne quelques jours après avoir été pêchés. Molisch, à Trieste, a constaté que cette infection du poisson peut être considérée comme la règle. Le poisson d'eau douce ne présente jamais de contamination spontanée, mais peut s'ensemencer par contact avec le poisson de mer.

Les microorganismes phosphorescents ne sont pas toujours arrêtés

par la barrière vitale, et l'on a pu observer chez des articulés vivants, des infections réelles, pouvant même amener la mort de l'animal. Giard et Billet ont étudié cette affection chez les Talitres, petits crustacés littoraux, s'alimentant des débris végétaux et animaux rejetés par la marée. Entre les mains de Russell, la bactérie isolée dans ce cas ne s'est pas montrée pathogène pour d'autres crustacés marins. Néanmoins, on a pu provoquer des infections à bactéries lumineuses chez les Orchestries, les Gamarus, les Hyales, les Ligies. Les crabes inoculés ne paraissent pas beaucoup souffrir; néanmoins, si on les sacrifie, on voit que leurs branchies sont devenues lumineuses.

Les articulés terrestres peuvent également être infectés à l'aide de bactéries phosphorescentes. Une infection semblable a été observée par Macé sur des géophiles, par Ludwig chez des courtillières; on a pu inoculer également avec succès *Philoscia muscarum*, *Porcellia scaber*.

Les bactéries phosphorescentes ne semblent pas pouvoir vivre dans l'intérieur des tissus des animaux supérieurs; néanmoins elles paraissent susceptibles de provoquer certaines infections superficielles; car l'on a signalé depuis longtemps (Henkel) des cas d'urines, de salives, de sueurs phosphorescentes. Ces faits exceptionnels n'ont pas été étudiés bactériologiquement.

236. *Caractères biologiques des bactéries photogènes.* — A priori, il ne semble nullement impossible que les bactéries photogènes appartiennent aux genres les plus éloignés les uns des autres. Néanmoins, si l'on rapproche les descriptions des différents auteurs, on voit que les microorganismes étudiés ont de nombreux caractères communs, et que l'on peut les grouper dans une description d'ensemble, sauf à relever ensuite les différences qui ont permis la description d'espèces particulières.

D'abord, à mesure que les descriptions sont devenues plus précises avec les progrès de la bactériologie, les espèces photogènes appartenant au groupe des cocci, c'est-à-dire se présentant sous forme sphérique, ont progressivement disparu. Étant donné le pléomorphisme assez considérable des bacilles mobiles, il est probable qu'il s'agit là d'une confusion et que le *micrococcus phosphoreus* de Cohn, retrouvé par Herman, Molisch, etc., n'était autre que la forme courte du *bacillus phosphoreus* qui semble être l'espèce la plus commune.

Les bacilles photogènes décrits sont tous des bacilles habituellement courts, d'environ 2 μ sur 0 μ , 7 de large, mais pouvant donner des formes plus longues sur certains milieux liquides. Ils présentent

presque tous une mobilité, sur laquelle insistent tous les auteurs qui les ont observés et qui est due à un appareil ciliaire, composé d'un seul cil vibratile.

La coloration peut être assez facilement obtenue par les moyens usuels; mais la résistance à la méthode de Gram n'a été en aucun cas signalée.

Sur les vieilles cultures, on rencontre des formes d'involution, mais jamais de spores vraies.

La culture sur milieu solide donne naissance à des colonies grisâtres, sans caractère spécial. La gélatine peut être ou n'être pas liquéfiée. Sur la viande ou le poisson, les colonies confluentes forment un enduit glaireux assez particulier.

Sur milieu liquide, on observe la formation d'un léger voile.

Toutes les espèces décrites sont aérobies, c'est-à-dire ne se développent qu'au contact de l'air; nous aurons à revenir sur ce point important.

La peptone semble être leur aliment azoté de prédilection, néanmoins, Raphaël Dubois a obtenu des cultures sur un milieu liquide, ne contenant que de l'asparagine comme source d'azote.

Sous l'influence d'une alimentation azotée abondante, l'odeur des cultures est peu marquée; dans le cas contraire, elles présentent une légère odeur de putréfaction.

Vis-à-vis des hydrates de carbone, les divers bacilles se comportent de manières différentes, mais ne semblent pas sécréter de ferments (amylase, sucrase, lactase), susceptibles d'hydrolyser les bioses ou les amidons.

La réaction du milieu est extrêmement importante, le développement ne se produisant qu'en milieu neutre ou légèrement alcalin. L'espèce décrite par Torrey végétait de préférence sur des milieux solides, contenant de 30 à 30 centimètres cubes de soude normale par litre. Cette influence de l'alcalinité est encore plus importante en ce qui concerne la luminescence, ainsi que nous le verrons plus loin.

Tous les auteurs ont insisté sur le rôle important du sel marin, l'optimum de concentration étant de 25 à 40 grammes par litre. Mais alors que les uns prétendent que l'action dépend de la composition chimique du sel, les sels alcalins halogènes se montrant seuls efficaces, les autres au contraire admettent qu'il s'agit là de phénomènes osmotiques et que toute solution isotonique produit le même effet favorisant.

237. *Différentes espèces de bactéries photogènes.* — On voit donc que les microbes phosphorescents forment un groupe assez

homogène; mais la photogenèse est une propriété trop précaire pour constituer un caractère générique et ne saurait motiver, comme l'a fait Beyerinck, la création d'un genre nouveau, le genre *photobacterium*.

Entre les espèces décrites, les différences sont souvent peu marquées; bien souvent même, les descriptions ne sont pas suffisamment détaillées ou méthodiques, pour que l'on puisse identifier ou différencier nettement deux espèces voisines.

La sécrétion d'un enzyme protéolytique liquéfiant la gélatine permet toutefois la distinction de deux groupes.

Parmi les espèces ne liquéfiant pas, se place le *bacillus phosphorescens*, qui semble être l'espèce décrite par Pflüger, Lassar, Ludwig, Tilanus, Forster, Hermès.

On peut en rapprocher le *photobacterium phosphorescens* de Beyerinck, le *bacillus smaragdino-phosphorescens* de Kast et quelques autres espèces de ce dernier auteur, ne se différenciant que par des nuances de coloration de la luminescence, le *photobacterium javanense* d'Eykmann, dont l'optimum de température se trouve aux environs de 30°, les bacilles décrits par Fox et Chiappella, Torrey, Reinelt, dont quelques-uns sont indiqués par les auteurs comme immobiles.

Parmi les bacilles liquéfiant la gélatine, le type le plus complet est le microorganisme décrit par Fischer, sous le nom de *bacillus phosphorescens* et par Beyeryneck sous le nom de *photobacterium indicum* pour rappeler que Fischer l'a découvert dans l'eau de la mer des Indes. Cet organisme semble identique au *bacillus cyanophosphorescens* de Kast. Ces deux bactéries présentent un optimum de température entre 25° et 30°. Le bacillus Fischeri (Beyeryneck) présente des caractères identiques, mais végète de préférence à basse température, de 5° à 10°.

Le *photobacterium luminosum* de Beyeryneck se rapproche beaucoup des espèces précédentes dont il diffère par une liquéfaction plus intense de la gélatine, un plus grand pléomorphisme, et une couleur un peu plus grisâtre des cultures. Le *bacillus argenteophosphorescens liquefaciens* de Kast semble à peu près identique au *photobacterium luminosum*.

Près de ces espèces liquéfiantes, doivent être rangés les microorganismes isolés de l'eau des fleuves par Dunbar et Kutscher, et dont l'apparence se rapproche assez du bacille virgule du choléra pour que les auteurs précités les aient décrits comme des spirilles.

De cette courte énumération résulte l'impression qu'il s'agit là d'espèces au fond assez voisines, mais que l'on pourrait multiplier

autant qu'on le voudrait, si l'on s'attachait à créer des espèces, uniquement basées sur les différences dans l'intensité ou la couleur de la luminosité. Nous avons souvent insisté ailleurs sur l'impossibilité de donner aux espèces microbiennes la même individualité qu'aux espèces animales ou végétales supérieures. Le peu de fixité des caractères accessoires, tels que les fonctions pathogène, photogène, chromogène, etc., ne permet que la création de groupes à dessin un peu large, dans lesquels il est possible, suivant la tendance de chacun, de créer une quantité innombrable d'espèces.

238. *Caractères de la luminescence bactérienne.* — A l'inverse de la phosphorescence animale, dont nous parlons plus loin, la phosphorescence bactérienne présente une coloration assez variée. La nuance verdâtre reste bien la couleur dominante, mais néanmoins Beyerinck a décrit une luminescence orangée du photobacterium *luminosum*. Kast a décrit des espèces diverses donnant une série de couleurs, allant du blanc d'argent au bleuâtre en passant par le vert émeraude. Le spectre de la lumière a été étudié par Ludwig, Forster, Molisch. C'est un spectre continu s'étendant, d'après Molisch, du vert jusqu'au violet.

L'intensité n'est jamais bien grande. Lode qui a cherché à déterminer, par des procédés photométriques, la quantité de lumière émise, est arrivé à des résultats déconcertants par la petitesse des chiffres obtenus: Pour les exprimer d'une manière objective, Lode calcule en bougies la lumière émise par une surface déterminée de culture bactérienne, et trouve qu'une chambre, ayant une surface de 30 mètres carrés et 3 mètres de hauteur, entièrement enduite de culture phosphorescente, ne fournirait pas plus de lumière que les $\frac{39}{1000}$ d'une bougie en stéarine ordinaire.

Malgré cette intensité si faible, la luminescence des bactéries permet la photographie, ainsi que le montre la belle expérience de la lampe vivante de Raphaël Dubois. Elle agit même sur la végétation et Molisch a observé un tropisme très net sur des plantes en germination. Dans les expériences de Molisch, la lumière bactérienne n'a pas suffi à provoquer la formation de la chlorophylle; mais Issatchenko, dans des expériences analogues, a obtenu des résultats certains.

239. *Conditions de production de la luminescence. Rôle de l'oxygène.* — Pour devenir phosphorescentes, les cultures microbiennes réclament certaines conditions, les unes primordiales et nécessaires, les autres adjuvantes.

Au premier rang, doit se placer l'influence de l'oxygène. Les bactéries lumineuses sont toutes des aérobiees vraies, c'est-à-dire ne peuvent végéter qu'en présence d'oxygène libre. Néanmoins, cette condition est encore plus stricte pour la fonction photogène que pour les autres fonctions vitales, ainsi que l'ont observé Lehmann, puis surtout Beyerinck, dans d'ingénieuses expériences. Ce dernier auteur a montré, en effet, que les microorganismes lumineux constituent le réactif le plus délicat de l'oxygène. Pour cela, il prend des algues vertes et les place dans un bouillon de culture où végète une espèce phosphorescente. A l'obscurité, les microbes, en se développant, ont rapidement absorbé les plus faibles traces d'oxygène libre, et la lumière disparaît. Si alors on approche une faible source de lumière, telle que la lueur d'une allumette, la fonction chlorophyllienne des algues vertes dégage une quantité minime d'oxygène et la lueur réapparaît.

L'expérience peut être variée de la manière suivante : Un tube de verre, long de 1 m. 50, est rempli d'une culture lumineuse, de manière à laisser à une extrémité une longueur de 1 centimètre remplie d'air. La luminescence du tube s'éteint vite, par suite de la consommation de l'oxygène dissous. Mais si alors, après avoir fermé l'extrémité libre du tube, on le retourne, la bulle d'air traversant le liquide suffit à réveiller la luminescence pour une durée de quelques minutes, après lesquelles le tube est prêt pour une nouvelle expérience.

240. *Rôle de l'alcalinité.* — Après la présence de l'oxygène, l'alcalinité ou au moins la neutralité du milieu semble être la condition la plus nécessaire pour la production de la luminescence. Dès que la réaction devient légèrement acide, et avant que cette acidité constitue une gêne pour la vitalité et même pour la reproduction du bacille, la luminosité décroît et disparaît bientôt. C'est ainsi que l'on peut expliquer l'effet de certains aliments, le glucose par exemple, sur les microorganismes photogènes susceptibles de les faire fermenter. Beyerinck a observé que l'addition de glucose à une culture lumineuse de *photobacterium phosphorescens* en amène l'extinction au bout de quelques heures, bien que le développement de la culture ne semble gêné en rien et reçoive plutôt un coup de fouet à la suite de cette addition; il a pu se convaincre que le microorganisme agit sur le glucose en formant un acide, dont la présence fait disparaître la phosphorescence de la culture.

241. *Rôle du milieu alimentaire.* — Lorsqu'au contraire, l'alcalinité est suffisante, il se peut que les aliments assimilables par le

microorganisme soient épuisés et que la luminosité diminue ou disparaisse; l'addition d'un sucre fermentescible a pour résultat le réveil de la phosphorescence.

Beyerinck, qui a le premier observé ce fait, s'en est servi pour déterminer quels sont les aliments pouvant être utilisés par les bactéries, au point de vue tant de leur développement que de l'excitation de leur fonction photogène. Le dispositif employé est assez ingénieux pour mériter une mention. Les microorganismes sont ensemencés sur des plaques de gélatine ou de gélose, contenant une petite quantité de matière nutritive. Dès que l'aliment est épuisé, la luminescence cesse. On place alors sur la plaque un cristal ou une goutte de solution de la substance à expérimenter, qui diffuse d'une manière concentrique autour de la goutte ou du cristal. Si la substance ajoutée favorise la luminescence, celle-ci apparaît rapidement dans les colonies se trouvant dans l'aire de diffusion. C'est ainsi que le lévulose et le glucose éveillent, en quelques secondes, la phosphorescence des microorganismes se trouvant à proximité.

Cette méthode est si sensible que Beyerinck conseille de l'utiliser pour la mise en évidence de quantités très faibles de ferments solubles. Le *photobacterium phosphorescens*, par exemple, est rendu luminescent par le maltose, mais n'agit pas sur l'amidon. Si l'on ensemence des plaques de peptone gélatinisée contenant 0,25 0/0 de fécule de pommes de terre, la phosphorescence, d'abord très marquée, diminue peu à peu. Au moment où elle a complètement disparu, on ajoute quelques gouttes d'un liquide, contenant des traces d'une diastase hydrolysant l'amidon; le maltose qui se forme amène presque immédiatement le réveil de la fonction photogène. Avec le *bacillus Pflügeri*, qui ne fait pas fermenter le maltose, il ne se produit rien de semblable.

La glycérine à faible dose est très favorable à la production de la luminescence (Raphaël Dubois, Molisch); mais, à haute dose, elle se montre nuisible.

Cette action des divers aliments a permis à Beyerinck de diviser en deux groupes les microorganismes photogènes. Pour les uns, la présence de peptone est suffisante pour provoquer la luminescence; aux autres, il faut le concours simultané de peptone ou d'une autre substance albuminoïde et d'un hydrate de carbone.

242. *Action des sels.* — L'origine littorale d'un grand nombre de microorganismes photogènes a attiré l'attention sur le rôle du chlorure de sodium dans leur développement et la production de leur luminescence. D'études précises, il semble résulter que certaines

espèces ont absolument besoin de la présence, dans le milieu de culture, de sels chlorurés ou tout au moins halogènes; ce sont les bacilles halophiles. Les autres, au contraire, peuvent végéter dans des liquides ne contenant pas de chlorures, pourvu que l'isotomie du milieu soit maintenue à l'aide d'autres sels. Molisch a observé que, vis-à-vis de certaines bactéries, l'azotate de potasse se montre plus efficace que le chlorure de potassium ou de sodium. Ces expériences mériteraient d'être reprises méthodiquement; car puisque les bactéries se montrent d'aussi délicats réactifs, il se pourrait que les impuretés des corps employés soient suffisantes pour leur apporter le corps halogène nécessaire.

243. *Action de la température.* — Chaque espèce microbienne semble avoir une température optima de luminescence. D'une manière générale, cet optimum est plus élevé chez les espèces tropicales que chez les espèces provenant de régions tempérées ou froides. Si l'on élève la température au-dessus de cet optimum, la luminescence diminue et peut disparaître définitivement aux environs de 50°. L'abaissement de température semble moins nuisible. Même lorsque le milieu est complètement congelé, la phosphorescence persiste faiblement. Elle ne disparaît qu'à des températures beaucoup plus basses (— 50° à — 70°), mais reparait lorsque la température redevient normale. Mac Fayden a pu exposer des bactéries luminescentes pendant 6 mois à la température de l'air liquide (— 190°), et même plus de 10 heures au froid de l'hydrogène liquide (— 252°), sans agir sur leur vitalité ou leur fonction photogène.

244. *Rapport entre la fonction photogène et les fonctions de nutrition.* — Mais si la fonction photogène nécessite l'intégrité des fonctions vitales, la réciprocity n'est pas absolument vraie; Ludwig a montré le premier que les bactéries peuvent présenter des phénomènes d'accroissement et de fermentation, sans que la phosphorescence soit un accompagnement obligé du développement des autres fonctions vitales. Comme, dans ces cas, l'absorption d'oxygène est sensiblement la même, on peut affirmer que la luminescence n'est pas le résultat de la combustion lente liée à la respiration, ainsi que, pendant longtemps, tous les auteurs ont été unanimes à l'admettre. Beyerink a pu, par la méthode de diffusion décrite plus haut, diviser en deux classes les aliments utiles aux bactéries photogènes; les uns, simplement plastiques, sont susceptibles de provoquer un développement abondant des microorganismes, se traduisant par un auxanogramme, c'est-à-dire par l'apparition de nombreuses colo-

nies dans la zone de diffusion de la substance alimentaire, mais sans excitation de la fonction lumineuse; d'autres, au contraire, sont capables de faire apparaître la luminescence et de provoquer le développement de l'auxanogramme; mais, en aucun cas, l'aliment expérimenté n'a agi favorablement sur la fonction photogène sans se montrer en même temps plastique.

De même que les propriétés pathogènes, chromogènes, et quelquefois diastasiques, la propriété photogène des bactéries constitue une fonction spéciale, ayant avec les autres fonctions vitales, des relations étroites, mais ne se confondant pas avec elles.

245. *Influence de la lumière et de l'électricité.* — De nombreux auteurs ont réussi à élucider plus ou moins complètement le mécanisme intime de la luminescence. L'influence prolongée de la lumière est, d'après Raphaël Dubois, plutôt nuisible à la conservation de la propriété photogène, et il est préférable de maintenir les cultures dans l'obscurité.

Les autres conditions influant sur la luminescence sont peu connues: néanmoins certains auteurs ont signalé une augmentation de la luminosité par temps d'orage, c'est-à-dire lorsque la tension électrique de la surface terrestre est augmentée.

246. *Luminescence et vitalité.* — La luminescence semble liée à l'intégrité des fonctions vitales de la bactérie. La production de la lumière est intra cellulaire, et jamais les bouillons de culture filtrés n'ont présenté de phosphorescence. Tout ce qui affaiblit la vitalité du microorganisme retentit défavorablement sur la fonction photogène. Le sulfure de carbone, la benzine, le xylol, le sublimé, l'acide carbonique et l'oxygène sous pression de quatre ou cinq atmosphères, détruisent la vitalité et la luminescence d'une manière définitive. Le protoxyde d'azote, l'hydrogène et le sulfate de strychnine se montrent moins actifs. Le chloroforme fait disparaître la luminescence; mais celle-ci reparait si le contact n'a pas duré plus d'une demi-heure (Raphaël Dubois).

Réussira-t-on à isoler du corps des bactéries une endosubstance susceptible de donner la luminescence *in vitro*? Cela est possible et l'on peut rappeler utilement à ce sujet la longue discussion sur la nature vitale de la fermentation alcoolique, discussion qui s'est dénouée par la belle découverte de la zymase endocellulaire de la levure. Néanmoins, les efforts faits dans ce sens ont jusqu'ici échoué. Dans les expériences rapportées ci-dessus de Mac Fayden, l'auteur avait vu disparaître définitivement la phosphorescence, si on broyait

les cultures à la température de l'air liquide, alors que nous avons vu cet abaissement seul ne provoquer qu'une disparition temporaire du pouvoir photogène (E. Pflüger, Radzizewski, R. Dubois, F. Ludwig, Käst, Tollkauen, Lehmann, Beyerinck, Mac Kenney et Madson); mais nous traiterons plus utilement cette question lorsque nous rechercherons si l'on peut concevoir actuellement une théorie générale de la fonction photogène chez les êtres vivants. Retenons seulement pour le moment que les conditions nécessaires de la luminescence chez les bactéries sont les suivantes : présence d'oxygène, présence d'ions $O\ddot{H}$ ou au moins absence d'ions H^+ , existence d'un état osmotique déterminé, intégrité des fonctions vitales du micro-organisme.

247. *Phosphorescence d'autres espèces végétales.* — Les bactéries ne sont pas les seuls végétaux doués de propriétés photogènes. Nous avons vu que la phosphorescence bactérienne avait donné le mot de l'énigme des propriétés luminescentes des matières animales en décomposition. Mais il a été impossible de retrouver les mêmes microorganismes dans les décompositions végétales, telles que celles du bois mort ou des feuilles tombées. Ces phénomènes sont pourtant connus depuis longtemps, puisqu'ils ont été signalés au milieu du xvi^e siècle par Conrad Gessner et, en 1668 par Boyle, qui avait déjà constaté que la luminescence disparaît dans le vide. Dès le début du xix^e siècle, Dessaignes avait vu que tous les bois peuvent devenir lumineux, s'ils sont maintenus au contact de l'air dans des conditions de température et d'hygroscopicité convenables.

Depuis que Tulasne avait attiré l'attention sur la phosphorescence de l'agaric de l'olivier, on avait émis l'hypothèse que la luminescence des végétaux est liée au développement d'un champignon; mais les observations directes firent longtemps défaut.

Les méthodes de cultures bactériennes ne donnent en général aucun résultat. Bien que le parasitisme de feuilles phosphorescentes ne fasse aucun doute, on n'a pu, en aucun cas, isoler l'organisme photogène. On a été plus heureux en ce qui concerne le bois lumineux; et l'on a reconnu que la phosphorescence est due à un mycelium, appartenant soit à l'*Agaricus melleus*, soit à l'*Armillaria mellea*, soit à une troisième espèce, que l'absence de fructification a empêché de déterminer (Molisch).

Ce mycelium peut envahir d'autres champignons et leur faire attribuer des propriétés photogènes, qui ne leur appartiennent pas en propre (Patouillard, Molisch). C'est ainsi que des espèces telles que *Xylaria hypoxylon*, *Trametes pini*, etc., doivent être rayées de

la liste des photomycètes. Dans nos pays, seule la luminescence de *Agaricus olearius* (champignon de l'olivier) semble bien devoir être attribuée aux feuillets mêmes du champignon (Delille, Tulasne, Fabre).

Les espèces lumineuses exotiques sont assez nombreuses. On a décrit en Australie, à Manille, l'*Agaricus nocticula* (Gaudichaud), des *Agaricus phosphoreus*, *lampas*, *caudiscens*, *illuminans*, etc., dont les noms indiquent la propriété caractéristique. L'*Agaricus Gardneri* (fleur de coco), au Brésil, présente une luminescence très franche.

Là se termine ce que l'on sait d'à peu près précis sur la phosphorescence des végétaux. Il semble qu'elle n'ait jamais été observée avec certitude chez les végétaux à fonction chlorophyllienne. Il paraît y avoir un certain antagonisme entre ces deux fonctions (R. Dubois) et, de fait, la phosphorescence des fleurs de capucine, de souci, d'œillet d'Inde, de matricaire, de géranium, etc., demanderait de nouvelles observations, susceptibles d'en fixer le déterminisme. Il en est de même de la phosphorescence du latex de *Euphorbia phosphorea*, découverte par Martius et retrouvée dans le suc de quelques autres espèces. Il ne faut pas oublier, en effet, que l'on avait considéré longtemps comme phosphorescente, une fougère, la *Schistotega osmondacea*, jusqu'au moment où l'on reconnut que cette apparence est due à la présence de grosses cellules réfringentes, agissant sur la lumière d'une manière analogue au tapis de l'œil du chat, et donnant lieu à un phénomène lumineux, n'ayant rien à voir avec la phosphorescence.

248. *Phosphorescence animale*. — La photobiogénèse est une fonction beaucoup plus répandue dans le règne animal qu'on ne le croit généralement. De Quatrefages et Beneden, en 1860, décrivaient une soixantaine d'espèces phosphorescentes. Depuis cette époque, le nombre en a considérablement augmenté. Pour éviter une énumération forcément monotone, nous avons cherché à grouper dans le tableau suivant, les genres ou les espèces dont la luminosité propre semble hors de doute, sans tenir compte des cas où la luminescence semble liée à une infection microbienne, analogue à celle que nous avons décrite plus haut pour les talitres, les géophiles, les courti-lières, etc.

PROTOZOAIRE :

Flagellés PERIDINÉES : *Pyrocystis*, *Noctiluca*, *Leptodiscus medusoides*,
Prorocentrum micans.

RADIOLAIRES : *Sphærozoum*, *Collozoum*.

MÉTAZOAIRE :

- Coelentérés. CNIDAIRES : Polypiers genres *Gorgonia*, *Isis*, *Mopsea*, *Penatula*, *Pteroides*, *Renilla*, *Pavonaria*.
 HYDROÏDES : *Sertularia abietina*, *Obelina geniculata*, etc.
 SIPHONOPHORES : Calycophoridés, genres *Praya*, *Diphyes*,
Abyla, *Hippopodius*, etc.
 ACALÉPHES : *Pelagia noctiluca*.
 TRACHYMÉDUSES : *Cumina albescens*.
 CTÉNOPHORES : Genres *Beroe*, *Cytippe*, *Cestus*.
- Echinodermes STELLERIDÉS : Genre *Brisinga*, *Freyella*,
 OPHIURIDÉS : *Ophiacantha spinulosa*, genre *Ophiolhriz*,
Amphiura elegans.
- Entéropeustes. Genre *Balanoglossus*.
- Vers TURBELLARIÉS : *Planaria relusa*.
 NEMATODES CHÉTOGNATHES : Genre *Sagitta*.
 POLYCHÈTES ERRANTES : *Polynoë torquata*, genres *Acholoë*,
Nereis, *Pionosyllis*, *Odontosyllis*, *Phyllodoce*, *Tomopteris*, etc.
 POLYCHÈTES SÉDENTAIRES : Genres *Polycirrus*, *Spirographis*,
Chaetopterus, *Terebella*, *Thelephus*.
 OLIGOCÈTES TERRICOLES : *Photodrilus phosphoreus*, fam.
 des lombricidés.
- Mollusques CÉPHALOPODES. HÉTÉROPODES?
 PTÉROPODES THÉCOSOMES : Genres *Ilyalea*, *Creseis*, *Cleodora*.
 OPISTOBRANCHES : *Aeolis*, *Phyllirhoë bucephale*.
 LAMELLIBRANCHES : *Pholas dactylus*.
- Crustacés COPÉPODES : *Pleuromma*, *Leuckartia*, *Heterochale*, *Oncea*,
Oplophorus Grimaldii.
 DÉCAPODES : *Acanthephysa*, *Lucifer*, *Aristeus*, *Munida*,
Geryon.
 SCHIZOPODES : *Mysidés*, *Euphosiidés*, *Lophogastridés*.
- Arachnides SCORPIONS? *Hydrachnides marines*?
- Myriapodes CHILOGNATHES : *Iulus*?
 CHILOPODES : *Scolopendra morsitans*.
 Geophilidés : *Orya barbarica*. *Stigmatogaster subterraneus*.
Orphnacus brevilabiatus. *Scolioplanes crassipes*.
- Insectes COLÉOPTÈRES : Cantharinés. Genres *Phengodes*, *Zarhipes*.
 Lampyridés. Genres *Photuris*, *Luciola*, *Phosphenus*,
Photinus, *Lampyra*, etc., etc.
 Pyrophoridés. Genres *Pyrophorus* et *Photophorus*.
 Carabidés. *Physodera noctiluca*, *dejeani*, *Nebria censor*?
Brachynus?
 ORTHOPTÈRES : *Cænis*, *Teloganodes* (fam. des *Ephéméridés*)?
 LÉPIDOPTÈRES : *Diptères*, *Hyménoptères*? Observations
 dues à des infections superficielles.
- Tuniciers THYSANOURES : *Poduridés*. Genre *Lipura*.
 ASCIDIÉS SALPIFORMES : *Pyrosoma Atlantica*, *P. giganteum*.
- Vertébrés THALIACÉS : *Salpa maxima*, *Salpa zonaria*.
 POISSONS : Nombreux poissons habitant les régions abyssales
 et appartenant aux genres *Malocosteus*, *Photonecles*,
Pachystomias, *Opostomias*, *Echiosstoma*, *Xenodermichthys*,
Idiacanthus, *Stomias*, *Astronesthes*, *Chauliodus*,
Gonostoma, *Narmobranchium*, *Scopelus*,

Photichtys, Polyiphus, Sternoptyx, Argyropelecus, Holosaurus, Melanonus, Melamphaes, Linophryne, Melanocelus, Chaunax, Himantolophus, Anomalops, Oneirodes, Ceratias, Ipnops, Ichtyococcus, etc.

Nous ne pouvons, bien entendu, sans nous laisser entraîner trop loin, étudier la fonction photogénique dans toutes les espèces énumérées. Nous nous contenterons donc de signaler rapidement les particularités principales, relevées chez quelques-unes d'entre elles, et qui permettent d'établir la phylogénèse de la sécrétion de la lumière dans la série animale.

Phosphorescence diffuse de *noctiluca miliaris*. — La luminescence de cet infusoire, auquel est dû fréquemment le phénomène de la mer phosphorescente, a été étudiée depuis longtemps par Quoy et Gaimard, Ehrenberg, de Quatrefages, Charles Robin et Legros, etc.

Le corps du noctiluque est formé d'une masse protoplasmique nucléée, amiboïde, en suspension dans un liquide intracellulaire, séparé du milieu extérieur par une membrane. La masse protoplasmique à laquelle est dévolue la fonction photogène contient un grand nombre de granulations. Le trouble dû à la présence de ces granulations, semble augmenter sous l'influence des excitations.

Celles-ci peuvent être d'ordre thermique, électrique, chimique, mécanique. Ce sont les excitations mécaniques qui se montrent le plus efficaces, à condition, bien entendu, d'être exercées dans un milieu oxygéné; mais si elles dépassent une certaine intensité, elles amènent vite la fatigue de l'infusoire, dont la luminescence devient plus blanche et plus fixe.

L'élévation thermique amène une augmentation de la luminescence; mais si l'on dépasse 39°, cet accroissement de luminosité est bientôt suivi d'une extinction définitive. Les substances chimiques, acides, essences, chloroforme, agissent de même, d'abord comme excitants, puis comme paralysants. Certains anesthésiques néanmoins, comme la paralaldéhyde, l'alcool méthylique, ne produisent pas la première phase d'excitation.

Une modification brusque de l'équilibre osmotique du milieu provoque les mêmes réactions : luminescence brusque, puis extinction.

Si l'on examine le noctiluque à un assez fort grossissement, on voit que la phosphorescence, qui paraît diffuse et homogène à l'œil nu, est due en réalité au scintillement d'un grand nombre de points lumineux, plus nombreux au centre de l'infusoire qu'à la périphérie, et donnant l'apparence d'étoiles, apparaissant et disparaissant dans un ciel noir. Lorsque l'épuisement approche, les étincelles

lumineuses deviennent plus nombreuses, plus rapprochées et plus petites (R. Dubois).

249. *Phosphorescence épidermique chez les Cœlentérés.* — La fonction photogénique chez les cœlentérés est localisée dans les cellules de l'épithélium superficiel. R. Dubois, en excitant avec précaution la luminescence de l'*Hippopodius gleba*, a vu que les cellules épithéliales de la région excitée perdent immédiatement leur transparence et présentent une apparence tuméfiée et trouble, due à la formation d'une grande quantité de granulations. Si l'excitation est prolongée, les modifications cellulaires s'étendent plus ou moins loin autour de la partie excitée. Comme cette tuméfaction trouble des cellules se produit en même temps que la luminescence, il n'est pas douteux que la production de lumière ne soit liée à la formation des granulations, formation que l'on ne peut s'empêcher de rapprocher des modifications subies par les cellules glandulaires, pendant leur activité sécrétoire.

250. *Sécrétion glandulaire de substance phosphorescente.* — Si l'on s'élève dans l'échelle animale, la production de lumière devient une fonction de plus en plus différenciée. Giesebrecht, qui a étudié la luminescence de certains copépodes pélagiques, *Pleuromma gracile*, *Leuckartia flaviensis*, a vu que la phosphorescence est limitée à des points déterminés de la surface du corps et que ces points correspondent à l'orifice des canaux excréteurs des glandes cutanées. L'excitation des animaux a pour résultat la sécrétion d'un liquide vert jaunâtre, qui devient lumineux, lorsqu'il entre en contact avec l'eau de mer. Ce liquide garde longtemps ses propriétés phosphorescentes; ainsi des animaux morts, et desséchés depuis trois semaines, peuvent acquérir, lorsqu'on les remet dans l'eau, une phosphorescence nouvelle limitée aux orifices glandulaires. Richard a observé une sécrétion semblable chez *Oplophorus Grimaldii* (Coutière).

L'existence de glandes, sécrétant un liquide lumineux, a été particulièrement bien mise en lumière par R. Dubois. Chez les myriapodes, tels que l'*Orya barbarica*, cet auteur a décrit des glandes unicellulaires, hypodermiques, sécrétant une substance jaunâtre, visqueuse, odorante, qui s'attache aux objets voisins et leur communique une luminosité intense et persistante.

Il en est de même de la pholade dactyle. Ce mollusque lamelli-branché vit en reclus dans des trous creusés dans l'argile ou le roc, ne laissant voir à l'orifice que l'extrémité de son siphon, à l'aide

duquel il projette sur les visiteurs importuns un jet du liquide contenu dans sa cavité. Ce liquide muqueux présente des propriétés phosphorescentes très marquées. Si l'on ouvre une pholade et que l'on étudie dans l'obscurité le siège de la sécrétion lumineuse, on voit qu'il est formé de deux cordons longitudinaux, formant une saillie parallèle et deux triangles situés à la base du siphon. Histologiquement, on constate à ce niveau l'existence de petites glandes monocellulaires, présentant l'aspect connu de cellules caliciformes allongées, dont l'extrémité profonde est en rapport direct avec un réseau de fibres musculaires. Ces dernières, par leur contraction, provoquent l'écoulement au dehors du liquide, contenu dans les calices. La production de lumière est donc bien nettement liée chez les Pholades à une véritable sécrétion glandulaire.

251. *Glandes lumineuses des insectes.* — Il n'en est plus de même chez les insectes lumineux. Leurs organes lumineux ont encore une apparence glandulaire; mais ces glandes n'ont ni cavité centrale, ni canal excréteur et se comportent comme des glandes vasculaires sanguines.

Chez les lampyres, elles se présentent sous la forme de petits corps arrondis, jaunâtres, situés sur les côtés de l'avant-dernier anneau. Les organes des mâles sont peu développés; mais chez les femelles, qui conservent à l'état adulte leur apparence vermiforme, le tégument abdominal reste transparent au niveau des glandes lumineuses. Ces dernières sont formées de cellules polyédriques très granuleuses, largement baignées par le sang et situées le long d'un réseau trachéen extrêmement riche. L'apport de l'air et du sang est réglé par un appareil musculaire, soumis lui-même à l'action des centres volontaires et réflexes. L'organe lumineux des lucioles offre de grandes analogies de structure et de localisation avec celui des Lampyres.

Chez les Pyrophores, la lumière est émise par trois fanaux, dont les deux premiers sont situés longitudinalement au-devant de la base des angles postérieurs du prothorax. Le troisième qui est le plus puissant se trouve à la face ventrale du corps à l'union du thorax et de l'abdomen. La structure histologique de ces organes est la même que celle observée chez les lampyres : cellules granuleuses polyédriques, abondant réseau trachéen, vastes sinus sanguins.

La fonction lumineuse chez les insectes est donc nettement différente de la sécrétion externe des crustacés copépodes et des mollusques. La luminosité reste intracellulaire, comme chez les cœlentérés; mais les cellules phosphorescentes sont groupées de manière à

former des organes d'apparence glandulaire. Néanmoins, le liquide dont sont gonflées ces cellules, possède en propre le pouvoir phosphorescent, qui ne semble pas lié nécessairement à l'intégrité cellulaire. Si l'on écrase, en effet, un organe lumineux en détruisant toute structure épithéliale, le liquide, qui apparaît au microscope comme une suspension extrêmement riche en granulations, reste lumineux pendant longtemps, et est même susceptible d'être desséché et de récupérer ensuite ses propriétés lumineuses par imbibition.

252. *Organes lumineux à appareil optique (céphalopodes, crustacés, poissons)*. — Mais la différenciation de l'organe lumineux est susceptible de faire encore un pas et de se perfectionner par l'adjonction d'un système optique, permettant à l'animal de concentrer et de diriger la lumière sur un point précis.

Ces organes, souvent fort compliqués, n'ont été jusqu'ici rencontrés que chez les céphalopodes (Joubin, Hoyle, Chun), les crustacés et les poissons. Ils peuvent tous être ramenés à un type, relativement simple, et se composent essentiellement d'un appareil destiné à produire la lumière, et d'un appareil optique destiné à grouper ou diriger les rayons lumineux.

La lampe proprement dite, est composée : 1° d'une membrane résistante infiltrée de pigment noir; 2° d'une couche plus ou moins épaisse de cellules lenticulaires, irisées, fonctionnant comme un miroir réflecteur; 3° d'une membrane, formée de cellules de forme compliquée, et très analogue à la rétine. C'est cette membrane qui est le foyer producteur de lumière.

En dehors de la couche de cellules réfléchissantes internes, l'appareil optique est constitué par une lentille biconvexe tout à fait analogue au cristallin, laquelle est recouverte par la peau, transparente en ce point. On voit donc que l'organe lumineux est semblable par sa structure à un œil, dont la fonction serait de produire de la lumière au lieu de la recevoir. Or, nous avons vu plus haut l'analogie, qui doit exister entre un exciteur électrique et son résonateur; de même une dynamo peut être indifféremment motrice ou réceptrice. Il est donc intéressant de relever dans les organes compliqués des animaux une pareille similitude de structure entre l'organe, destiné à produire une forme définie de l'énergie, et l'organe, destiné à l'utiliser.

A ce système, deux complications peuvent être apportées. En premier lieu, dans l'épaisseur de la peau, se trouvent parfois des chromatophores, petites cellules remplies de pigment, qui, lors-

qu'elles sont à l'état sphérique ne gênent pas la propagation de la lumière. Si, au contraire, les chromatophores sont étalés, ils tamisent la lumière qui prend une couleur rouge, bleue, jaune suivant que la volonté de l'animal ouvre les cellules rouges, bleues, jaunes.

D'autre part, il existe fréquemment dans la peau, au-dessus de l'appareil éclairant, une dépression concave, tapissée de cellules minces, irisées, qui agit à la manière d'un réflecteur extérieur et permet de diriger le faisceau lumineux.

Ces appareils sont utilisés par les animaux, soit pour découvrir leurs proies, soit pour les attirer. D'après Joubin, leur disposition respective permet également aux individus d'une même espèce de se reconnaître entre eux; les différences qui existent entre les deux sexes sont peut-être utilisées dans la recherche sexuelle et la reproduction. Chez les crustacés schizopodes (*systellapsis*, *nématoscelis*, etc.), les organes lumineux présentent, à quelques détails près, la même organisation que chez les céphalopodes. Quelques-uns sont inclus dans l'appareil oculaire; d'autre disséminés à la surface des téguments.

Quant aux poissons des grandes profondeurs, pourvus pour la plupart d'appareils photogènes, on note une extrême variété dans la structure et la répartition des organes lumineux (Brauer). Parfois au lieu d'être produite par une membrane analogue à la rétine, la lumière est sécrétée par une sorte de glande mucipare, close ou possédant un petit canal excréteur. Quant à l'appareil optique, il est très analogue à celui que nous avons décrit chez les céphalopodes et consiste en lentilles et en miroirs réflecteurs.

En somme, les organes lumineux, parvenus au maximum de la différenciation, sont construits comme de véritables phares, dans lesquels la lumière est produite, soit par une membrane nerveuse, soit par une sécrétion glandulaire.

253. *Ontogénèse de la fonction photogénique.* — Au point de vue ontogénétique, la fonction photogénique apparaît chez les animaux d'une manière extrêmement précoce. Chez les insectes, l'œuf lui-même est lumineux avant sa fécondation (R. Dubois) et le liquide granuleux, dont il est formé, brille même après écrasement. La larve est lumineuse dès sa naissance; la phosphorescence est localisée déjà dans des organes embryonnaires; néanmoins, au moment des mues, toute la surface épidermique de la larve, chez le Lampyre, semble être le siège d'une luminescence diffuse.

Les nymphes des pyrophores n'ont pas été étudiées; mais celles des lampyres émettent une luminosité constante, fixe, qui, pendant

cette période, paraît être indépendante des excitations et de la volonté de l'insecte.

D'une manière générale, la fonction photogénique disparaît progressivement après l'accouplement. Chez la femelle du lampyre, la luminescence diminue au fur et à mesure de la ponte; et lorsque la mort survient après une ponte normale, la substance des organes lumineux a presque complètement disparu. Il en est de même chez le mâle. Le cadavre d'un lampyre, mort accidentellement, conserve, au contraire, pendant longtemps ses propriétés de luminescence.

Embryologiquement, la Photobiogénèse est une fonction ectodermique. Chez les animaux inférieurs, elle est localisée à l'épiderme et les glandes, avec ou sans canal sécréteur, sont toutes d'origine hypodermique.

254. *Phylogénèse de la fonction photogénique.* — La phylogénèse de la fonction lumineuse peut s'établir de la manière suivante. Elle se présente sous une forme diffuse chez les végétaux inférieurs (champignons, bactéries). Chez les protistes (noctiluques), la photogénèse est encore une propriété diffuse du protoplasma. Elle se localise ensuite dans certaines cellules de l'épiderme. Là, elle peut évoluer de deux manières différentes. Tantôt il se forme de véritables glandes à sécrétion externe, dont le produit devient luminescent au contact du milieu extérieur, comme cela s'observe chez certains crustacés, les mollusques, les myriapodes. Tantôt, au contraire, chez les insectes, par exemple, les organes lumineux se comportent comme de véritables glandes vasculaires sanguines; le produit de leur élaboration reste intracellulaire et c'est la substance même de la glande qui paraît luminescente.

Chez les poissons lumineux, les deux formes peuvent être observées. Les organes lumineux des poissons abyssaux sont des glandes mucipares, plus ou moins transformées par l'évolution. Le canal excréteur s'atrophie de plus en plus jusqu'à devenir nul chez les nyctophides. En même temps, des cellules nerveuses et pigmentaires apparaissent, pour arriver, chez les stomias, à former des organes oculiformes présentant une cornée, une choroïde pigmentée, et servant peut-être jusqu'à un certain point à la vision.

255. *Mécanisme interne de la Photobiogénèse. La Photobiogénèse est-elle une fonction vitale?* — Nous voici arrivés au point délicat. Peut-on formuler une théorie générale de la photobiogénèse, donnant une explication satisfaisante des faits observés? S'il est peut-être prématuré de vouloir l'affirmer, on peut

néanmoins apercevoir d'ores et déjà dans quel sens il est permis de s'orienter.

Et d'abord, malgré les indications fournies par les bactéries, on ne saurait voir dans la luminescence animale, un phénomène purement vital, c'est-à-dire lié à l'intégrité des cellules auxquelles est dévolue cette fonction. La phosphorescence des sécrétions de la Pholade, de l'Oryza, de la substance cellulaire broyée des insectes lumineux, doit faire abandonner cette hypothèse.

Du moment que la luminescence est possible dans un milieu absolument débarrassé par filtration des débris cellulaires, on est obligé d'admettre qu'il se forme dans le protoplasma vivant une sécrétion douée de propriétés photogènes. Dans certains cas, la substance formée sera rejetée au dehors, donnant lieu à une véritable sécrétion lumineuse; dans d'autres elle restera intracellulaire, semblable aux endotoxines microbiennes, dont l'extraction est souvent si difficile. Le fait que l'on n'a pu encore isoler, des cultures bactériennes phosphorescentes, une substance émettant de la lumière après la destruction du corps microbien, ne saurait être invoqué en faveur de la nature purement vitale de la fonction. Et encore, que signifie le mot fonction vitale, pris dans ce sens, sinon fonction inconnue? L'exemple de la zymase de la levure doit rendre bien prudent, lorsqu'il s'agit de semblables affirmations. Pendant longtemps considérée comme un phénomène lié à l'intégrité vitale des cellules de levure, la fermentation alcoolique a été reconnue être la manifestation d'une action diastasique, le jour où Buchner a pu la provoquer à l'aide du suc de levure débarrassé des cellules vivantes. De ce que des tentatives, un peu grossières comme celle de Mac Fayden, ont échoué, il est impossible de déduire que, dans d'autres conditions, l'extraction de la substance lumineuse des corps microbiens ne donnerait pas des résultats positifs. En revanche, la sécrétion lumineuse des animaux met hors de doute l'existence d'un milieu phosphorescent, indépendant de l'influence vitale directe.

256. *Nature hétérogène des liquides luminescents. Rôle des granules.* — Une fois débarrassé de ce facteur un peu métaphysique, le problème de la photobiogénèse se trouve ramené à l'étude de la phosphorescence d'un liquide. Ceci est déjà une chose nouvelle. Nous avons vu, en effet, plus haut que la phosphorescence vraie ne s'observe jamais dans les liquides et que ceux-ci présentent seulement sa forme la moins persistante, la fluorescence (§ 203).

Cette particularité est de nature à éveiller immédiatement notre attention et nous devons nous demander si nous nous trouvons en

présence d'un liquide proprement dit, c'est-à-dire homogène. L'examen microscopique nous montre immédiatement que la sécrétion lumineuse se présente sous la forme d'une suspension de granulations extrêmement nombreuses, affirmant sa nature colloïdale, c'est-à-dire sa constitution microhétérogène. Ces granulations ont un volume très variable; certaines ont même un diamètre assez faible pour passer à travers un filtre en porcelaine. Elles sont agitées d'un mouvement brownien intense.

La luminescence semble due à l'existence des granulations, ainsi que nous avons pu nous en convaincre par l'expérience suivante. En broyant dans de l'eau l'organe lumineux de quelques lampyres femelles, on obtient un liquide opalescent présentant une luminescence très nette. Cette luminescence persiste ainsi que l'a vu Raphaël Dubois, après une filtration sur papier, alors que le liquide ne montre plus en suspension aucun débris cellulaire, mais seulement de fines granulations réfringentes. Elle disparaît, au contraire, complètement, si l'on effectue la filtration sur membrane de collodion, de manière à obtenir un milieu optiquement vide.

La luminescence n'est donc pas due à une substance en solution vraie, mais bien aux granulations en suspension. La nature colloïdale du liquide semble être une des conditions nécessaires de sa luminescence. Cette conclusion peut être étendue aux cultures microbiennes, dans lesquelles les granulations seraient représentées par les corps microbiens.

257. *Rôle de l'oxygène.* — La présence de l'oxygène paraît être également une condition nécessaire de la luminescence. Quelques expériences de Giesbrecht, celles de Raphaël Dubois qui a vu briller dans le vide le liquide sécrété par la Pholade, sembleraient venir à l'encontre de cette proposition. Néanmoins, lorsqu'on voit l'infime quantité d'oxygène qui, dans les expériences de Beyerinck (§ 239), suffit à l'éveil de la fonction lumineuse, on conçoit facilement que l'absence d'oxygène n'était peut-être pas absolument rigoureuse; car il est difficile de débarrasser les liquides organiques des traces de ce gaz.

Ce rôle de l'oxygène a permis d'interpréter la photobiogénèse comme l'effet d'une combustion lente. Mais cette théorie ne fait que déplacer la difficulté. Comme la fonction lumineuse ne semble pas, d'après les expériences de Maurice Girard, de Raphaël Dubois, s'accompagner d'un dégagement bien marqué d'acide carbonique et qu'au point de vue des combustions, les insectes lumineux ne se montrent pas sensiblement différents des autres,

on est en droit de se demander comment cette oxydation ne produirait la luminescence que dans certains cas particuliers.

L'hypothèse de la combustion lente a été surtout soutenue par Radziszewski qui, ayant découvert la phosphorescence de certains corps organiques (acide oléique, huile d'olive, benzol, xylol), au contact de l'oxygène et à une température relativement basse (10°), voulut la généraliser à la phosphorescence des animaux. On est donc porté à admettre l'existence d'une substance photogène oxydable, sécrétée par la cellule (Molisch).

Raphaël Dubois a consacré d'intéressantes expériences à l'isolement de la substance photogène provenant des organes lumineux du pyrophore et de la pholade. Il est arrivé aux conclusions suivantes : La phosphorescence est due à une action fermentative, exercée par une substance diastasique, la luciférase, sur une substance spéciale fermentescible, la luciférine. Pour isoler les deux substances, Raphaël Dubois emploie le procédé suivant : La sécrétion de la Pholade dactyle est diluée dans de l'eau et divisée en deux parts dans deux tubes séparés. L'un des tubes est chauffé à 55° de manière à faire disparaître l'action diastasique; le second est longuement agité jusqu'à disparition de la phosphorescence, ce qui est dû, d'après Raphaël Dubois, à l'épuisement de la substance fermentescible. Le mélange des deux tubes obscurs, contenant le premier la luciférine, le second la luciférase, produit une luminescence qui persiste pendant un certain temps.

Ces expériences de Raphaël Dubois sont intéressantes; mais de ce que la phosphorescence est due à un mélange de deux substances, on ne saurait conclure si rapidement à la nature diastasique du phénomène. Pour cela, le criterium chimique, le seul nécessaire dans l'espèce, fait complètement défaut; nous ne savons rien sur la nature chimique de la luciférine, ni sur la modification que lui ferait subir le ferment hypothétique, la luciférase. D'autre part, assimiler la phosphorescence à une action diastasique ne nous semble pas être une explication, mais un déplacement du côté de l'inconnu. Nous avons, en effet, jusqu'ici, beaucoup plus de données exactes sur la phosphorescence que sur les phénomènes diastasiques ou même les actions catalytiques en général.

258. *Photobiogénèse et phosphorescence inorganique.* — Il est donc intéressant de rechercher si les notions acquises sur la luminescence inorganique peuvent nous guider dans l'interprétation de la photobiogénèse. Et c'est à ce sujet que la nécessité du mélange de deux substances, mise en relief par les expériences de Raphaël Dubois,

peut sembler intéressante. Nous avons vu, en effet, que la phosphorescence ou, du moins, l'immense majorité des phosphorescences réclame la présence simultanée, en proportions variant autour d'un optimum bien net, de deux substances : l'une le phosphorogène ou luminophore, l'autre l'électronogène ou diluant. Il est très admissible que l'électronogène soit constitué par la substance albuminoïde ou lipoïde, formant le substratum des granulations, et le phosphorogène par une matière absorbée par ces granulations. Nous avons vu que le manganèse est un phosphorogène très répandu dans la nature. Sa quasi-ubiquité chez les êtres vivants, mise hors de conteste par Gabriel Bertrand, doit éveiller immédiatement la possibilité de son rôle ou du rôle d'un corps analogue dans la biophotogénèse. Il est, en tout cas, indiqué de diriger des investigations dans ce sens ; et les bactéries photogènes paraissent être très désignées pour servir d'objet à ces études. Mais un résultat négatif dans ce sens ne saurait exclure l'analogie avec la phosphorescence inorganique. Il faut, en effet, ne pas perdre de vue que l'oxygène est phosphorescent dans certaines conditions étudiées plus haut ; étant donnée la nécessité de sa présence, il ne semble pas invraisemblable qu'il faille voir en lui le phosphorogène cherché.

L'hypothèse électronique de la phosphorescence inorganique serait donc applicable à la luminescence biologique. L'absence de manifestations électriques ne saurait constituer une objection à cette manière de voir. Toutes les recherches, ayant pour but de mettre en évidence une différence de potentiel électrique, sont restées infructueuses. Mais il en est de même dans la phosphorescence inorganique par suite de l'impossibilité de trouver les pôles réels de ces appareils électromoteurs de grandeur moléculaire et dont la puissance réside surtout dans la multiplicité.

Le point le plus délicat est toutefois le suivant : aucun des cas de phosphorescence que nous avons étudiés dans le chapitre précédent, sauf celui du radium, ne présente une apparence spontanée. Tous sont consécutifs à une excitation ; et nous avons vu que le domaine de la phosphorescence chimique perd du terrain, à mesure que la connaissance des phénomènes intimes de la phosphorescence se précise. Quelle est, dans la photobiogénèse, la nature de l'excitateur qui met en action le système phosphorescent ? Dans les cas où l'extinction de la luminescence est soumise à la volonté de l'animal, comme chez les insectes lumineux, on doit faire une part à l'excitation nerveuse. Mais lorsqu'il s'agit d'une sécrétion externe ou de cellules aussi peu différenciées que celles des protistes ou des bactéries, il ne saurait être question d'excitation nerveuse. En examinant

les causes permanentes possibles d'excitation, si l'on met à part la cristalloluminescence qui, d'après les observations de Raphaël Dubois, pourrait être invoquée dans certains cas, on ne voit guère d'admissible que la triboluminescence, liée à l'agitation perpétuelle des granulations en suspension dans le liquide luminescent.

A l'appui de cette opinion, on peut invoquer la nécessité de l'état colloïdal granulaire, c'est-à-dire microhétérogène des milieux phosphorescents. L'étude des modifications cellulaires qui accompagnent la luminescence des plastides épidermiques de l'hippopodius, montre bien cette formation d'un milieu hétérogène et l'importance possible du mouvement brownien, ainsi que des chocs intergranulaires dans la production de la lumière par les êtres vivants (V. le mouvement brownien, chap. XXXI).

BIBLIOGRAPHIE

- HULME. *Philosophical transactions*, t. 90, 1800 et 91, 1801.
 DESSAIGNE. *Journal de Physique*, t. 68 et 69, p. 26.
 HELLER, cité par Molisch. *Revue scientifique*, 4 novembre 1905, p. 577.
 PFLÜGER. Ueber die Phosphorescenz verwesender Organismen. *Arch. f. die gesamte Physiol.*, 1875, XI, p. 222.
 NUESCH. *Ueber leuchtende Bakterien*, Bâle, 1885.
 COHN. *Kryptogamenflora von Schlesien*, Bd. III, p. 146.
 BANCEL et HUSSON. Sur la phosphorescence de la viande de homard. *C. R. de l'Acad. des sciences*, 1879, LXXXVIII, 1879, p. 491.
 LASSAR. Die Mikrokokken der Phosphorescenz. *Arch. f. die gesamte Physiol.*, 1880, XXI.
 LUDWIG. Micrococcus Pflugesii. *Bot. Centralblatt*, XVIII, n° 11. — *Zeitschrift für Mikroskopie*, 1884, t. 1. — Untersuchungen über photogene Bacterien, *Centralblatt f. Bakteriologie*, II, 1887, p. 372 et 401.
 FISCHER. Bacteriologische Untersuchungen auf einer Reise nach Westindien. *Zeitschrift f. Hygiene*, 1, 1886, p. 421; II, 1887, p. 54.
 FORSTER. Ueber einige Eigenschaften leuchtender Bakterien. *Centralblatt f. Bakter.*, II, 1887, p. 337.
 RAPHAËL DUBOIS. Sur le rôle de la symbiose chez certains animaux marins lumineux. *C. R. de l'Académie des sciences*, CVII, 1888, p. 502. — Extinction de la luminosité du photobacterium sarcophilum par la lumière. *Société de biologie*, 11 février 1893. — Les Élatérides lumineux. *Bulletin de la société zoologique de France*, Paris, 1886. — *Leçons de Physiologie générale et comparée*, Paris, 1898. La biophotogénèse, 2^e partie, p. 299-327. — Sur la fonction photogénique chez les Pholades. *C. R. soc. biologie*, 1887, p. 564. — Sur la luciférase ou zymase photogène des animaux et des végétaux. *C. R. de l'Académie des sciences*, t. CXXVIII, 1896, p. 653.
 BEYERINCK. Le photobacterium luminosum, bactérie lumineuse de la mer du Nord. *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, 1889, p. 401-415. — Les bactéries lumineuses dans leurs rapports avec l'oxygène, *id.*, pp. 416-427.
 SUCHSLAND. Physikalische Studien über Leuchtbakterien. *Ref. in Centralblatt für Bakt.*, 2^e Abth., IV, 1898, p. 713.
 HERMAN. La phosphorescence bactérienne. *Le Scalpel*, 25 février 1899.
 MOLISCH. Ueber das Leuchten des Fleisches, *Centralblatt f. Bakt.*, 2^e Abth., IX, 1902, p. 725. — La production de la lumière par les plantes. *Revue scientifique*, 5^e s., t. IV, 1905, p. 577. — Die Leuchtenbakterien im Hafen von Trieste. *Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch.*, Wien, t. CXIII, séance du 13 octobre 1904. — Ueber das Leuchten von Hühnereiern und Kartoffeln, *id.*, t. CXIV, janvier 1905.
 FOA et CHIAPPELLA. Ricerche sopra un nuovo microorganismo fosforescente. *Sperimentale. Arch. di biologia normale et pathologica*, avril 1903, t. LVII, pp. 274-310.

- TORREY. A new phosphorescing organism. *Sixt annual report of the Michigan Ac. of science*, 1901, pp. 181-183.
- REINELT. Beiträge zur Kenntnis einiger Leuchtbakterien. *Centralblatt f. Bakter.*, II, t. XV, 1905, pp. 289-300.
- GIARD et BILLET. Observations sur la maladie phosphorescente des Talitres et autres Crustacés. *Soc. de Biol.*, 19 octobre 1889. — Nouvelles recherches sur les bactéries lumineuses pathogènes. *Soc. biol.*, 16 avril 1890.
- BILLET. Contribution à l'étude de la morphologie et du développement des bactériacées. *Bull. sc. de la France et de la Belgique*.
- RUSSELL. Impfungsversuche mit Giard's pathogenen Leuchtbacillus. *Centralblatt für Bakt.*, XI, 1892, p. 557.
- MACÉ. Sur la phosphorescence des géophiles. *Soc. biol.*, 1888.
- LUDWIG. Ueber die Phosphorescenz von *Gryllotalpa vulgaris*. *Centralblatt für Bakt.*, IX, 1891, p. 561.
- HENKEL. Sudor phosphorescens materiae phosphori argumentum. *Acta physicomedia. Acad. Cæs. Leop. Car. naturæ curiosorum*, 1740, vol. V, p. 332.
- TILANUS. *Tijdschr. v. Geneeskunde*, t. 2, 1887, p. 169.
- HERMÈS. 60^e Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbader, 1887.
- KAST. Zur Kenntniss der Leucht bacterien. *Centralbl. für Bakt.*, 1891, t. IX, n^o 5, 6, 7, 8, 9, 10.
- EIJKMANN. Lichtgewende Bacterien. *Centralbl. f. Bakter.*, 1892, XII, p. 656.
- DUMBAR. Versuche zum Nachweis von Choleravibrionen in Flusswässern. *Arbeiten aus dem Kaisrl. Gesundheitsamte*, IX, 1894, p. 379.
- KÜTSCHER. Zur Phosphorescenz der Elbvibrio. *Centralbl. f. Bakt.*, 1895, XVIII, p. 424.
- LODE. Versuche die optische Lichtintensität bei Leuchtbakterien zu bestimmen. *Centralbl. f. Bakter. I. Origin.*, t. XXXV, n^o 4, pp. 524-557.
- ISSATCHENKO. Quelques expériences avec la lumière bactérienne. *Centralbl. f. Bakt.*, II, t. X, p. 497-499.
- MAC FAYDEN. Influence de l'action prolongée de la température de l'air liquide sur les microorganismes et effet de la trituration mécanique à cette température sur les bactéries photogènes. *Proced. Royal. Society*, t. LXXI, 31 octobre 1902, pp. 76-77.
- CONRAD GESSNER. 1556. De raris et admirandis herbis quæ sive quod noctu luceant sive alias ob causas, lunariæ nominantur commentatoribus; et obiter de aliis etiam rebus quæ in tenebris lucent.
- BOYLE. *Opera omnia*, t. 3, 1668.
- DESSAINES. *Journal de physique*, t. 68, 69, p. 26.
- TULASNE. Sur la phosphorescence de l'Agaric de l'olivier. *Annales des sciences naturelles*, 8^e série botanique, t. 9, p. 338, 1848.
- FABRE. *Ann. des sciences naturelles*, 4^e série botanique, t. 4, 1855, p. 179.
- MARTUIS. *Voyage de Malhada à Bahia*, Munich, 1828, 6^e livre, p. 594 et 7^e livre, p. 726.
- JOUBIN. Note sur les organes lumineux de deux Céphalopodes. *Bull. soc. zool. France*, 1905, t. 30, p. 64. — V. aussi *Bull. Mus. océanogr. Monaco*, 1903, n^o 33. La vie dans les Océans. Paris, Flammarion, 1912.
- GIESEBRECHT. Ueber das Leuchten der pelagische Copepoden und das tierische Leuchten im Allgemeinen. *Mitteil. aus der zoolog. Station zu Napel*, vol. II, 1895, p. 648.
- RADYSZEWSKI. *Liebigs Annalen der chemie*, 1880.
- AUG. BRAUER. Ueber die Leuchtorgane der Knochenfische. *Verh. d. deutsh. Zoolog. Gesell.*, 1904, pp. 16-34.
- DIETRICH. Ueber das Leuchten der Tiere. *Wissensch. Beilage zum Programm des Realgymnasium am Zwinger*, 1888, Breslau.
- E. MANGOLD. Leuchtende Schlangensterne und die Flimmerebewegung bei Ophiopsiler. *Arch. f. ges. Physiol.*, 1907, t. CXVIII. — Ueber das Leuchten der Tiefseefische, *id.*, 1907, t. CXIX.
- A. PÜTTER. Leuchtende Organismen. *Zeitschrift f. Allgem. Physiol.*, 1905, t. V.
- A. DE QUATREFAGES. Note sur un nouveau mode de phosphorescence. *Ann. sciences nat. Zool.*, série 2, t. XIX, n^o 1843. — Mémoire sur la phosphorescence de quelques invertébrés, *id.*, 1850, série 3, t. XIV.
- A. REICHENSPERGER. Über Leuchten von Schlangensteinern. *Biolog. Centralblatt*, 1908, t. XXVIII, n^o 5. — Die Drüsengebilde der Ophiuren. *Zeitschrift f. wissenschaftliche Zoologie*, 1908, t. 91, p. 315-350.
- J. STERZINGER. Ueber das Leuchtvermögen von *Amphiuira squamata*. *Zeitschrift f. wissenschaftliche Zoologie*, 1907, t. LXXXVIII.
- VIVIANI. *Phosphorescentia maris*. Genova, 1805.

CHAPITRE XVII

LE COURANT ÉLECTRIQUE

259. *Le sens du courant électrique.* — La théorie électronique permet de concevoir d'une manière concrète la notion du courant électrique qui, malgré son importance capitale, est restée difficile à préciser exactement.

On appelle, en effet, courant électrique l'ensemble des phénomènes qui se passent le long d'un conducteur, dont les deux extrémités sont soumises à des potentiels différents. La cause efficiente semble être un transport d'électricité : aussi a-t-on longtemps attribué conventionnellement au courant un sens suivant lequel l'électricité positive se déplacerait de l'anode vers la cathode.

La notion plus exacte que nous possédons maintenant sur la nature de l'électricité nous permet de réformer cette opinion et de considérer que, le courant étant dû au contraire au déplacement des électrons, c'est-à-dire de l'électricité négative, le sens est diamétralement opposé à celui qui est admis dans les traités classiques, c'est-à-dire se dirige de la cathode vers l'anode (chap. IX).

260. *Diélectriques et conducteurs.* — Ce cheminement des électrons dans l'intérieur du conducteur, est évidemment d'autant plus aisé que les atomes électriques, disséminés dans la substance conductrice, seront d'un déplacement plus facile.

En effet, s'ils se trouvent puissamment fixés dans leur position, ils opposent une résistance très grande au facteur de déplacement et reviennent à leur situation première dès que cette influence cesse. C'est la conductibilité élastique que l'on observe dans les diélectriques.

Si, au contraire, les électrons sont libres ou très faiblement fixés, ils obéissent facilement à la force qui les dirige dans un sens

déterminé; et l'on a donné le nom de conductibilité visqueuse à ce cheminement de l'électricité à travers le conducteur.

On peut, du reste, imaginer tous les intermédiaires possibles entre ces deux espèces de conductibilités.

La résistance d'un conducteur est donc en raison inverse de la liberté relative des électrons, entrant dans sa constitution. Le passage facile du courant à travers les métaux a conduit à une conception particulière de la structure métallique, conception que l'on connaît sous le nom de théorie électronique ou cinétique des métaux et que nous allons brièvement exposer.

261. *Théorie électronique des métaux.* — D'après Riecke, Drude, J.-J. Thomson, Lorentz, Larmor, les métaux et, d'une manière plus générale, les solides conducteurs contiennent à l'état de liberté des électrons, doués d'une grande mobilité et pouvant se déplacer dans le métal avec une très grande vitesse; d'après la plupart de ces auteurs, les centres positifs sont, au contraire, très peu mobiles et semblent osciller autour des positions fixes.

En somme, cette structure ressemblerait à celle d'une éponge formée de molécules et d'ions positifs fixes, au travers de laquelle les corpuscules négatifs, animés d'une agitation perpétuelle, se déplaceraient conformément aux lois qui régissent les molécules dans la théorie cinétique des gaz.

La mobilité des corpuscules, qui s'exerce indifféremment dans tous les sens comme celle des molécules d'un gaz parfait, engendre une succession de chocs, soit avec les atomes positifs, soit avec les molécules neutres, et il résulte de ces chocs, qu'il se produit, comme pour les ions gazeux, un grand nombre de recombinaisons et de dissociations par seconde.

Si un champ électrique est établi, il est facile de prévoir que les électrons qui se meuvent en sens opposé des lignes de force sont accélérés en raison de leur charge négative, et ceux qui se meuvent dans le même sens sont ralentis. Donc, il se produit, sous l'influence du champ électrique, un courant électrique sous forme d'un déplacement d'électrons dans un sens opposé au champ. Les calculs de Lorentz, de Jeans, montrent que ce courant doit être proportionnel au champ, c'est-à-dire régi par la loi d'Ohm.

Les chocs répétés des corpuscules entre eux ne sont pas sans amener une diffusion d'énergie qui se traduit par la propagation de la chaleur d'un point à l'autre du métal. La conductibilité électrique et la conductibilité calorifique se trouvant ainsi liées l'une et l'autre à la présence des électrons libres, on comprend l'existence entre elles

d'une certaine relation; et l'on peut prévoir qu'un métal bon conducteur de la chaleur sera aussi bon conducteur de l'électricité. L'application de l'analyse mathématique à ces données a permis à Drude, puis à Lorentz, de retrouver par ce moyen la loi expérimentale de Wiedemann-Frantz, suivant laquelle le rapport entre les deux conductibilités est le même pour tous les métaux et est fonction de la température absolue.

La théorie électronique donne également une explication simple de l'influence du champ magnétique sur la conductibilité. Cette action produit en effet une modification de la trajectoire des électrons et diminue leur libre parcours moyen. Il en résulte une diminution dans la vitesse du mouvement général d'entraînement: d'où la variation de résistance électrique que présentent certains conducteurs, tels que le bismuth, lorsqu'on les place dans un champ magnétique transversal.

Nous aurons à revenir à propos de l'électricité de contact, sur la constitution de la double couche électrique qui environne les corps électrisés (V. chap. xxx). Rebol a montré qu'il faut voir là un corollaire de la théorie cinétique des métaux; car on comprend que l'hypothèse des électrons libres, suppose forcément, à la surface de séparation du métal et du diélectrique dans lequel il est plongé, l'existence d'une différence de potentiel, s'opposant à la sortie des corpuscules négatifs.

Dans certains cas, et notamment sous l'influence de la chaleur, cette force est insuffisante pour retenir les électrons ou les ions positifs; il en résulte l'émission par le métal d'électrons ou d'ions, émission qui constitue l'effet Edison et les phénomènes thermo-électriques décrits par Richardson, Brown, Moreau, etc., et que nous avons rapportés plus haut (§ 165, 166, 167).

Hagen et Rubens ont étudié la relation qui existe entre la température et le pouvoir émissif des métaux. De leurs travaux, dont l'exposé nous entraînerait trop loin, Drude, Larmor, Spence ont cherché à déduire le nombre d'électrons renfermés dans l'unité de volume d'un métal. Les calculs de Larmor et de Spence les ont conduits à adopter pour l'argent, l'or, le platine, le magnésium, un chiffre de l'ordre de 10^{23} , c'est-à-dire peu différent de celui des molécules. Quant au libre parcours des électrons, il serait, d'après le temps d'établissement du courant, de 10^{-8} c'est-à-dire de l'ordre des dimensions moléculaires.

Telles sont, un peu schématisées, les grandes lignes des théories électroniques des métaux. Le déplacement des électrons négatifs est à peu près mis hors de doute par toutes les expériences et toutes les

données théoriques. Les divergences n'apparaissent qu'au sujet de la mobilité des charges positives.

Pour J.-J. Thomson, l'ion négatif est seul mobile et joue un rôle à peu près exclusif dans la conductibilité électrique et thermique; l'ion positif est presque immobile et ne joue qu'un rôle secondaire. Cette théorie serait très satisfaisante, si elle ne se trouvait pas quelquefois en contradiction avec l'expérience, notamment dans l'effet Hall.

Pour Drude, au contraire, il n'existe que des centres chargés ou électrons. Ces centres sont libres en général, mais peuvent être parfois liés entre eux. Les charges qu'ils portent sont variables en grandeur et en signe; mais les rôles qu'ils remplissent sont, en tous points, analogues.

La théorie de Lorentz est un compromis entre celle de Thomson et celle de Drude. Lorentz admet en effet que la majorité des électrons libres est composée de charges négatives; mais il admet, dans certains cas, l'existence d'électrons libres, positifs ou négatifs.

Grasset a modifié légèrement l'hypothèse de Lorentz en admettant que l'élasticité du choc des électrons est parfaite contre les ions positifs et imparfaite quand ils frappent sur des ions d'une vitesse déterminée, lorsqu'il s'agit de molécules neutres.

Nous retrouvons donc là, en ce qui concerne les électrons négatifs, les mêmes certitudes que nous avons constatées à propos des rayons cathodiques et, en ce qui concerne les charges positives, les mêmes possibilités qui avaient poussé Jean Becquerel à admettre l'existence d'électrons positifs (V. chap. II).

262. *La théorie électronique des métaux et les électrons interatomiques.* — Telles sont les hypothèses classiques sur la constitution électronique des métaux. Nous pensons qu'elles sont susceptibles des mêmes objections que les théories purement électriques de l'atome. Elles supposent, en effet, la même instabilité de l'édifice atomique, si les électrons ainsi mobiles appartiennent à des atomes différents entre lesquels existe un échange incessant. Alors que dans la conception cinétique des gaz, il s'agit de molécules neutres qui, dans l'agitation thermique, n'irradient pas d'énergie, il n'en est plus de même si l'on applique cette théorie aux électrons, corpuscules chargés, qui irradient de l'énergie à chaque changement dans la vitesse ou dans la direction de leur mouvement. Ce ne sont pas là des objections négligeables interatomiques.

Voici en effet comment on comprendrait alors la structure des solides conducteurs.

Dans la nature, la plupart des métaux ne se trouvent que rare-

ment à l'état natif. Ce fait est dû à l'instabilité relative de la molécule du métal libre, instabilité liée au peu d'affinité de l'atome métallique pour l'électron. Les électrons qui unissent entre eux les atomes métalliques, jouissent donc d'une liberté limitée et peuvent, sous une influence minime, subir un déplacement dans un sens donné.

Cette structure est tout à fait d'accord avec la manière dont se comportent les métaux dans l'électrolyse et l'on conçoit que leur dépôt au pôle négatif soit formé par un agrégat des ions positifs sous l'influence des électrons; ces derniers sortent de la cathode et leur nombre est égal à celui des atomes fixés, multiplié par la demi-valence de chacun d'eux. Il est intéressant de voir que ce nombre correspond à peu près exactement à celui des électrons qui, d'après Larmor et Spence, prennent part à la formation du courant.

Nous pourrions multiplier les arguments qui nous semblent devoir faire préférer la théorie des électrons interatomiques, mobilisables mais non mobiles, aux théories cinétiques classiques.

En effet, d'après ces dernières, il est difficile de concevoir des degrés dans la conductibilité et d'expliquer toutes les transitions insensibles, qui peuvent être observées entre les conducteurs vrais et les diélectriques.

Il en est de même de la conductibilité du sélénium. Nous avons vu, en effet, que, sous l'influence de la lumière, le sélénium devient bon conducteur et oppose, au contraire, dans l'obscurité, une certaine résistance au passage de l'électricité. Comment expliquer ce fait d'après la théorie cinétique?

Il est, au contraire, très admissible de supposer que la lumière, agissant par résonance, augmente la liberté relative des électrons, sans néanmoins leur permettre la sortie hors de la masse métallique, comme dans l'effet photoélectrique proprement dit. Les électrons, ainsi mobilisables, se déplacent facilement sous l'influence d'un champ électrique et le sélénium devient conducteur. Le retour à l'obscurité fixe immédiatement les électrons interatomiques dans leur situation moléculaire.

263. *Vitesse de déplacement des électrons dans les conducteurs.* — La théorie électronique des métaux a permis de déterminer la vitesse du déplacement des électrons dans un conducteur. La valeur de cette vitesse n'a rien de commun avec la vitesse apparente de l'électricité dans un fil, vitesse qui est celle de l'onde électromagnétique et non celle du déplacement réel des électrons. Une comparaison hydraulique fera mieux saisir cette différence.

Si, à l'extrémité d'un tuyau de caoutchouc d'une certaine longueur, nous produisons, par un brusque coup de piston, un déplacement du liquide contenu dans ce tuyau, nous voyons se former une dilatation au niveau de l'extrémité comprimée; puis cette dilatation se propage comme une onde jusqu'à l'autre extrémité. Au moment précis où l'onde atteint l'extrémité libre, il y a sortie d'une quantité de liquide, égale à celle qui a été comprimée dans le tuyau par le coup de piston. La vitesse de propagation de l'onde est fonction de la compressibilité du liquide et de l'élasticité du tuyau.

L'onde électrique se comporte comme si les électrons constituaient un fluide incompressible et le conducteur un tuyau rigide : aussi l'onde produite par le déplacement des électrons se propage avec une extrême rapidité. Nous avons vu plus haut que la vitesse de l'onde électromagnétique le long d'un fil est la même que celle de la lumière, c'est-à-dire de 300 000 kilomètres à la seconde.

La vitesse de déplacement de l'électron est, au contraire, d'un ordre de grandeur qui déconcerte au premier abord par sa petitesse. D'après Drumeaux, pour un champ d'une unité C. G. S., elle serait de $0 \mu 7$ par seconde pour le bismuth, métal dans l'intérieur duquel elle atteint son maximum. Pour le cuivre ou l'argent, elle serait 1 000 fois plus petite.

Pour un courant d'une densité de 100 ampères par centimètre carré de section, la vitesse serait d'environ un mètre à la seconde pour le bismuth, d'un millimètre pour le cuivre et l'argent.

Le courant électrique, envisagé au point de vue de la transmission d'énergie, apparaît donc sous une forme inattendue. Contrairement aux idées régnantes, le facteur vitesse est relativement petit, alors qu'au contraire le facteur force est très grand.

Le voltage d'un courant est constitué, non par la vitesse, mais par la pression des électrons (facteur d'intensité de Helm), et la quantité d'électricité par le nombre d'électrons déplacés (facteur de capacité.)

Si nous reprenons la comparaison hydraulique, qui nous a permis d'objectiver la différence entre la vitesse de translation des électrons et la vitesse de propagation de l'onde électrique, nous pouvons considérer que les électrons se comportent dans un fil métallique comme un liquide incompressible, enfermé dans un tuyau rigide rempli de sable. Ce sable correspond aux atomes ou aux radicaux positifs. La vitesse de cheminement du fluide dépend bien entendu de la pression, du volume des grains de sable et de leur forme, facteurs influençant la perméabilité du milieu, et enfin de l'attraction capillaire plus ou moins grande qu'exerce le sable sur le fluide.

Dans un fil électrique, la vitesse des électrons est donc influencée par le voltage, la grosseur et la forme des atomes métalliques et par l'affinité de ces derniers pour l'électron.

Le frottement du liquide sur le sable donne lieu à une dégradation calorifique de l'énergie mécanique et correspond à l'effet Joule ou échauffement du fil conducteur. Le passage du liquide à travers les parties plus ou moins perméables du tube a pour résultat de diminuer ou d'augmenter le frottement et la dégradation thermique. On peut rapprocher ce fait de l'effet Peltier, qui consiste en un dégagement ou une absorption de chaleur au niveau des soudures d'un circuit conducteur, formé de différents métaux.

264. *Origines du courant électrique.* — Tout déplacement d'électrons dans un sens défini à l'intérieur d'un conducteur est donc l'origine d'un courant. Ce déplacement peut avoir pour cause l'entraînement par un champ électrique ou un champ magnétique mobile : c'est ce que l'on nomme courant d'induction.

Toutes les causes de libération d'électrons, que nous avons étudiées plus haut (chap. XII et XIII), peuvent provoquer un transport d'électrons par suite de la pression exercée par les corpuscules électriques devenus libres.

Les courants thermoélectriques se manifestent par l'effet Seebeck, courant par échauffement d'une soudure de deux métaux différents (piles de Melloni, etc.), l'effet Thomson, courant allant de la partie chaude à la partie froide d'un conducteur homogène.

La lumière, dont nous avons vu l'influence sur la conductibilité du sélénium, peut développer des courants par libération d'électrons (piles photoélectriques de Becquerel, cellules photoélectriques d'Elster et Geitel.)

Le courant qui prend naissance dans les piles et est dû à la libération chimique des électrons, s'explique aisément par l'hypothèse des électrons interatomiques.

Supposons qu'autour d'un des pôles une réaction chimique se produise, ayant pour résultat de modifier le nombre des électrons fixés dans les molécules en présence, comme lorsqu'un ion négatif agit sur une molécule neutre. Examinons, par exemple, ce qui se passe lorsque l'ion SO_4^{2-} agit sur l'élément zinc $\text{Zn} = \text{Zn}$.

On a :
$$2\text{SO}_4^{2-} + \text{Zn} = 2\text{SO}_4^{2-}\text{Zn} + 2\text{e}^-$$

Ces deux électrons libres constituent au pôle négatif une augmentation de concentration des corpuscules qui tendent à s'accumuler dans le conducteur et y produisent une augmentation de pression.

Si le circuit est ouvert, la pression peut devenir assez grande pour s'opposer à la libération de nouveaux électrons et la réaction peut même être suspendue par cet excès de pression.

Si, au contraire, le circuit est fermé et que le pôle positif soit constitué par un corps absorbant les électrons, ou s'il se produit dans cette région une réaction fixant des électrons, le courant s'établit et le système se comporte comme une pompe refoulant les électrons au pôle négatif et les aspirant au pôle positif. Dans un couple zinc-cuivre par exemple, il se produit au pôle positif, formé par le cuivre, un dégagement d'hydrogène H^2 dû à l'accolement de deux ions H^+ par un électron.

A propos de l'électrolyse et de l'action catalytique du courant, nous aurons à revenir sur ces réactions, déterminées par les variations dans le nombre des électrons-liaisons (chapitre xx).

BIBLIOGRAPHIE

- RIECKE. *Ann. d. phys.*, 1900, t. 2, p. 835. — *Wied. Ann.*, 1898, t. 66, p. 353.
 DRUDE. *Ann. d. phys.*, 1900, t. 1, p. 566, t. 3, p. 369; 1902, t. 7, p. 687; 1904, t. 14, 936. — *Physik. Zeitsch.*, 1900, t. 1, p. 161. — En français. Ions, électrons, corpuscules, t. 1, p. 162.
 J.-J. THOMSON. *Cong. intern. de physique*, 1900, t. 3, p. 138.
 LORENTZ. *Résultats et problèmes de la théorie des électrons*, Berlin, Springer, 1905.
 LARMOR. *Philos. Magaz.*, août 1907.
 JEANS. *Philos. Magaz.*, 1910, t. 20, p. 642.
 WIEDEMANN et FRANTZ. *Ann. chem. et physique*, série III, t. 61, p. 107.
 REBOUL. *Radium*, 1908.
 HAGEN et RUBENS. *Ann. d. Phys.*, 1903, t. 11, p. 873.
 SPENCE. *Amer. Phys. Society*, 1909; t. 28, p. 311.
 DRUMEAUX. *La théorie corpusculaire de l'électricité*, Paris, Gauthier-Villars, 1911.
 Voir également Schenck. *Chimie physique des métaux*, trad. Lallement, Paris, Dunod et Pinat, 1911.

CHAPITRE XVIII

LA SÉCRÉTION DE L'ÉLECTRICITÉ PAR LES ÊTRES VIVANTS (ÉLECTROBIOGÉNÈSE)

265. *Diffusion et importance des phénomènes d'électrobiogénèse.* — Nulle fonction ne paraît être plus répandue chez les êtres vivants que la sécrétion d'électricité. Elle semble accompagner presque tous les phénomènes vitaux, sans que l'on sache encore si elle en est le résultat ou la cause. Son extrême diffusion constitue même une des difficultés de son étude.

Les éléments producteurs d'électricité présentent des dimensions si petites et chacun d'eux en secrète une quantité si faible, que le plus souvent nos moyens d'exploration ne nous permettent guère d'en déceler l'existence. Il faut, en effet, que l'on se trouve en présence de tissus ayant une orientation telle, que les quantités d'électricité se totalisent et puissent devenir ainsi accessibles à une étude systématique.

Néanmoins, il a été possible, dans certains cas, de mettre en évidence des courants cellulaires et d'établir qu'il existe une différence de potentiel entre le protoplasma et le noyau, ce dernier étant toujours positif par rapport au reste de la cellule.

Nous n'avons pas la prétention de résumer ici, même brièvement, les nombreux travaux qu'a suscités la très intéressante question de l'électrobiogénèse, suivant l'expression due à R. Daboïs; le cadre de cet ouvrage nous obligera à ne pas nous écarter des notions générales, qui devraient être connues de tout biologiste. Il faut regretter toutefois que la plupart des traités de physiologie méconnaissent l'extrême importance biologique de cette forme de l'énergie, et ne lui consacrent qu'une étude écourtée, ne consistant trop souvent qu'en une énumération de faits contradictoires. Il semble-

rait pourtant que l'importance incontestable de l'électricité dans les phénomènes de la vie doive mériter de retenir davantage l'attention des physiologistes.

266. *L'électricité neuro-musculaire.* — Historique. — Le nerf et le muscle sont les tissus les plus favorables à l'étude de l'électrogénèse biologique. Les éléments fasciculés ou fibrillaires qui les composent présentent, en effet, une grande longueur et se répètent parallèlement. Il existe donc chez eux une orientation très nette, permettant la totalisation des forces électromotrices formées.

En outre, le muscle représente un des réactifs les plus sensibles à l'action de l'électricité. Il est inutile de rappeler, en effet, qu'à cette sensibilité est due la grande découverte de Galvani, qui fut le point de départ, non seulement de l'électrophysiologie, mais encore de toute la science électrique moderne. Les recherches de Volta et ses critiques, qui l'amènèrent à la négation de l'électricité animale, rejetèrent momentanément dans l'ombre l'importance de l'électrogénèse biologique. Ce fut Matteucci qui la tira définitivement de l'oubli, en démontrant l'existence d'un courant propre du muscle. Du Bois Reymond, à l'instigation de son maître Müller, reprit les expériences de Matteucci; grâce à la précision de ses recherches et au perfectionnement de ses moyens d'investigation, il créa pour ainsi dire de toutes pièces, l'électrophysiologie et amena cette nouvelle science à peu près au point où elle se trouve aujourd'hui. Les innombrables travaux qui, dans la deuxième moitié du XIX^e siècle et le début du XX^e, ont été publiés sur l'électrogénèse, ont surtout eu pour but la discussion des résultats obtenus par Du Bois Reymond, sans qu'actuellement on puisse affirmer encore, si la vérité se trouve de son côté ou de celui de ses contradicteurs.

267. *Les courants de repos.* — *Courants traverso-longitudinaux.* — Si, en effet, tous les observateurs sont d'accord pour reconnaître que des forces électromotrices se développent dans le muscle et le nerf en action, une divergence capitale existe entr'eux en ce qui concerne le courant dit de repos.

Le fait observé est le suivant : si, à l'aide d'électrodes impolarisables, on relie à un galvanomètre un point quelconque de la section d'un muscle à fibres parallèles et un point quelconque de la surface longitudinale, on constate une déviation de l'aiguille galvanométrique, indiquant une différence de potentiel. Cette différence est toujours de même sens, conformément à la loi du courant musculaire, formulée par Du Bois Reymond et d'après laquelle *tout point*

de la section transversale d'un muscle se comporte négativement par rapport à un point quelconque de sa surface longitudinale. Cette loi est une loi générale s'appliquant, soit à un muscle entier, soit à un fragment de muscle. Elle est vérifiée chez tous les animaux à sang froid ou à sang chaud et dans tous les muscles, bien que les phénomènes soient moins marqués dans les muscles lisses que dans les muscles striés.

Les seules variations observées portent sur l'intensité de la force électromotrice qui oscille en général entre le dixième et le centième de volt.

La loi du courant nerveux, découverte également par Du Bois Reymond, est, toutes choses égales d'ailleurs, identique à celle du courant musculaire et peut être formulée de la manière suivante : *Tout point de la section transversale d'un nerf est électro-négatif par rapport aux différents points de sa surface longitudinale.* La force électromotrice du courant nerveux est inférieure à celle du courant musculaire et de l'ordre du centième de volt, d'après les mesures précises de Mendelssohn.

268. *Courant axial du nerf.* — Mais en dehors de ce courant transverso-longitudinal, il existe dans le nerf un autre courant dit courant axial ou transverso-transversal, qui résulte d'une différence de potentiel entre les deux extrémités du nerf.

Mendelssohn, qui a principalement étudié cette question, a montré que ce courant est très variable suivant les nerfs et se montre en général d'autant plus intense que le nerf étudié présente une activité physiologique plus marquée. Le pneumogastrique, par exemple, manifeste une force électromotrice considérable par rapport aux autres nerfs moins actifs. D'après le même auteur, un autre fait montre également le rapport qui existe entre la fonction du nerf et le courant axial. La direction du courant varie, en effet, suivant le sens de la fonction nerveuse. Cette direction est ascendante dans les nerfs centrifuges et descendante dans les nerfs centripètes; en un mot, suivant Mendelssohn, la direction du courant axial du nerf est opposée au sens de sa fonction physiologique. Mais il faut remarquer que, dans la nomenclature habituellement employée, le sens du courant est considéré comme se dirigeant du pôle positif vers le pôle négatif. Si, conformément à la théorie électronique, on considère un courant comme dû au déplacement des électrons négatifs, le sens doit être inversé. c'est-à-dire que le courant électrique va, comme les particules électrisées, du pôle négatif au pôle positif. L'observation de Mendelssohn devient donc encore plus intéressante,

puisque le courant axial du nerf présente en réalité une direction identique au sens de sa fonction physiologique.

Tels sont les phénomènes électriques principaux que l'on peut observer dans le muscle et le nerf au repos. Mais peut-on conclure de ces observations sur des organes mutilés, à l'existence d'un courant de repos dans les nerfs et les muscles d'un animal sain et intact? C'est ici qu'éclate la divergence entre les auteurs qui, d'accord sur l'existence des faits eux-mêmes, diffèrent totalement en ce qui concerne leur interprétation.

Pour Du Bois-Reymond et ses élèves, les courants des muscles et des nerfs au repos existent à l'état normal et constituent une propriété vitale des tissus musculaire et nerveux. À l'appui de cette opinion, on peut invoquer la disparition des courants de repos lorsque le muscle ou le nerf sont morts ou dégénérés.

269. *Courants d'altération. Théorie d'Hermann.* — Pour l'école d'Hermann au contraire, les muscles ou les nerfs non lésés ne possèdent pas de courant électrique propre. Le courant, observé par Du Bois-Reymond, ne serait autre chose que l'effet de l'altération provoquée par la mutilation de la surface transversale de l'organe. La lésion et les modifications chimiques qui en résultent, produisent des modifications de potentiel, de telle sorte que toute partie altérée devient le siège d'une tension électrique négative par rapport à la partie intacte qui est positive.

Il est difficile d'instituer une expérience cruciale permettant de décider dans un sens ou un autre. Les physiologistes actuels ont une tendance marquée à abandonner l'interprétation de Du Bois-Reymond pour se rallier à celle d'Hermann. Ce revirement est dû principalement à ce que le courant de repos ne peut être constaté, principalement dans le muscle, si l'on prend toutes les précautions nécessaires pour ne produire aucune lésion des tissus. Il ne semble pas néanmoins que cet argument soit sans réplique. La force électromotrice du courant de repos est assez faible; aussi l'on peut très bien admettre qu'une solution de continuité soit nécessaire pour permettre la dérivation du courant, circulant dans un circuit faiblement isolé. En un mot, de ce qu'il est nécessaire de produire une lésion pour constater le courant de repos, il n'est pas permis de conclure que cette lésion crée le courant, si ce dernier ne peut sans elle être dérivé dans le circuit galvanométrique.

270. *Courants d'action.* — L'étude du courant d'action, si elle donne également lieu à des interprétations différentes, présente

moins de divergence en ce qui concerne les faits fondamentaux. Les écoles de Du Bois Reymond et d'Hermann sont, en effet, d'accord pour admettre que, sous l'influence de l'excitation du muscle ou du nerf, il se produit dans l'organe des forces électromotrices, dirigées en sens inverse du courant constaté à l'état de repos. Par exemple, si l'aiguille galvanométrique était déviée jusqu'à la division 100 par le courant de repos ou d'altération d'un muscle, le fait d'exciter ce muscle a pour résultat de la ramener dans la direction du 0. Si elle s'arrête à la division 60 par exemple, on peut admettre que la force électromotrice ainsi développée est de sens contraire du courant de repos et que son intensité représente les $\frac{2}{3}$ de celle de ce dernier. Dans les cas où le courant de repos est nul, la mise en contraction du muscle produit néanmoins une modification de potentiel; le courant ainsi créé est toujours de sens inverse de celui qu'aurait eu le courant musculaire s'il avait existé, c'est-à-dire que la surface longitudinale est négative par rapport à la section transversale.

Ce phénomène est extrêmement important, car il est évidemment en rapport avec la contraction musculaire dont il épouse la forme et l'intensité (Marey). Bien plus, loin d'être une conséquence plus ou moins lointaine des perturbations chimiques liées à la déformation musculaire qui constitue la contraction (Becquerel), la modification électrique précède le phénomène mécanique et se manifeste au cours du temps de latence de l'excitation musculaire, ainsi que l'a montré Helmholtz. D'après Bernstein, la durée de la perturbation est de $\frac{1}{250}$ à $\frac{1}{300}$ de seconde et elle se propage le long du muscle avec une vitesse de 2927 mètres par seconde.

Lorsque les secousses musculaires se succèdent avec une grande rapidité comme cela a lieu dans le tétanos musculaire, l'inertie de l'aiguille galvanométrique est trop grande pour qu'elle puisse suivre et enregistrer les déviations en sens opposés; elle marque seulement la déviation correspondant au courant d'action musculaire. Néanmoins, on peut être certain qu'il s'agit bien là d'oscillations successives: car si l'on relie plusieurs pattes de grenouille, de manière à ce que le nerf de l'une traverse le muscle de l'autre, la tétanisation de l'une des pattes développe chez les autres un phénomène d'induction qui se traduit par la production d'un tétanos secondaire. Or l'état tétanique d'un muscle ne peut, comme on le sait, être obtenu que par la fusion d'un certain nombre de contractions partielles, correspondant chacune à une excitation unique. Le courant d'action du tétanos musculaire est donc dû à la succession rapide d'oscillations dans l'état électrique du muscle et non, comme l'indiquerait le galvanoscope, à un état électrique permanent.

L'existence des modifications électriques du muscle non lésé, au cours de la contraction, a été mise hors de doute par les expériences de Du Bois Reymond. On peut, en effet, les constater à travers la peau chez l'homme et en mesurer la force électromotrice, que l'on a trouvé égale, pour la contraction du bras, à 0,002 à 0,003 volts.

Waller, qui a étudié avec beaucoup de soins ces phénomènes, a pu montrer les différences de potentiel électrique, résultant de la contraction cardiaque, et leur distribution à la surface du corps. L'on objecta en vain à ces expériences les causes d'erreur pouvant provenir, soit des différences de température, soit des courants cutanés liés à la suractivité glandulaire. Mendelssohn, en étudiant ces phénomènes électriques chez des malades, présentant une asymétrie dans les sécrétions cutanées à la suite de troubles nerveux, a montré que l'apparition du courant d'action est complètement indépendante de la sécrétion sudorale.

271. *La variation négative.* — La matérialité du fait étant ainsi bien établie, reste l'interprétation. Celle-ci varie selon que les auteurs sont partisans de la théorie de Du Bois Reymond ou de celle d'Hermann, en ce qui concerne le courant de repos. Pour Du Bois Reymond et son école, la perturbation électrique, liée à la mise en action du muscle ou du nerf, consiste en une simple diminution dans l'intensité du courant de repos. Aussi lui a-t-il donné le nom de variation négative. D'après Hermann au contraire, la force électromotrice qui accompagne la contraction musculaire, est un phénomène indépendant, inhérent à l'activité du muscle ou du nerf. Lorsqu'il existe un courant d'altération transverso-longitudinal, ce dernier masque plus ou moins complètement le courant d'action et la déviation galvanométrique indique la somme algébrique des déviations causées par deux phénomènes absolument indépendants l'un de l'autre. Il est difficile de choisir entre les deux théories qui s'appuient l'une et l'autre sur des arguments impressionnants et sont également passibles de critique.

Une difficulté incontestable de la théorie d'Hermann est la démarcation exacte de ce qu'il faut entendre par état de repos d'un muscle. En dehors, en effet, de la contraction musculaire, l'état normal du muscle est la tonicité musculaire, c'est-à-dire un état intermédiaire entre la contraction et le relâchement complet. Si la contraction correspond à un état électrique du muscle, il est difficile d'admettre qu'il n'existe aucun courant de repos, lié à la tonicité musculaire et dont la suppression est corrélative du relâchement complet.

272. *Les courants neuromusculaires et les théories électro-niques.* — Toutes les théories des courants musculaires ou nerveux reposent sur la conception ancienne du courant électrique. Si l'on se rallie à l'hypothèse moderne de l'universalité des courants de convection, c'est-à-dire si l'on admet que le courant électrique est lié au déplacement réel de particules électrisées, on doit d'abord, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, inverser le sens du courant, tel qu'il est indiqué dans le texte ou les figures de tous les traités classiques. Les électrons négatifs semblent en effet être l'élément mobile des conducteurs et leur cheminement s'opère de la cathode vers l'anode, c'est-à-dire dans le sens opposé à celui qui est indiqué dans tous les traités classiques, où l'on considère le courant comme se dirigeant du pôle positif vers le pôle négatif. Il est nécessaire de bien se pénétrer de ce fait primordial pour se rendre compte des éclaircissements que peut apporter la théorie électronique au problème de l'électrogénèse musculaire ou nerveuse.

273. *La contraction musculaire et les ondes électromagnétiques.* — Un autre point fort important est la distinction, sur laquelle nous avons déjà insisté dans le chapitre précédent, entre le déplacement de la particule électrisée qui engendre le courant, déplacement qui peut être et est de fait extrêmement lent, et le déplacement de l'onde électrique, dont la vitesse est égale à celle de la lumière.

Si l'on examine de près les faits, on voit que la fibre musculaire réagit non pas à un courant, c'est-à-dire au déplacement régulier d'un corps électrisé, mais aux perturbations électromagnétiques qui résultent de tout changement dans la vitesse ou la direction du corps chargé. Tous les phénomènes physiologiques plaident en faveur de cette interprétation. Avant même la mémorable expérience du balcon, Galvani avait reconnu que les muscles des membres postérieurs de la grenouille, touchés par un scalpel, se contractaient toutes les fois qu'une machine électrique, se trouvant à proximité, produisait une étincelle. De même ainsi que nous le verrons plus loin, on a observé, depuis longtemps, que le contact n'est pas nécessaire pour que la décharge des poissons électriques produise une contraction des muscles chez les animaux placés dans le voisinage.

Engelmann a également signalé les phénomènes de contraction apparaissant chez des organismes inférieurs (petits athropodes, amibes), contenus dans une goutte d'eau, au moment de l'ouverture ou de la fermeture du courant à travers cette goutte.

Par des expériences plus précises, Danilewsky, puis Radzikowsky

ont étudié l'action du champ électrique sur une préparation neuromusculaire de grenouille. Ces auteurs ont reconnu que, lorsqu'une telle préparation est placée dans un champ de force, des contractions se produisent sous l'influence des variations d'intensité du champ.

On peut interpréter de même l'action du courant galvanique sur le muscle. On sait, en effet, que, si l'on ferme à l'aide d'une préparation neuromusculaire un circuit parcouru par un courant constant, on obtient une contraction au moment de la fermeture et une contraction au moment de l'ouverture et que dans l'intervalle — du moins dans les cas simples, les seuls dont nous ayons à nous occuper en cette étude demi-schématique, — le courant ne manifeste aucune action.

La contraction musculaire peut donc être considérée comme le mode de réaction du tissu neuromusculaire aux perturbations électromagnétiques qui correspondent à l'irradiation d'énergie, émise par un corps électrisé en mouvement variable.

Cette manière de voir serait absolument d'accord avec la théorie de Du Bois Reymond sur le courant de repos. Si l'on accepte l'existence de ce dernier, on est conduit à admettre qu'il se produit dans le nerf moteur, puis dans le muscle un déplacement de particules électrisées (électrons ou ions négatifs), que ce déplacement a lieu dans le nerf dans un sens centrifuge et dans le muscle du centre à la périphérie, et qu'enfin le circuit se trouve fermé vis-à-vis du système nerveux central par le retour des particules électrisées au moyen des nerfs sensitifs qui, comme nous l'avons vu, sont parcourus par un courant axial à direction centripète. L'arc réflexe évoque donc l'image d'un circuit complet, parcouru par un courant constant. Si, dans ce circuit, l'on produit une perturbation par arrêt momentané du courant, que cet arrêt provienne d'une modification des conducteurs, ou d'une dérivation, il se produit une onde électromagnétique et une irradiation d'énergie. C'est cette onde qui correspondrait à la variation négative et dont la répétition, en cas de tétanos musculaire, engendrerait dans les conducteurs placés en dérivation le courant d'action de l'école d'Hermann.

274. *Fréquence des ondes électromagnétiques actives.* — Il est évident que, pour être absorbée par le tissu musculaire, l'onde électromagnétique doit présenter certains caractères spécifiques. Nous nous trouvons du reste là d'accord avec les faits, car on sait que pour obtenir le tétanos musculaire à l'aide d'un courant faradique, il est nécessaire que les changements de direction atteignent, mais ne dépassent pas une certaine fréquence. La fusion

des secousses musculaires dont la somme forme le tétanos physiologique, ne commence à s'accuser que lorsque la fréquence atteint le nombre de 10 par seconde. A 20, l'individualité de chaque contraction ne se traduit déjà plus que par une oscillation légère du tracé myographique. A 30, la fusion est complète et la ligne complètement droite. Néanmoins le muscle continue à réagir aux oscillations électriques des appareils d'induction ordinaires; l'étude du son musculaire (Haughton, Helmholtz) montre que la tonalité du muscle contracté est à peu près celle du trembleur de l'appareil exciteur. Mais si l'on élève encore la fréquence, ce qui a pour résultat de raccourcir la longueur de l'onde électrique, il arrive un moment où la réaction musculaire diminue et arrive à disparaître complètement. Les courants de haute fréquence, atteignant 500 000 changements de direction à la seconde et au delà, n'exercent aucune action sur la fibre musculaire, ce qui explique leur innocuité.

Il semble donc bien que le tissu musculaire ne peut absorber et transformer en énergie mécanique que des ondes électro-magnétiques d'un caractère déterminé. L'onde la plus favorable semble être celle dont la longueur correspondrait à une fréquence de 18 à 20 par seconde. C'est là, en effet, le nombre de secousses à la seconde présenté par le tétanos musculaire, lorsqu'il est obtenu sous l'influence de la volonté. De même si, au lieu d'exciter directement le nerf ou le muscle, on électrise la moelle à l'aide d'un courant faradique, le nombre de secousses devient, à l'inverse de ce que nous avons vu plus haut, indépendant des oscillations du trembleur et ramené à 18 ou 20 par les centres nerveux, qui agissent à la manière d'un régulateur.

Étant donné ce que nous savons du fonctionnement économique de l'organisme, il est permis de supposer qu'à cette fréquence de 20 oscillations à la seconde, correspond le rendement maximum du muscle sous forme de travail mécanique.

Tout ceci n'est évidemment qu'une approximation et la question serait assez importante pour comporter des développements, qui nous éloigneraient trop du but de cet ouvrage.

275. *L'électrobiogénèse chez les poissons électriques.* — Toutefois, une objection se pose immédiatement. Les forces électromotrices du muscle et du nerf sont extrêmement faibles et correspondent, comme nous l'avons vu, à une faible fraction de volt. Il est vrai que l'imperfection des dérivations ne nous donne aucune mesure de la quantité d'électricité qui peut constituer le courant neuromusculaire. Comme nos méthodes de mesure du voltage sont

beaucoup plus précises, il faut accorder une importance toute spéciale à l'étude de la fonction électrogénique chez les poissons dits électriques; car, chez eux, l'énergie électrique ne se présente pas comme une forme intermédiaire, aboutissant à l'énergie mécanique, mais elle est sécrétée par des organes spéciaux pour être utilisée sous la forme même d'énergie électrique, comme moyen d'attaque ou de défense. Cette étude, du reste, s'enchaîne d'une manière très naturelle à celle des forces électromotrices du muscle et du nerf. L'embryologie montre, en effet, que l'organe électrique des poissons apparaît d'abord chez l'embryon sous forme d'un muscle strié typique, possédant toutes les propriétés de ce tissu, y compris la contractilité. Peu à peu, l'appareil se transforme et acquiert la structure que nous allons décrire. Corrélativement, la contractilité diminue et finit par disparaître en même temps que se développent les propriétés électriques.

276. *Historique.* — Depuis la plus haute antiquité, l'attention des pêcheurs et des naturalistes avait été attirée sur certains poissons dont le contact produisait une sensation douloureuse d'engourdissement, analogue à celle qui résulte de l'action d'un choc brusque sur un tronc nerveux. Dès 1666, Redi avait montré la corrélation qui existe entre cette singulière propriété et la présence de deux organes d'apparence musculaire, de forme semi-lunaire, et placés des deux côtés de la tête chez la torpille. Les explications physiologiques étaient plus vagues. Les uns croyaient que la torpille lançait un venin paralysant. Borelli, se basant sur la découverte de Redi, avait édifié une théorie mécanique, d'après laquelle la sensation de choc était due à des alternatives de contraction très rapides de l'organe spécial.

Mais la découverte de la bouteille de Leyde (1745), fut un trait de lumière pour les biologistes d'alors. Ce fut un botaniste, Michel Adamson (1751), qui attira le premier l'attention sur l'analogie entre la commotion électrique et l'action produite par certains poissons. Williamson (1773) montra que cette décharge électrique peut se transmettre à travers le corps de plusieurs personnes formant la chaîne, et Walsh (1775) établit que le muscle falciforme de Redi est le siège de ces phénomènes électriques. Mais ce fut Cavendish (1776) qui, par une étude approfondie, démontra la nature électrique du phénomène, en le reproduisant expérimentalement et en mesurant la tension électrique de l'eau dans le voisinage de l'animal. Ce point important élucidé, la question resta stationnaire pendant longtemps et fut reprise par Du Bois Reymond qui, avec Matteucci, A. Moreau, Marey, Sachs, Gotch, d'Arsonval, a amené

la partie électrophysiologique de la question au point où elle en est actuellement.

277. *Différentes espèces de poissons électriques.* — Les poissons électriques, chez lesquels le phénomène est le plus marqué et a été le plus étudié, sont :

1° Parmi les animaux marins, les torpilles (*Torpedo osculata, nobiliana, marmorata*), appartenant à l'ordre des sélaciens plagiostomes. Chez ces poissons, les organes électriques forment deux masses volumineuses, réniformes, dont le hile regarde en dedans, et qui s'étendent depuis les chambres branchiales qu'elles laissent en dedans, jusqu'à la nageoire latérale qui borde leur côté externe.

2° Parmi les poissons d'eau douce, le gymnote (*Gymnotus electricus*, Amérique du sud) et le silure (*Malapterus electricus*, Nil), tous les deux de l'ordre des malacoptérygiens physostomes, présentent des organes électriques très développés. Chez le gymnote, ils sont au nombre de quatre, deux dorsaux et deux ventraux, orientés parallèlement à la colonne vertébrale. Chez le silure, l'organe électrique est pour ainsi dire unique, il est situé dans l'épaisseur même de la peau et enveloppe les organes internes d'une façon continue, avec quelques lacunes seulement au niveau des nageoires et d'une partie de la tête.

A côté de ces poissons, chez lesquels la fonction électrique atteint un développement complet, il en faut citer d'autres où elle n'apparaît qu'à l'état d'ébauche et que l'on a décrit d'abord comme des espèces pseudo-électriques. Ce sont les raies, chez lesquelles ces organes forment deux cylindres disposés de chaque côté de la région caudale, et les mormyres, poissons d'eau douce de l'Afrique tropicale, qui présentent deux organes, formés chacun de deux cylindres et situés le long de la partie caudale de la colonne vertébrale. La nature véritablement électrique de ces appareils a été mise hors de doute par les travaux de Robin et de Babuchin.

278. *Anatomie de l'organe électrique.* — Sauf quelques différences de détail, la structure des organes électriques de ces divers poissons est sensiblement la même. La description qui suit s'applique principalement à l'appareil de la torpille.

Chaque organe est formé par une substance gélatineuse, entourée par une charpente conjonctive dont les cloisons limitent des prismes hexagonaux. Ces prismes, serrés les uns contre les autres à la façon de colonnes de basalte, viennent affleurer la peau des deux côtés. Ils sont dirigés verticalement chez la torpille et longitudinalement

chez le gymnote et le silure. Mais ces prismes ne constituent pas l'élément primordial de l'organe électrique. Chacun d'eux est en effet divisé perpendiculairement à son axe en un grand nombre de disques renfermant une matière muqueuse et limités par des cloisons qui ont été signalées pour la première fois en 1809 par Jacopi et connues sous le nom de lames électriques.

279. *Histologie de la lame électrique.* — C'est le disque qui représente l'élément fonctionnel de l'organe électrique. Aussi l'étude histologique de la lame électrique présente-t-elle une importance considérable. Elle a fait l'objet d'un grand nombre de travaux parmi lesquels il faut citer ceux de Du Bois Reymond, Fritsch, Savi, Ch. Robin, Ranvier, Kolliker, Sachs, Babuchin, Boll, Ciaccio, Ewald, Krause, Ewart, Engelmann, Ballowitz, Muskens, Ivanzoff, Ogness, Cavalie, etc.

Ces lames sont formées de trois couches distinctes, plus ou moins étroitement unies entre elles, mais séparables sous l'action de l'alcool au tiers. La couche supérieure est anhiste, très mince, et, en coupe perpendiculaire, apparaît comme une ligne un peu obscure limitant en haut la couche médiane. D'après Ciaccio, et contrairement à l'opinion de Krause, elle ne semble pas être constituée par du tissu élastique.

La couche médiane est la plus épaisse. Krause la décrit sous le nom de substance gélatineuse, Ranvier sous le nom de couche intermédiaire. Elle contient des noyaux ronds ou ovales, en assez grand nombre, libres d'après Krause, formant d'après Ciaccio le centre de cellules dont la substance se fond avec la substance gélatineuse. On y remarque également des fibres arquées, homogènes ou légèrement granuleuses, dont l'origine se trouve au voisinage de la couche supérieure. Ces fibres, d'après Krause, s'unissent au voisinage de la couche inférieure, de manière à former une membrane perforée, au travers de laquelle passeraient les terminaisons des nerfs électriques. Ciaccio n'a pu retrouver cette dernière disposition. Ce dernier auteur signale aussi la présence de granulations, de nature probablement albuminoïde, formant une double rangée au voisinage de la couche inférieure.

Celle-ci, moins adhérente que la couche supérieure à la couche médiane, est formée principalement par l'épanouissement des fibres nerveuses qui se rendent dans les lames et dont nous étudierons plus loin la terminaison. Des cellules connectives et une substance spéciale finement granuleuse servent de lit et de soutien aux éléments nerveux.

La lame électrique est maintenue en place par des fibres très fines de tissu connectif, entrelacées entre elles de manière à former un treillis très résistant, que Ranvier décrit comme formant une quatrième couche.

Les disques ainsi constitués forment par leur superposition les prismes striés dont nous avons parlé. Chez *Torpedo marmorata*, chaque organe est formé par la réunion de 450 prismes environ. Ceux-ci sont constitués chacun par la superposition de 400 disques. Le nombre total de ces derniers atteindrait donc 180 000 par organe.

Les vaisseaux sanguins pénètrent dans le tissu muqueux, qui sépare les lames électriques et se distribuent à la face supérieure et la face inférieure des deux lames les plus proches, sans toutefois former de réseaux (Ciaccio.)

280. *Nerfs électriques.* — Les nerfs qui aboutissent aux organes électriques de la torpille, sont au nombre de cinq dont les quatre antérieurs, très volumineux, émanent du lobe électrique et le cinquième, d'après Krause, des cellules qui forment l'origine de la septième paire ou nerf facial. Ces nerfs, dont la structure ne diffère pas essentiellement des autres nerfs à myéline, présentent néanmoins quelques particularités intéressantes, telles que la brièveté relative des segments inter-annulaires et la forme spéciale des étranglements annulaires. D'autre part, en plus de la gaine de Schwann, chaque tube est entouré par une membrane mince, anhiste, possédant des noyaux à sa face profonde, et formant au tube nerveux une gaine secondaire, qui se poursuit jusque dans les lames électriques elles-mêmes. Sur une coupe transversale des nerfs, on peut très facilement reconnaître cette disposition, ainsi que la remarquable unité de forme et de dimension des tubes nerveux et l'absence de toute fibre de Remak.

La cylindre-axe du nerf, qui correspond au prolongement de Deiters d'une des cellules nerveuses composant le lobe électrique, poursuit son chemin, sans se diviser, jusqu'à la gaine interne d'un des prismes électriques. Là, brusquement, au niveau d'un dernier étranglement annulaire, il donne naissance à des tubes nerveux (10 à 20) dont l'épanouissement est connu sous le nom de bouquet de Wagner. Chacun de ces nouveaux tubes possède un cylindre-axe qui résulte de la division du cylindre-axe, appartenant au tube nerveux primitif.

A une faible distance de leur point de départ, chaque tube nerveux s'insinue entre deux lames électriques, chemine dans le tissu muqueux qui les sépare et se divise un grand nombre de fois. Ces

ramifications en bois de cerf perdent d'abord leur myéline, se subdivisent encore, puis abandonnent leur gaine secondaire en un point nettement déterminé et, toujours enveloppées de la gaine de Schwann, viennent se fixer à la face inférieure de la lame supérieure. Au delà, la terminaison nerveuse n'est plus constituée que par des cylindre-axes nus, qui se subdivisent et s'anastomosent de manière à former d'élégantes arborisations. De la face supérieure de ce réseau incomplet, partent de petits prolongements ou bourgeons se terminant par une extrémité renflée. Ce sont là les terminaisons réelles des nerfs électriques; tous les auteurs, Remak, Boll, Ranvier, Ciaccio, Schultze etc., ont beaucoup insisté sur les caractères de cette terminaison. Les prolongements verticaux qui émanent, en effet, de la couche plexiforme, formée par le feutrage des divisions cylindraxiales, donnent en effet sur des coupes verticales l'apparence d'une striation régulière, connue sous le nom de palissade de Remak. Sur les lames examinées à plat, leur coupe optique forme une ponctuation que Boll a le premier décrite. Malgré l'opinion contraire de Krause, Iwanzoff et Ballovitz, il semble bien que, d'accord avec Ranvier et Ciaccio, ces filaments verticaux, terminés par un renflement en tête d'épingle, sont constitués par la substance cylindraxiale elle-même et non par la gaine de Schwann, ce qui leur enlèverait beaucoup de leur importance physiologique.

A l'appui de cette opinion, on peut invoquer le fait que ces bâtonnets électriques se retrouvent avec leurs mêmes caractères chez tous les poissons électriques, malgré des différences importantes dans la structure des lames; ils semblent être les éléments spécifiques de l'organe,

281. *Lobes électriques.* — Les nerfs de l'organe électrique sont à fonction centrifuge comme les nerfs moteurs. Chez la torpille, ils prennent leurs origine centrale dans une région cérébrale spécialisée, située en avant du quatrième ventricule et à laquelle on a donné le nom de lobe électrique.

Ce lobe est formé de deux moitiés égales, contiguës, laissant entre elles un petit espace ventriculaire, tapissé d'une simple couche d'épithélium cylindrique. Il est formé principalement de cellules nerveuses, relativement grandes et possédant plusieurs prolongements. Ces cellules, dont la structure fine a été surtout étudiée par Schultze, présentent des granulations jaunâtres dans un point de leur périphérie; aussi la couleur du lobe électrique tranche-t-elle assez nettement sur celle du système nerveux pour que della Chiare ait

désigné le lobe électrique sous le nom de *lobo pagliamio* (lobe jaune paille).

Chez le silure, l'appareil central présente ce caractère particulier qu'il est formé d'une seule cellule nerveuse située dans la substance grise latérale du canal de la moelle entre l'origine de la première et de la deuxième paire rachidienne. Cette cellule de dimension gigantesque ($1/3$ de millimètre) possède un gros noyau, un protoplasma fibrillé et de nombreux prolongements. C'est le prolongement de Deiters de cette cellule, qui devient par subdivision l'origine de tous les cylindres axes des nerfs électriques du silure, et communique à tout l'appareil électrique l'excitation nécessaire à sa mise en action. Il s'agit là d'un véritable neurone géant.

282. *Embryogénèse de l'organe électrique.* — Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'étude embryologique de l'organe électrique marque son extrême analogie avec le muscle volontaire. Il apparaît, en effet, au début de la vie embryonnaire sous forme d'une fibre musculaire, unique chez la torpille, multiple chez d'autres poissons tels que le *Mormyrus oxyrinchus*. Dans le premier cas, la fibre perd sa striation; dans le second elle la conserve, tout en perdant sa contractilité (Babuchin). L'importance de cette analogie est très grande; car on peut considérer l'organe électrique comme un muscle transformé et la fonction électrique comme l'équivalent physiologique de la fonction motrice.

Chez la torpille, cette transformation est assez précoce pour que Armand Moreau et Jolyet aient constaté l'existence de la fonction électrique chez de jeunes torpilles, extraites de l'utérus d'une torpille adulte.

283. *Physiologie de l'organe électrique. Étude physique. Sens du courant.* — Telle est la structure anatomique de l'organe producteur d'électricité. L'étude physique de cette sécrétion, dont la véritable nature a été établie par Cavendish, peut être poursuivie à l'aide des divers appareils susceptibles de déceler les différences de potentiel (patte galvanoscopique, galvanomètre, électromètres, téléphone). On a pu ainsi déterminer le sens du courant, son intensité, sa forme, etc.

En ce qui concerne la répartition des différences de potentiel à la surface du corps, Colladon a déterminé chez la torpille les règles suivantes :

1° Tous les points de la surface dorsale sont positifs par rapport à un point quelconque de la surface ventrale. L'intensité du courant

diminue avec la distance qui sépare le point exploré de l'appareil électrique; elle est presque nulle au niveau de la queue;

2° Deux points asymétriques du dos ou du ventre présentent une différence de potentiel. Le point le plus rapproché de l'organe électrique est positif sur le dos et négatif sur le ventre;

3° Deux points symétriques du dos ou du ventre sont iso-électriques et leur réunion ne donne lieu à aucun courant.

D'après cela, on peut considérer comme une règle générale que la face inférieure d'un prisme est négative par rapport à la face supérieure et, si l'on ramène, par des sections successives, le prisme à l'épaisseur d'une simple lame, on peut en conclure avec Pucini que la surface du disque électrique qui reçoit les terminaisons nerveuses (face inférieure) est toujours négative par rapport à la face opposée (face supérieure).

Chez le gymnote, le silure, le mormyre, la différence de potentiel a lieu, au contraire, entre l'extrémité antérieure et l'extrémité postérieure de l'animal. La cause de cette différence doit être recherchée dans la différence de direction des prismes composant l'organe, direction qui est antéro-postérieure chez la torpille et la raie, et longitudinale chez les autres poissons.

Cette différence dans la disposition de l'organe électrique chez les poissons marins et les poissons d'eau douce est, d'après Du Bois Reymond, le résultat d'une véritable adaptation au milieu extérieur. L'eau salée présente, en effet, une résistance beaucoup moindre au passage du courant que l'eau douce. Aussi chez la torpille et la raie, l'organe est court et large et ne présente pas une grande résistance intérieure; chez le gymnote et le silure au contraire, l'appareil électrique est allongé et sa surface de section transversale est relativement petite; la résistance intérieure de l'organe en est accrue d'autant.

284. *Force électromotrice du courant.* — L'électricité dégagée par l'organe électrique est absolument identique à l'énergie électrique ordinaire.

Elle est, en effet, susceptible d'aimanter l'acier et le fer doux (Davy) d'électrolyser les liquides, d'induire des courants dans les circuits voisins, de produire des étincelles (Matteucci), de se laisser recueillir dans un condensateur (A. Moreau).

Cette identité a permis de mesurer la force électromotrice de la décharge. D'après Faraday, la décharge d'un gymnote long d'un mètre est égale à celle d'une batterie de 13 bouteilles de Leyde fortement chargées. Dans les expériences de d'Arsonval, des torpilles longues

de 25 à 35 centimètres, et conservées depuis 8 jours dans un bassin, produisaient une force électromotrice de 8 à 17 volts sur 1 à 7 ampères en court circuit. A circuit ouvert, la force électromotrice pouvait atteindre 300 volts. D'Arsonval a pu utiliser cette force électromotrice pour allumer plusieurs lampes à incandescence, placées en tension, ou pour illuminer des tubes de Geisler en dirigeant le courant sur une bobine de Rhumkorf.

285. *Effets physiologiques. Production du courant.* — La fonction électrique est placée sous la dépendance du système nerveux et est soumise à la volonté de l'animal. Les excitations artificielles ne donnent jamais naissance à des décharges aussi violentes que les décharges spontanées.

L'irritation des lobes électriques produit des résultats plus intenses que l'excitation des nerfs. Celle du cerveau ou de la moelle ne produit aucun effet. Néanmoins, après l'ablation du cerveau, les lobes électriques étant intacts, on peut obtenir des décharges par irritation périphérique.

Les nerfs électriques réagissent facilement aux excitations mécaniques ou électriques. Mendelssohn a constaté que le courant transverso-longitudinal du nerf électrique suffit, lorsqu'il est fermé sur lui-même, pour exciter le nerf et donner lieu à une décharge. En revanche, les excitations chimiques du nerf ne produisent que peu d'effet.

L'appareil électrique, isolé du corps de l'animal, est encore directement excitable et répond par une décharge. Un fragment de l'organe, conservant un segment de son nerf, forme un petit système neuro-électrique, analogue de tous points aux systèmes neuro-musculaires.

Le tissu propre de l'organe électrique est-il excitable autrement que par l'intermédiaire des nerfs? Il est impossible actuellement de répondre catégoriquement à cette question, étant donnée la difficulté de la dissociation entre l'action du tissu électrique et des ramifications nerveuses. Par emploi du curare, qui donne d'excellents résultats sur le muscle, on n'aboutit pas à des conclusions nettes; il faut en employer, en effet, des doses énormes pour supprimer la fonction électrique, qui ne disparaît que longtemps après la fonction musculaire. Les anesthésiques tels que le chloroforme, l'éther, suspendent ou suppriment la fonction électrique, mais sans que l'on sache exactement sur quel tissu ils agissent électivement. On ne peut tirer non plus de conclusion ferme des expériences de Gärten, qui a vu disparaître l'excitabilité de l'organe électrique en même temps que l'excitabilité du nerf chez des torpilles ayant survécu

trois semaines à la section des nerfs électriques. Il est possible, en effet, que cette section ait produit dans le tissu électrique des troubles trophiques, pouvant expliquer la suppression de ses fonctions.

286. *Forme de la décharge.* — L'étude de la forme de la décharge est extrêmement intéressante; elle confirme physiologiquement l'analogie que l'embryologie nous avait déjà montrée entre l'organe électrique et le muscle.

Et d'abord, de même que la fibre musculaire, la lame électrique ne réagit pas instantanément aux excitations. Marey, dans des expériences très précises, a constaté une période de latence d'une durée d'un centième de seconde.

La décharge, produite par une excitation artificielle, présente une certaine durée qui est sensible au toucher de l'expérimentateur et varie (avec la température, l'état de fatigue ou de repos de l'animal) entre 0"03 (Gotch), 0"07 (Marey), 0"08 (Schönlein) et 0",1 à 0",15 (d'Arsonval). Si l'excitation est fréquemment répétée, par exemple à l'aide de courants alternatifs, les décharges sont isochrones aux changements de direction du courant; mais étant donnée leur durée, elles peuvent se fusionner de manière à produire un véritable tétanos électrique.

Grâce aux recherches de Marey, on a pu constater également que la décharge spontanée ou réflexe des poissons électriques ne consiste pas en un flux unique, mais en une suite de flux donnant naissance à une décharge oscillante. Le nombre de flux partiels nécessaires à la production de la décharge totale, varie de 6 à 10. Chaque flux présente une durée de 0",06 à 0",07; mais, par suite de leur empiètement les uns sur les autres, la durée de la décharge totale est d'environ 0",23 à 0",30. Celle-ci présente donc les caractères d'un courant continu, mais non constant, chaque flux isolé correspondant à un maximum. Si l'on inscrit le graphique du phénomène au moyen du galvanographe de d'Arsonval, on peut constater une parfaite identité des courbes obtenues avec celles de la contraction musculaire.

Le mécanisme du caractère oscillatoire de la décharge n'est pas connu; il ne semble pas qu'il faille accepter l'explication de Jolyet, suivant laquelle les décharges successives sont dues au défaut de simultanéité dans l'action des différentes parties de l'organe.

287. *Facteurs agissant sur la décharge.* — L'aspect général de la décharge électrique peut être modifiée par différents facteurs.

Excitation insuffisante. — En premier lieu, si l'on soumet

L'organe électrique à l'action d'un courant assez faible pour ne pas provoquer la décharge, on obtient des effets de polarisation exactement semblables à ceux qui constituent l'électrotonus musculaire. C'est là une analogie de plus entre l'organe électrique et le muscle.

Fatigue. — Si l'on soumet un poisson électrique à des excitations fréquemment répétées, on s'aperçoit que les décharges deviennent de moins en moins fortes. L'organe se fatigue. Le fait peut être constaté, comme l'a fait Marey, soit par l'enregistrement graphique qui montre la décroissance de l'amplitude des flux, soit par l'expérience de d'Arsonval sur l'illumination d'une lampe à incandescence, placée en tension. Après quelques décharges, la lampe s'allume de plus en plus faiblement.

Mendelssohn a reconnu qu'une succession de 500 à 700 décharges en 15 à 18 minutes suffit pour épuiser complètement l'organe électrique. Après un repos de quelques heures (48 heures au moins chez le gymnote, Humboldt), il peut reprendre complètement ses aptitudes fonctionnelles. D'après Du Bois Reymond, l'organe du silure présente une plus grande résistance à la fatigue.

Température. — La température extérieure agit fortement sur l'activité de l'organe électrique. La décharge obtenue est, en effet, très faible chez une torpille exposée au froid, très intense au contraire à une température voisine de 45°.

Toxiques. — Les poisons sont également susceptibles de modifier puissamment le fonctionnement de l'appareil électrique. Nous avons vu plus haut que le curare n'exerce qu'une action peu marquée sur l'organe et n'en provoque la paralysie qu'à très fortes doses. Au contraire, la strychnine développe dans des proportions énormes l'excitabilité de l'appareil; chez une torpille strychnisée, le moindre contact produit un véritable tétanos électrique. La vératrine est également active, et la courbe de la décharge devient absolument analogue à celle de la contraction d'un muscle vératrinisé.

288. *Immunité des poissons électriques vis-à-vis de la décharge.* — L'organe électrique est un appareil d'attaque et de défense. Grâce aux décharges qu'il peut produire volontairement et dont l'action se propage jusqu'à une certaine distance, l'animal provoque un véritable tétanos, qui paralyse les poissons ou les autres êtres vivants dont il fait sa proie. D'autre part, la violence de ses décharges inspire à ses ennemis une salutaire frayeur.

Le contact immédiat n'est pas nécessaire et l'onde électrique produite suffit pour provoquer à une certaine distance un tétanos général, comme on peut le constater sur une grenouille, placée

dans le même aquarium qu'un gymnote ou un silure. Mais ce but ne peut être atteint — et ce n'est pas là la question la moins intéressante de l'électrogénèse, — qu'à la condition expresse que les poissons électriques jouissent d'une véritable immunité vis-à-vis de leur propre décharge. De fait, cette immunité existe et est même très marquée. (Steiner). Déjà Humboldt avait constaté que, dans un aquarium où l'on place des gymnotes en même temps que divers autres poissons, ces derniers sont foudroyés, tandis que les gymnotes ne sont nullement atteints, ni par leur propre décharge, ni par celle de leurs congénères.

Cette immunité s'étend aux sources physiques d'électricité. Marey avait constaté que, pour exciter les nerfs de la torpille, il est nécessaire d'employer des courants beaucoup plus puissants que pour les autres animaux. De même, si l'on fait traverser par un très fort courant alternatif, l'eau d'un aquarium contenant un silure, celui-ci ne paraît nullement incommodé. Toutefois, si l'on augmente l'intensité du courant, on voit le poisson se placer perpendiculairement à l'axe du courant, de manière à ce que son corps ne soit traversé que sous la plus petite épaisseur possible.

L'immunité n'est donc pas absolue. Du reste, chez la torpille, on observe quelques contractions fibrillaires des muscles, au moment où l'animal lance sa décharge. De même les jeunes poissons électriques présentent vis-à-vis des décharges des adultes une réaction très atténuée (Jolyet et Robert).

A quoi tient cette immunité, si analogue à celle dont jouissent les animaux venimeux vis-à-vis de leur venin et de celui des espèces voisines? Diverses explications en ont été données. D'après Boll, elle est due à une moindre excitabilité des nerfs; d'après Du Bois Reymond, elle est liée à la longueur du trajet parcouru par la décharge dans les centres nerveux. Aucune de ces explications n'est satisfaisante.

Ce n'est certainement pas du côté d'un défaut d'excitabilité des nerfs ou des muscles qu'il faut chercher la solution; mais probablement l'immunité serait liée, suivant R. Portier, à un isolement parfait des tissus et, en particulier, des nerfs vis-à-vis de l'électricité. Cette hypothèse peut être rapprochée de la structure spéciale des tubes nerveux, qu'a signalée Ranvier chez les plagiostomes.

289. *Processus chimique accompagnant le fonctionnement de l'organe électrique.* — De même que les différentes manifestations énergétiques de l'organisme, l'activité de l'organe électrique doit s'accompagner d'un processus chimique. Krukenberg avait signalé

l'extrême richesse en urée, qui caractérise les tissus des sélaciens et spécialement l'organe électrique.

Gréhant et Jolyet ont cherché à établir que cette sécrétion d'urée est en rapport avec l'activité de l'organe. Néanmoins leurs conclusions positives ne concordent pas avec les résultats obtenus par Weyl, Marcuse, Röhmman; ces derniers auteurs semblent en effet plus portés à admettre la formation d'un acide organique. La question mériterait de nouvelles recherches, qui pourraient également porter sur la présence, encore discutée, du glycogène dans les tissus de l'organe électrique.

290. *Théories de la décharge des poissons électriques.* — On comprend que la formation, dans l'organisme, d'un courant électrique d'une tension relativement élevée, a pu susciter de nombreuses théories, ayant pour tendance de rapprocher ou de différencier l'électricité, d'une part, et d'autre part la forme encore inconnue de l'énergie que les physiologistes désignent sous le nom d'influx nerveux.

La diversité d'opinion qui sépare l'école de Du Bois Reymond de celle d'Hermann se retrouve à propos de la théorie des phénomènes électriques observés chez les poissons.

Matteucci, Du Bois Reymond, Sachs, admettent l'existence de faibles forces électro-motrices dans l'organe électrique au repos. Du Bois Reymond attribue même à chaque plaque une force électromotrice de 0,00001 volt. Dans ces conditions, la décharge ne serait autre chose que la variation négative du courant de repos. Hermann nie au contraire le courant de repos et considère la décharge comme l'expression d'un courant d'action. Enfin d'Arsonval cherche à expliquer la production d'électricité par les phénomènes électro-capillaires qui se produisent au niveau des lames. En réalité il règne une complète obscurité sur le mécanisme interne de la fonction électrique et il serait du plus haut intérêt biologique de l'éclaircir définitivement.

Les théories électroniques rendent, en effet, cet intérêt encore plus immédiat. L'existence incontestable d'un courant électrique cheminant par l'intermédiaire du système nerveux montre d'une manière certaine que le cylindre-axe est susceptible de servir de conducteur, c'est-à-dire de se prêter au déplacement de particules électrisées (ions ou électrons). Que ce déplacement soit continu et que l'irradiation d'énergie électrique soit due à des interruptions successives du courant, ou qu'au contraire ce déplacement soit nul au repos et que l'action soit liée à sa mise en marche régulièrement saccadée,

il est probable que l'expérimentation ainsi orientée pourra aboutir à des résultats; en tout cas, de même que pour le courant musculaire ou nerveux, la théorie électronique n'est nullement en désaccord avec les faits observés et, au contraire, elle en donne une explication objective, quelle que soit l'hypothèse à laquelle on se rallie en ce qui concerne l'existence du courant de repos.

291. *Électrobiogénèse dans les autres organes des animaux. Phénomènes électriques dans les centres nerveux.* — La production des forces électromotrices dans l'organisme animal ne semble pas localisée dans les muscles, les nerfs et l'organe électrique. Mais, ainsi que nous l'avons dit au début de ce chapitre, la structure même de ces tissus, correspondant à une polarisation facile à constater, rend l'étude des phénomènes électriques beaucoup plus commode dans ces organes que dans ceux à structure plus complexe.

Aussi, en ce qui concerne ces derniers, on n'est pas parvenu à mettre en évidence des courants aussi réguliers que ceux des nerfs et des muscles. Les premiers résultats obtenus sont néanmoins de nature à encourager les recherches dans ce sens.

Au premier rang, il faut placer les phénomènes électriques observés dans les centres nerveux. Les courants de repos y présentent une intensité remarquable et peuvent atteindre, d'après Gotch et Horsley, une force électromotrice de 0,02 à 0,03 volt. Mais ce sont surtout les perturbations électriques, résultant de l'irritation directe ou indirecte, qui ont jusqu'ici principalement attiré l'attention des expérimentateurs.

Setchenoff a, le premier, constaté au galvanomètre des courants médullaires, consécutifs à l'irritation du nerf sciatique. Gotch et Horsley montrèrent que ces phénomènes électromoteurs peuvent être obtenus, non seulement par l'excitation d'un nerf périphérique, mais encore par l'irritation d'une autre partie du système nerveux et spécialement de l'écorce cérébrale ou de la couronne rayonnante. Les recherches de Bernstein ont prouvé enfin que l'onde électrique provoquée par l'excitation d'un nerf centripète se propage à tout le neurone jusqu'aux extrémités du nerf centrifuge, parcourant ainsi à travers la moelle la totalité de l'arc réflexe.

Les phénomènes électriques du cerveau ont spécialement attiré l'attention de Caton, Danilewsky, Beck. Beck et Cybulski. De leurs recherches, on peut conclure que la surface du cerveau est toujours positive par rapport à toute section transversale, c'est-à-dire que des corpuscules électrisés ont une tendance à s'échapper de toute surface de section de la substance blanche. Une irritation

quelconque d'un nerf centripète, sensitif ou sensoriel, produit une variation négative dans ces courants.

L'on a même pu, — mais sans arriver néanmoins à des résultats constants —, apprécier une relation entre la variation négative d'une région cérébrale et la fonction qui y est localisée. Ainsi, l'acte de la mastication provoque une variation électrique dans le centre moteur des muscles masticateurs; l'impression d'une forte excitation lumineuse ou sonore développe une perturbation électromotrice dans les centres optiques ou auditifs des hémisphères cérébraux. En somme, chaque acte d'activité cérébrale semble être en corrélation avec un changement de l'état électrique du cerveau. On conçoit de quelle importance serait, pour la psychophysiologie, une étude approfondie de ces phénomènes, dont l'étude est malheureusement rendue difficile par la complexité de la structure cérébrale.

292. *Phénomènes électriques oculaires.* — Parmi les organes des sens, les variations électriques de l'appareil visuel ont été les mieux étudiées. Du Bois Reymond, Kuhne et Steiner, ont démontré l'existence d'un courant, dit rétinien, qui va de la surface choroïdienne à la surface libre, cette dernière étant toujours positive par rapport à la première. Holmgreen, dont les expériences furent ensuite contrôlées par Dewar et Kendrick, découvrit que le courant subit une variation sous l'influence d'une excitation lumineuse. Mais cette variation n'est pas de même sens chez tous les animaux; négative chez les reptiles, les oiseaux et les mammifères, elle est positive chez les grenouilles, et presque nulle chez les poissons. Elle apparaît avec un très faible retard sur l'excitation (0",005 à 0",006), et semble liée au processus photo-chimique, dont les cellules propres de la rétine sont le siège.

293. *Phénomènes électriques cutanés.* — C'est encore à Du Bois Reymond que l'on doit la découverte de l'électricité cutanée. En étudiant les phénomènes électromoteurs des muscles de la grenouille, il reconnut que la peau de cet animal donne naissance à une force électromotrice considérable. Celle-ci ne se manifeste pas entre deux électrodes appliqués simultanément; il est nécessaire, pour l'obtenir, de placer les électrodes successivement et le dernier appliqué est toujours positif par rapport au premier. D'autre part, la paroi interne de la peau est toujours négative par rapport à la surface externe.

Un autre point fixa son attention. Les phénomènes sont d'autant plus marqués que la surface cutanée excitée appartient à une région

plus riche en glandes; ils semblent donc corrélatifs de l'activité glandulaire.

Rosenthal établit ensuite que les courants cutanés ne sont que des courants glandulaires et généralisa aux muqueuses les observations de Du Bois Reymond. Il étudia surtout le courant, très intense, qui se produit dans l'épaisseur de la muqueuse linguale, et donna à ce phénomène le nom de courant pénétrant de la langue. Nous devons rappeler toutefois que, si l'on admet les théories électro-niques modernes, le sens du courant doit être inversé et considéré comme se dirigeant de dedans en dehors, c'est-à-dire dans le sens de l'excrétion glandulaire. Les résultats de Rosenthal furent bientôt corroborés par ceux de Roeber.

Le courant glandulaire varie avec l'état de repos ou d'activité de la glande; l'on retrouve encore là les deux théories de la variation négative (Du Bois Reymond, Biedermann) ou du courant d'action (Hermann, Bach et Ehler).

294. Phénomènes électriques glandulaires. — Les phénomènes électromoteurs des glandes accompagnent constamment l'état de sécrétion, que celui-ci soit physiologique ou qu'il soit artificiellement provoqué.

Tarchanoff, explorant électriquement les régions cutanées où abondent les glandes sudoripares, a vu que toute activité psychique, depuis la simple sensation jusqu'à l'effort violent de la volonté, a un retentissement immédiat sur le courant cutané, dont il produit une variation positive. Nous avons vu plus haut quels obstacles élèvent les modifications électriques de la peau à l'exploration des courants musculaires ou nerveux.

Hermann et Luchsinger ont principalement étudié les courants d'action, qui se produisent à la suite de l'excitation du nerf. Ils opéraient sur le sciatique du chat et, en dérivant sur un galvanomètre les courants produits dans les coussinets des pattes, ils ont vu que la sécrétion de sueur, ainsi provoquée, s'accompagne d'un courant électrique marqué à pôle négatif interne. L'action de l'atropine supprime la sécrétion sudorale et corrélativement le courant électrique.

Le rapport intime qui unit la variation électrique à l'activité sécrétoire, a été confirmé par des recherches sur d'autres glandes. Bayliss et Bradfort ont démontré que la glande sous-maxillaire est parcourue par un courant, dont le pôle négatif correspond à l'acinus et le pôle positif au canal excréteur. L'irritation de la corde du tympan produit une variation négative du courant; celle du grand sympathique cervical est suivie d'une variation positive qui succède

à une courte période de latence. Chacune de ces excitations correspond, comme on sait, à une sécrétion spéciale; la salive du grand sympathique, moins abondante et plus épaisse, contient seule de la ptyaline.

Biedermann et son élève Bohlen, étudiant les glandes monocellulaires des animaux inférieurs, sont arrivés à des résultats analogues.

En présence de ces courants glandulaires si marqués, l'on a été amené à se demander quel en est l'élément réellement actif. Rosenthal pensait que le courant intéresse tout le parenchyme glandulaire. Engelmann, au contraire, ne voulut voir, dans les phénomènes électromoteurs des glandes, qu'un cas particulier de l'électricité musculaire et les localisa dans les fibres contractiles. Cette théorie myogène a été vivement combattue par Hermann, qui place dans la cellule épithéliale le siège des forces électromotrices. Nous aurons à revenir à propos de la sécrétion des diastases, sur cette hypothèse d'Hermann, acceptée par Biedermann, et que rendent très vraisemblable les recherches de Reid sur les propriétés électriques de toutes les cellules épithéliales.

295. *Electrobiogénèse dans les végétaux.* — La sécrétion d'électricité n'appartient pas exclusivement aux tissus animaux; la vie des végétaux s'accompagne de phénomènes électromoteurs qui, pour avoir été l'objet d'études moins nombreuses, n'en offrent pas moins un intérêt capital. On peut, en effet, considérer l'électrobiogénèse comme le processus physiologique le plus généralement répandu chez les êtres vivants.

Ce fut Ed. Becquerel qui, le premier, démontra l'existence de courants électriques dans les végétaux. Ses expériences furent bientôt vérifiées par Wartmann et par Buff.

Jürgensen constata la direction transverso-longitudinale du courant et rapprocha l'électricité végétale de l'électricité animale, dont les lois venaient d'être déterminées par Du Bois Reymond. Ranke insista sur la corrélation qui existe entre la vie de la plante et la production d'électricité. Il mesura la force électromotrice du courant végétal et trouva qu'elle est de même ordre que celle du courant nerveux. Enfin Hermann étendit aux végétaux sa théorie de l'altération et établit que, dans une plante, toute partie lésée est négative par rapport à la partie intacte.

Les courants végétaux sont en rapport étroit avec l'activité vitale de la plante et spécialement avec sa fonction respiratoire. Haake a montré que toute circonstance, exerçant une influence sur la respi-

ration ou l'assimilation du végétal, produit immédiatement des inégalités de potentiel entre ses différentes parties.

La lumière exerce une influence considérable, qui a été mise en évidence par les recherches de Waller. Cet auteur a observé que les rayons lumineux produisent des effets électromoteurs assez considérables (0,003, à 0,0077 volt) dans les feuilles vertes. Ce fait explique la négativité constante des feuilles vertes, par rapport à la tige, qu'avait déjà signalée Kunkel. Nous aurons à revenir plus loin sur l'importance que nous attachons à ces courants photochlorophylliens (chap. xxii).

On doit une mention toute spéciale aux travaux entrepris sur les courants électriques des plantes qui manifestent leur irritabilité par des phénomènes moteurs. Burdon Sanderson a, le premier, étudié la répartition des tensions électriques chez l'une d'elles. la dionée attrape-mouches (*Dionaea muscipula*).

D'après lui, la feuille fraîche et intacte est parcourue par un courant de repos, ayant son pôle positif à proximité de la tige et son pôle négatif à la périphérie. Munk a mesuré la force électromotrice de ce courant et l'a trouvée d'environ 0,04 à 0,05 volt.

Si l'on vient à exciter la feuille, soit en y déposant un insecte, soit en provoquant toute autre irritation mécanique ou électrique, on peut constater au galvanomètre une variation négative sensible, mais qui ne se produit qu'après une période latente de 0,25 à 0,50 seconde. Quant à la réaction motrice de la feuille, elle ne suit que de loin la variation électrique, avec un retard qui, à 20°. atteint environ une seconde.

L'analogie est donc complète avec les variations électriques observées dans le muscle; toutefois, les périodes de latence, étant plus longues, sont plus faciles à observer (Gardener).

D'autres recherches, faites sur le *mimosa pudica* par Kunkel, sur plusieurs espèces de *Drosera* par Biedermann, ont montré que l'on peut généraliser à toutes les plantes irritables les conclusions de Burdon Sanderson. Hormann a même observé des phénomènes analogues chez *Nitella syncarpa*, plante contractile appartenant à la famille des Characées, se rapprochant beaucoup des algues, et par cela même très éloignée des autres espèces ci-dessus désignées.

Il n'est pas jusqu'aux organismes les plus inférieurs qui ne semblent susceptibles de produire de l'électricité. Potter, en effet, comparant la tension électrique d'un liquide en fermentation et celle du même liquide non ensemencé, a trouvé des différences de potentiel d'environ 0,3 à 0,5 volt et semblaient être fonction de la concentration et du nombre des microorganismes.

BIBLIOGRAPHIE

- RAPHAËL DUBOIS. *Leçons de physiologie générale et comparée*, Paris, 1898. — Sur la bioélectrogénèse chez les végétaux, *C. R. Soc. biologie*, 1899, p. 923.
- GALVANI. *De viribus electricitatis in motu musculari commentarius*, Bologna, 1791. — *Del uso et dell'attività dell'arco conduttore nelle contrattione dei muscoli*, Bologna, 1794.
- VOLTA. Électricité dite animale (1797-1799. *Collezione del opere*, Firenze).
- MATTEUCCI. *Essai sur les phénomènes électriques des animaux*, Paris, 1840. — *Traité des phénomènes électrophysiologiques des animaux*, Paris, 1844. — *Leçons sur l'électricité animale*, Paris, 1856. — *Cours d'électrophysiologie*, Paris, 1858. — On the electrical phenomenon which accompany muscular contraction. *Philosophical Magazine*, 1860.
- DU BOIS REYMOND. *Untersuchungen ueber thierische Electricität*, 2 vol., 1848. — *Passim in Abh. d. Berlin Acad. d. Wissenschaft. — Ges. Abhandlungen z. Allgem. Muskeln und Nervenphysik.*
- MENDELSSOHN. Nouveau procédé pour déterminer la force électromotrice du courant nerveux ou musculaire avec des électrodes imparables, mais non homogènes. *Arch. slaves de Biologie*, Paris, 1885, t. I. — *Üb. d. paradoxe Muskel contraction. Petersb. Med. Woch.*, 1881. — *Üb. d. axalen Nervenstrom. Arch. An. phys.*, 1885, p. 381. — *Nouv. recherches sur le courant nerveux axial. C. R. A. S.*, 1886. — Sur le rapport qui existe entre le courant nerveux axial et l'activité nerveuse. *C. R. du congrès de Berlin*, 1890, t. 11, p. 46. — Sur la variation négative du courant axial. *C. R. A. S.*, 1899. — Article électricité animale. *Dictionnaire de Physiologie*. Ch. Richet, t. V, p. 316, 1902. — Les phénomènes électriques chez les êtres vivants. *Coll. Scientia*, Paris, 1902. — Sur quelques phénomènes électriques chez l'homme. *C. R. du congrès int. des électriciens*, Paris, 1889, p. 333. — *Recherches sur les variations de l'état électrique chez l'homme sain et malade. Arch. d'électricité médicale*, 1900, p. 1.
- HERMANN. *Unter. z. Phys. d. Muskeln und Nerven*, 1867. — *Handbuch der Physiologie*, 1, 1^{re} partie et II, 1^{re} partie, 1879. — *Passim, Arch. Ges. Phys.*, 1872-1898.
- ED. BECQUEREL. De la cause des courants musculaires, etc. (*C. R. A. S.*, 1870). — Sur la production des courants électrocapillaires (*C. R. A. S.*, 1870). — *Passim. C. R. A. S. et Journ. Anat. Phys.*, 1870-1874.
- BERNSTEIN. *Unters. ueb. d. Erregungsvorgang in Nerven und Muskelsystem*, 1871.
- BERNSTEIN et SCHONLEIN. *Unters. physiol. laborat.*, Hall, t. 2, p. 189.
- WALLER. *British med. Journ.*, 1883. — Action des substances toxiques, *Brain*, t. XIX, p. 43, 277, 569. — *Journal of Phys.*, t. XIX, 1898.
- DANILEWSKY. Zur Frage ub. d. electromotor Vorgange im Gehirn. als Ausdruck seines Thätigkeitszustandes (*G. P.*, 1891).
- HAUGHTON. *Outliness of a theory of muscular action*, 1863.
- HELMOLTZ. *Berlin. Monatsber.*, 1864. — *Verhand. d. nat. hist. Ver. z. Heidelberg*, t. IV, 1868.
- ADAMSON. *Histoire naturelle du Sénégal*, 1751.
- DU BOIS REYMOND. Que apud veteres de piscibus electricis extant argumenta. *Diss. Inaug. Berl.*, 1843. — Vorlauf Bericht ub. die von Prof. Fritsch in Egypten angestellten, neuen Untersuchungen an elektr. Fischen. *Ber. Berlin. Akad. Wissen.*, 1881, 1891. — Ueber secundar elektromotor Erscheinungen an Muskeln, Nerven, und elektr. organen, *id.*, t. 16, 1883, p. 1. — Lebende Zitterrochen in Berlin, *id.*, 1884, 1885, 1887. — Bemerkungen über einige neuere Versuche an Torpedo, *id.*, 1888.
- MATTEUCCI. *Traité des phénomènes électrophysiologiques des animaux*, Paris, 1844, p. 141, 192. — Sur l'électricité de la torpille. *C. R. A. S.*, 1865, t. 61, p. 627.
- ARMAND MOREAU. Recherches sur la nature de la source électrique de la torpille et manière de recueillir l'électricité produite par l'animal. *Ann. des sc. natur.*, sér. IV, t. 18, 1862. — *Mémoires de physiologie*, 1877.
- MAREY. Détermination de la durée de la décharge électrique chez la torpille. *C. R. A. S.*, 1871, t. 73. — Sur les caractères de la décharge électrique de la torpille. *C. R. A. S.*, 1877, t. 84. *Passim. C. R. A. S.*, 1877. — La décharge électrique de la torpille comparée à la contraction musculaire. *Congr. des sciences médicales de Genève*, 1877. — *Travaux du Lab. de phys. du Collège de France*, 1877.
- SACHS. *Untersuch. am Zitteraal*, 1881.
- GOTCH. The electromotive properties of the electrical organ of *Torpedo marmorata*. *Philosoph. Trans.*, 1887, t. 178, p. 487 et 1889, t. 179, p. 329. — Experiments on curarised, *Torpedo*, *Proc. of physiol. Soc.*, 1888.

- GOTCH et BURCH. Electromotive force and electrical resistance of the organe, in *Malapterurus electricus*. *Proc. roy. Soc.*, 1900. — The electromotive properties of *Malapterurus*. *Philosoph. Trans.*, 1896, t. 197.
- D'ARSONVAL. Recherches sur la décharge électrique de la torpille. *C. R. A. S.*, 1895. — *Arch. électricité médicale*, 1896, t. 4, p. 52.
- JACOPI. *Elementi di Fisiologia e Anatomia comparativa*, II^e partie, p. 233, Milano, 1809.
- CH. ROBIN. Démonstration expérimentale de la production d'électricité par un appareil propre aux poissons du genre Raie. *C. R. A. S.*, *Ann. sciences naturelles*, 1847. — *Journ. An. Phys.*, 1865.
- BABUCHIN. Entwicklung der elect. Organe und Bedeutung der electr. Endplatte. *Med. Centralbl.*, 1870, n^o 16 et 17. — Ueb. die bedeutung und Entwicklung der pseudo-electric. Organe. *Med. Centralbl.*, 1872. — Ueb. den Bau der elektric Organe beim Zitterwels, *id.*, 1875. — Die Säidenzahl in electric organ von Torpedo marmorata, *id.*, 1882. — Ueb. die Präformation der electr. elemente. *Arch. Anat. Phys.*, 1882-1883.
- FRITSCH. *Die elektrischen Fische*, Leipzig, 1890. — Weitere Beiträge zur Kenntniss der schwach electricen Fische. *Ber. Berlin Acad. Wiss.*, 1891 et *passim*, 1891, 1901.
- SAVI. Études anatomiques sur le système nerveux et sur l'organe électrique de la torpille, in *Traité des phénomènes électrophysiologiques des animaux de Matteucci*, Paris, 1844, pp. 277-342.
- RANVIER. Sur les terminaisons nerveuses dans les lames électriques de la torpille. *C. R. A. S.*, t. 81, 1875. — *Leçons sur l'histologie du système nerveux*, t. II, 1878. — *Traité technique d'histologie*, pp. 779-803. — Des étranglements annulaires et des segments interannulaires chez les raies et les torpilles. *C. R. A. S.*, 4 novembre 1872.
- WAGNER. Ueber den feineren Bau der electricischen Organs in Zitterrochen, Gættingue, 1847.
- KÖLLIKER. Ueber die endigungen der nerven in dem electricischen Organ der Zitterrochen. *Verhandl. der physicomed. Gesellschaft in Würzburg.*, 1858, t. 8, p. 2. — Ueb. *Mormyrus longipennis*. *Zoolig. Ber.*, 1849.
- REMAK. Ueber die enden der nerven in electricischen Organ der Zitterrochen. *Müllers Archiv*, 1856, p. 467.
- MAX SCHULTZE. Zur Kenntniss der electricischen Organ der Fische. *Abh. d. naturf. gesellsch. zu Halle*, 1858 et 1859, t. 4 et 5.
- BOLL. Die structur der electricischen Platten von Torpedo. *Arch. f. micr. Anat.*, t. 10, 1873, p. 101. — Die structur der electricischen Platten von *Malapterurus*, *id.*, 1874. — Nuove ricerche sulla structure del piastrina elettricha della torpedine, Rome, 1876. — *Arch. Anat. Phys.*, 1876.
- DE CIACCIO. La terminaison des nerfs dans les plaques électriques de la torpille. *Journal de micrographie*, 1888, t. 12, p. 433. Observaz. ultorn al modo come terminano i nervi motori etc. *Memorie dell. Accademia delle Scienze dell. Instit. di Bologna*, série III, t. 8, 1877. — Observations microscopiques sur les organes électriques des torpilles, *id.*, série V, t. 7, 1899, p. 619. *Archives italiennes de biologie*, 1900, t. 33, p. 51-72.
- EWALD. Ueb. d. Modus der Nerven verbreitung im electri. Organ von Torpedo, Heidelberg, 1881.
- KRAUSE. Die Nervendigung im electri. Organ. *Int. Mon. Anat. Histol.*, t. 3, 1886-1887 et *id.*, t. 8, 1891-1892.
- EWART. The electri. Organe of the skate *Philosoph. Transactions*, 1808, t. 179; 1892, t. 183, p. 389.
- ENGELMANN. Die Blätterschicht der electri. Organe, etc. *Arch. ges. Phys.*, 1894, p. 149.
- BALLOWITZ. Ueber die Bau der elect. Organe, etc. *Arch. Mikr. Anat.*, 1892, t. 42. — *Bibliographie et passim*, *id.*, 1894-1897. — Die Nervenendigungen in dem electricischen Organ des Afrikan. Zitterwelses. *Anat. Anzeig.*, 1898, n^o 7. — Das electricische Organe des Afrikan. Zitterwelses (*Malapterurus electricus*). *Anat. Intersucht*, Iéna, 1899.
- MUSKENS. Zur Kenntniss der elect. Organe. *Fijdschrift der Nederland. Dierkung. Vercinigung*, t. 4, 2^e série, 1893-1894.
- IVANZOFF. Der Mikr. Bau d. elect. organe von Torpedo. *Bull. soc. imper. des naturalistes de Moscou*, 1894, n^o 4.
- OGNEFF. Ueb. die entwickelung des electr. Organes bei Torpedo. *Arch. Anat. Phys.*, 1897, p. 270.
- CRISAFULLI. Sulle alterazioni secondarie del citoplasma nervoso ricerche microscopiche. *Gior. ass. med. natur. Napoli*, t. 10, p. 184-209. — Ricerche comparative di elettro fisiologia e fine anatomia sui nervi elettrici, *id.*, t. 11, p. 43-72 et 148-168.
- GARTEN. Die veränderungen in der ganglienzellen der elektrischen Lappens der Zitterrochen nach der Durchschneidung der ausihm entspringenden nerven. *Arch. anat. Phys. Anat. Abtheil.*, 1900, pp. 133-154.

- ROMANO. Si alcune particolarità nella fina anatomia delle cellule nervose elettriche. *Napoli*, 1901, 48 pages. — Per la istogenesi dei centri nervosi elettrici. *Anat. Anz.*, 1902, Bd 20, pp. 513-535. — A proposito di una nuova sostanza nel nucleo delle cellule nervose elettriche. *Anat. Anz.*, 1902, t. 21, pp. 461-467.
- STREDNICKA. Einige Bemerkungen über die feinere Struktur der ganglienzellen aus dem Lobus electricus von Torpedo marmorata. *Sitzungsber. Böhm. Ges. Wissen Prag. mathem. natur.*, 1901, n° 15, 15 pages.
- SOLGER. Ueber die intracellularen Fäden der ganglienzellen des elektrischen Lappens von Torpedo. *Morph. Jahrbuch*, 1902, t. 31, pp. 104-105.
- MENEL. Einige Bemerkungen zur Histologie der elektrischen Lappens bei Torpedo marmorata. *Arch. Mikr. Anat.*, t. 60, 1902, pp. 181-189.
- MAURER. Die Entwicklung des Muskelsystems und der elektrischen Organe. *Handbuch entw. Wirbelth.*, Hertwig, Jena, 1904, t. III, p. 1-80
- CAVALIÉ. Recherches sur les ramifications nerveuses dans les lames de l'organe électrique de la torpille. *C. R. Soc. biol.*, Paris, 1904, t. 56, p. 653-654. — Ramifications nerveuses dans l'organe électrique de la torpille. *Bibl. Anat.*, Paris, 1904, t. 13, pp. 214-220. — Sur quelques points de la structure de l'organe électrique de Torpedo Galvani. *C. R. Soc. biol.*, 1905, t. 58, pp. 158-160.
- DAHLGREN et SILVESTER. The electric organ of the Stargazer *Astroscopus* (Brewert) a new form of electric apparatus in an american Teleost. *Anat. Anz.*, 1906, t. 29, pp. 387-403.
- DAHLGREN. The origin of the electricity tissues in fishes (*Gymnarchus*). *Americal. Natural.*, 1910, t. 44, pp. 193-202.
- PIGHINI. Sur la structure des cellules nerveuses du lobe électrique et des terminaisons nerveuses dans l'organe électrique de *Torpedo ocellata*. *Anat. Anz.*, 1908, t. 32, pp. 439-498.
- SCHLICHTER. Ueber die feineren Bau des schwach elektrischen Organs von *Mormyrus Oxyrhynchus*. *Zeit. Wissen. Zoolog.*, 1908, t. 84, pp. 479-525.
- SCHULTZE. Zur frage von feineren Bau der elektrischen Organe der Fische. *Biology. Centralblatt*, 1908, t. 26, pp. 640-656. — *Verhal. Ges. Deutsch. Naturf. Arzte*, 1908, pp. 399-402.
- PALADINO. Ancora dei piu intensi rapporti fra il nevroglio e le cellule e la fibro nervose. *Arch. ital. de biol.*, 1909, t. 51, pp. 206-212.
- DELLA CHIAJE. *Atti del R. Inst. delle Incoraggiamente alle Scienze natur. di Napoli*, 1810, t. 6.
- JOLYET. Recherches sur la torpille électrique. *Ann. Sciences nat. de Bordeaux*, 1883, t. 17.
- JOLYET et RIVIÈRE. Simultanéité des décharges des divers départements de l'organe électrique de la torpille. *Trav. du lab. zool. d'Arcaehon*, 1895, t. 55.
- JOLYET et ROBERT. Expériences montrant que la torpille reçoit partiellement la décharge qu'elle lance. *id.*, 1897, t. 57.
- COLLADON. D'après Biedermann. *Elektrophysiologie*, p. 796.
- MENDELSSOHN. Sur l'excitation du nerf électrique de la torpille par son propre courant. *C. R. A. S.*, 1900. V. Art. *dictionnaire de Physiologie*, *Scientia*.
- SCHOENLEIN. Beobachtungen und Untersuchung. ub. d. Schlag. von Torpedo. *Zeitschrif. fur Biologie*, t. 31, p. 449, t. 33, p. 403.
- HUMBOLDT. *Tableaux de la nature*, 48.
- STEINER. Ueb. die Immunität d. Zitterrochen. *Arch. An. Phys.*, 1874, p. 688.
- PORTIER. Les poissons électriques. *Bull. Mus. Océanog. de Monaco*, 1906, n° 76, 23 p., 18 fig.
- WEYL. Beobachtungen ueb. Zusammensetzung und Stoffwechsel die electr. organs von Torpedo. *Ber. Ac. Wissen., Berlin*, 1881, p. 381. — Physiologische und chemische Studien an Torpedo. *Arch. An. Phys.*, 1883, p. 117.
- GRÉHANT et JOLYET. De la formation de l'urée par la décharge électrique de la torpille. *Trav. du lab. de Bordeaux*, 1891.
- MARGUSE. *Mel. biol. Ac. Sciences Petersburg*, 1859, t. 2 et 1864, t. 7.
- RÖHMANN. Ueb. den Stoffumsatz in dem thätigen electric. Organ der Zitterrochen. *Arch. Anat. Phys.*, 1893, p. 423.
- BURDON-SANDERSON et GOTCH. On the electrical organ of the skate. *Journal of Physiology*, 1889, vol. 10.
- DE SANCTIS. Embryogénie des organes électriques de la torpille et des organes pseudoélectriques de la raie. *Journ. de Zool.*, t. 2, p. 336-342.
- WIDERSHEIM. *Grundriss der Vergleichenden Anatomie*, pp. 156-161.
- CREVATIN. Ueber das sogen. Stäbchennetz im electri. Organ der Zitterrochen. *Anat. Anz.*, 1893, Bd XIV.

- ECKER. Einige Beobachtungen ueber die Entwicklung der Nerven des elektr. Organs von Torpedo Galvani. *Zeitsch. f. wiss. Zool.*, 1848, t. 1. — *Unters. zur Ichthyologie*, Freiburg, 1857.
- HARTMANN. Bernerk ueber die elektrischen Organ der Fische. *Arch. f. Anat. Phys.*, 1861.
- GOTCH et HONSLEY. Of the mammalian nervous system, its function, and their localisation determined by electrical methode. *Philosoph. Transact.*, 1891, t. 182, 267-526.
- SETCHENOW. *Arch. ges. Phys.*, 1886.
- BERNSTEIN. Ueber reflector. neg. Schwankung d. Nervenstroms und die Reizleitung im Reflexwegen. *Arch. Psychiatr. Nervenkr.*, t. 30, p. 651.
- CATON. Interim Report on investigation of the electric currents of the brain. *Brit. med. Associat.*, 1875. — *Brit. med. Journal*, 1877, n° 853.
- DANILEWSKY. Zur Frage ueb. d. electromotor. Vorgänge im Gehirn als Ausdruck seines Thatigkeitszustandes. *C. P.*, 1891.
- BECK. Die Bestimmung der localisation vermittelst d. elektr. Erscheinungen. *Abh. Akad. Wiss., Krakau*, 1890. — *C. P.*, 1890, n° 16.
- BECK et CYBULSKY. Weitere Unters. über d. elektr. Erschein. in d. Hirnrinde d. Affen und Hunde. *Abh. Akad. Wiss., Krakau*, 1891.
- KUHNLE et STEINER. *Unter. Phys. Instit., Heidelberg*, t. 3 et 4.
- HOLMGREEN, *id.*, Heidelberg, t. 3, p. 278.
- DEWAR et M'KENDRICK. *Trans. roy. soc., Edinburgh*, t. 27, p. 141.
- TARCHANOFF. Ueb. die galvanische Ersch. in d. Haut d. Menschen bei Reizungen der Sinnesorgane. *Arch. ges. Phys.*, t. 16.
- HERMANN et LUCHSINGER. Üb. d. secretions ströme der Haut bei Katzen. *Arch. ges. Phys.*, t. 19, p. 310.
- BAYLISS et BRADFORD. The electrical phenomena accomp. the process of secretion in the salivary glands in the dog and cat. *Intern. Monatss. Anat. Phys.*, t. 4, p. 109-117.
- BIEDERMANN. Üb. Zellströme. *Arch. ges. Phys.*, t. 34. — *Electrophysiologie*, p. 392.
- BOHLEN. Ueb. die electrom. Wirkungen der Magenschleimhaut. *Arch. ges. Phys.*, t. 57, p. 97.
- ROSENTHAL. *Arch. Anat. Phys.*, 1897. — *Allg. Phys. d. Muskeln und Nerven*, 1899.
- RÖBER. *Reichert's Arch.*, 1869, p. 633.
- HERMANN. *Arch. ges. Phys.*, t. 16 et 58.
- BACH et OEHLER. *Arch. ges. Phys.*, t. 22, p. 33.
- ENGELMANN. *Arch. Ges. Phys.*, t. 6, p. 146.
- REID. *Journ. Phys.*, t. 16, p. 360. — *Électricité végétale*.
- ED. BEQUEREL. Sur les causes du dégagement de l'électricité chez les végétaux. *C. R. A. S.*, 1850, 1851, 1853.
- WARTMANN. Notes sur les courants électriques qui existent dans les végétaux. *Bibl. un. sciences physiques et naturelles*, 1850, t. 13, pp. 301-305.
- BUFF, Ueber die Electricität serregung durch lebende Pflanzen. *Ann. Chim. et Pharm.*, t. 89, 1854, pp. 76-89.
- RANKE. Unters. über Pflanzenelectricität. *Ber. Acad. Munch.*, 1872, p. 181.
- HERMANN. *Arch. ges. Phys.*, 1871, t. 4, p. 155.
- HAAKE. *Flora*, 1892, p. 454.
- WALLER, *Centralbl. f. Physiol.*, 1901, t. 15, p. 480.
- KUNKEL. *Pflug. Arch.*, 1881, t. 25, p. 342. — *Arbeit. botan. Institut. Warzburg.*, 1878, t. 2, p. 1, 333.
- BURDON SANDERSON. *Meet. Brit. Associat.*, 1873, p. 133. — *Proced. Roy. Society*, 1876-77, t. 25, p. 417. — *Phil. Transact.*, 1888, t. 181, p. 417. — *Biol. Centralblatt*, 1882, t. 2, p. 481 et 1889, t. IX, p. 1.
- MUNK. *Die elektrischen und Bewegungerscheinungen am Blatte von Dionaea*, 1876.
- GARDENER. On the Power of contractility exhibited by the protoplasm of certain plant cells. *Roy. Soc. Proc.*, t. 48.
- BIEDERMANN. *Electrophysiologie*, 1895, p. 466.
- HÖRMANN. Studien ueber die Protoplasmaströmung bei den Characeen, 1898, Iéna.
- RAPHAËL DUBOIS. Sur la bioélectrogénèse chez les végétaux. *C. R. Soc. biol.*, 1899, p. 923.
- POTTER. Effets électriques accompagnant l'activité des microorganismes. *Proc. roy. Soc., London*, t. 84, 1910, pp. 260-276.

TROISIÈME PARTIE

L'ÉNERGIE CHIMIQUE ET LES PHÉNOMÈNES CATALYTIQUES

CHAPITRE XIX

LES ACTIONS CATALYTIQUES EN GÉNÉRAL

296. *Les phénomènes catalytiques.* — Depuis que le mot de catalyse a été introduit dans la science par Berzélius en 1836, il a subi des fortunes diverses. Presque complètement tombé dans l'oubli, il a été repris, il y a environ vingt ans, par W. Ostwald, auquel on doit une étude très approfondie de cet ordre de phénomènes, dont l'importance augmente sans cesse dans la chimie industrielle et domine toute la chimie biologique.

Ce n'est pourtant pas Berzélius qui a le premier signalé ces réactions, bien différentes de celles de la chimie ordinaire, où l'un des corps réagissant ou du moins semblant prendre une part active à l'action chimique, se retrouve intact une fois la réaction terminée. Mais son grand mérite est d'avoir groupé sous une dénomination commune divers phénomènes, en apparence très différents les uns des autres, qui présentaient comme caractère commun l'absence de modification d'une des substances actives.

Nous ne nous étendrons pas, pour ne pas dépasser les limites que nous nous sommes imposés, sur les recherches antérieures au travail de Berzélius. On trouvera cette question traitée avec tout le développement qu'elle comporte, soit par Ostwald, soit par Voker, qui ont fait de cette intéressante question une critique historique très serrée.

297. *La catalyse avant Berzélius.* — Il semble acquis que c'est Kirchoff, pharmacien à Saint-Petersbourg qui, dans les premières années du XIX^e siècle, a le premier observé une action de ce genre en saccharifiant l'amidon par un acide étendu lequel, suivant sa remarque, ne subissait aucune modification.

D'autres auteurs veulent faire remonter cette observation à Parmentier, à Fourcroy, à de Saussure; mais il ne s'agit là que d'indications plutôt sommaires, et non d'études systématiques. Ce fut Thénard qui, dans ses recherches sur la décomposition de l'eau oxygénée par le bioxyde de manganèse, la mousse de platine, la fibrine, etc., insista sur la nouveauté de ces phénomènes, brutalement provoqués par des corps qui ne semblent éprouver aucune modification au cours de la réaction.

A peu près en même temps, Dobereiner, d'Iéna, inventait le briquet à hydrogène, dans lequel le gaz s'enflamme au contact d'un peu de mousse de platine, et publiait ses recherches dans le recueil de Schweigger, son ami, qui en indiqua l'importance théorique.

Un peu plus tard, Mitscherlich étudiait en détail la préparation de l'éther sulfurique par la distillation d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool et montrait : 1^o qu'il ne s'agit pas d'un phénomène de déshydratation; 2^o qu'il n'y a pas de rapport fixe entre la masse de l'acide sulfurique et celle de l'alcool transformé; 3^o enfin que l'acide sulfurique se retrouve en totalité à la fin de la réaction et n'agit ainsi que par sa présence, sans intervenir d'une manière permanente dans les produits de la réaction.

298. *Berzélius et Liebig. Berthelot.* — C'est à la suite du travail de son élève Mitscherlich que Berzélius publia dans sa revue annuelle une étude d'ensemble de ces réactions, où l'un des corps agit par sa présence et non par son affinité, en éveillant entre les éléments présents des affinités latentes à la température de l'expérience. Il donna le nom de force catalytique à cette propriété spéciale, ayant pour résultat le déclenchement, pour ainsi dire, d'une réaction en puissance et se défendit d'apporter une théorie prématurée de ces phénomènes, encore trop peu étudiés au point de vue expérimental.

Cette prudence ne fut pas imitée par Liebig et la discussion sur les phénomènes catalytiques fut un épisode de la lutte, souvent violente, qui s'engagea entre ces deux grands esprits. Ennemi de toute abstraction, Liebig chercha à concrétiser l'idée de force catalytique et attribua les réactions de cet ordre à la transmission de mouvement du corps catalyseur au corps catalysé, sous l'influence des chocs moléculaires.

Cette hypothèse, envers laquelle Ostwald se montre sévère en la qualifiant d'inféconde, n'avait peut-être comme tort principal que de se trouver trop en avance sur les idées de son époque et d'avoir été généralisée par son auteur aux phénomènes chimiques produits par les corps organisés. Lorsque Pasteur eut établi victorieusement, contrairement aux idées de Liebig, que le développement de la levure domine la fermentation alcoolique au lieu d'en être un résultat accessoire, la théorie des chocs moléculaires fut profondément ébranlée et la notion vitaliste des fermentations rejeta provisoirement dans l'ombre l'étude des autres phénomènes catalytiques.

En vain Berthelot, dont le grand nom est souvent trop oublié par les historiens de la catalyse, consacra, en 1860, plus de 120 pages de son *traité de chimie organique basée sur la synthèse*, à l'étude des actions de contact et des fermentations. Ce chapitre constitue encore maintenant le seul travail d'ensemble, publié en français sur la catalyse, et, dans ces pages que l'on croirait écrites d'hier, les actions de contact sont très nettement divisées suivant qu'elles se produisent :

1° Sous l'influence des corps poreux et généralement sous celles dont le caractère est surtout physique ;

2° Sous l'influence des acides et généralement sous des actions qui présentent un caractère chimique ;

3° Sous l'influence des tissus et des principes azotés qui ont appartenu à l'organisation vivante. Ce sont les fermentations.

Pour Berthelot, les deux premières catégories, et principalement la première, se trouvent sous la dépendance des phénomènes électriques « qui se développent au moment où les corps entrent en contact les uns avec les autres ». Dans la poursuite de notre hypothèse sur la nature des phénomènes catalytiques, nous avons été fortement encouragé par l'espoir de réaliser les vues prédites, pour ainsi dire, par le grand chimiste français.

299. *Ostwald et la vitesse de réaction.* — Ce fut le mérite d'Ostwald de reprendre, avec des idées plus modernes sur l'énergie, les données de Berzélius et de chercher à concilier l'anomalie apparente de ces réactions avec les principes directeurs de la physique actuelle. Il introduisit dans l'étude des phénomènes catalytiques la notion de vitesse de réaction, qui a rendu les recherches plus précises en y introduisant un élément numérique et il consacra une part importante de sa grande activité scientifique au développement de ses idées sur la catalyse.

Ce sont incontestablement les idées d'Ostwald qui dominent actuellement la chimie catalytique ; c'est pourquoi nous terminerons

là ce court exposé, dans lequel nous n'avons pu retracer que les grandes lignes de l'histoire de la catalyse et que nous pourrions partiellement compléter, en parlant des diverses théories émises pour en expliquer le mécanisme intime.

Pour Ostwald, un catalyseur est un corps qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître lui-même dans les produits résultant de cette réaction.

Ainsi, sans rien préjuger des causes de cette variation de vitesse, nous nous trouvons en présence d'un premier fait ou, du moins, d'une première affirmation.

Si la vitesse de réaction est seule changée, il faut admettre que cette réaction est de nature à se produire spontanément sans l'intervention d'un catalyseur. Cette idée est la reproduction de celle de Berzélius, suivant laquelle la catalyse ne réalise jamais des phénomènes chimiques impossibles sans elle, mais bien des réactions possibles en principe dans les conditions extérieures considérées. C'est là un postulat nécessaire pour mettre d'accord la catalyse et la thermodynamique. Aussi Ostwald en fait-il le principe même de son concept des phénomènes catalytiques.

Il reconnaît néanmoins que ce principe soulève des objections. Si certaines réactions, telles que l'hydrolyse du saccharose, peuvent se produire à la longue sous l'action de l'eau pure, d'autres, telles que la transformation spontanée du glucose en alcool et acide carbonique, n'ont jamais été établies expérimentalement. Mais du moment que cette réaction est thermodynamiquement possible, Ostwald admet que l'on peut la considérer comme effective et que seule l'insuffisance de nos réactifs empêche de la mettre en évidence.

C'est là évidemment un des points faibles, je ne dis pas de la théorie, mais de la définition d'Ostwald, laquelle tant que la démonstration expérimentale de ce principe ne sera pas faite, ne peut être considérée que comme une tautologie. Aussi de grands esprits, comme Traube, n'hésitent-ils pas à tenir cette définition pour insuffisante et à admettre que les réactions peuvent être non seulement accélérées ou retardées, mais encore provoquées par le catalyseur. Il est évident que ce qui sépare ces deux grands esprits est une querelle de mots plus que de choses. Entre une réaction infiniment lente, telle que celle qu'admet Ostwald, et une réaction inexistante, telle que la conçoit Traube, il n'y a qu'une barrière métaphysique bien fragile. Avec Ostwald, en effet, on peut considérer qu'il n'y a aucune discontinuité entre ces deux cas; mais le principe en lui-même ne paraît pas renforcé par cette excursion hors des données expérimentales.

Une autre objection dérive des réactions, peu nombreuses il est vrai, dans lesquelles, suivant la nature du catalyseur, les mêmes corps peuvent donner des produits différents. Ostwald oppose qu'il n'est pas déraisonnable d'admettre que, dans un système un peu compliqué, la nature du catalyseur peut favoriser telle ou telle réaction possible et la rendre ainsi prédominante.

La notion de vitesse de réaction est néanmoins d'une utilité d'autant plus grande dans l'étude des phénomènes catalytiques, qu'elle est susceptible d'être mesurée d'une manière rigoureuse. Nous verrons plus loin, à propos des lois de la catalyse, quelle part importante il faut faire au facteur temps.

300. *Solvay et la thermocatalyse.* — L'école d'Ostwald semble s'être un peu trop hypnotisée sur ces variations de vitesse et avoir négligé un autre facteur du plus haut intérêt pratique. Au catalyseur d'Ostwald, Solvay a opposé le thermocatalyseur, qui en complète heureusement le concept. Suivant Solvay, le thermocatalyseur a pour effet de rendre possible, à une température donnée, une réaction chimique qui ne pourrait, sans son secours, être obtenue qu'à une température beaucoup plus élevée. On voit aussitôt quel est l'intérêt biologique de cette notion, si l'on considère que l'une des sources les plus importantes de l'énergie vitale est l'oxydation du carbone et de l'hydrogène et que cette oxydation en milieu absolument sec ne se produit, d'après les travaux de L. Meyer, Dixon, Baker et Lebeau qu'à des températures extrêmement élevées. L'eau, agissant comme catalyseur, permet d'abaisser déjà sensiblement la température de ces oxydations sans y prendre part. Les catalyseurs organiques, qui président aux phénomènes vitaux, ont pour résultat de rendre ces oxydations effectives au-dessous de 40°, c'est-à-dire dans des conditions compatibles avec l'existence des êtres organisés.

Cette manière de considérer la question est extrêmement intéressante, en ce sens qu'en présentant ce phénomène sous un autre aspect, elle permet aux biologistes d'en saisir toute la portée pratique. Néanmoins cette notion peut être facilement ramenée à la conception d'Ostwald. L'on sait, en effet, l'influence énorme de la chaleur sur les réactions chimiques, puisqu'une élévation de 10° suffit pour doubler la vitesse d'une réaction chimique ordinaire. Si nous admettons qu'à 3000 degrés, le carbone et l'oxygène se combinent avec une vitesse sensible, la rapidité de cette réaction à 0 sera ²³⁰⁰ fois moindre, c'est-à-dire pratiquement nulle. Il revient donc presque au même de dire, si l'on constate à 30° une oxydation apprè-

ciable, que la rapidité de la réaction a été assez augmentée ou que le degré thermique a été assez abaissé pour arriver à ce résultat. Le mode d'expression d'Ostwald est peut-être plus rigoureux, celui de Solvay est au contraire plus frappant; car une différence de température est plus objective qu'une différence de vitesse.

Cette comparaison a, en même temps, pour résultat de montrer qu'il est quelque peu artificiel d'isoler un seul caractère des réactions catalytiques; du moment où il est admis que le catalyseur doit apparaître comme intact une fois la réaction terminée, on doit considérer comme catalyseur, tout corps qui, remplissant cette condition finale, agit d'une manière quelconque sur une réaction chimique déterminée.

301. *La catalyse physique.* — Ceci posé, nous voyons aussitôt le concept de la catalyse s'élargir; car un corps, introduit dans une réaction, peut y agir d'une manière physique ou d'une manière chimique, sans que les limites entre ces deux actions soient bien faciles à établir.

Prenons d'abord un exemple grossier. Dans une réaction chimique quelconque, introduisons un corps inerte dont la température est différente de celle du milieu, supposé homogène. Si le degré thermique du corps introduit est plus élevé que le milieu réagissant, la réaction sera accélérée; elle sera retardée en cas contraire.

Mais ce n'est pas là, dira-t-on, un phénomène catalytique. Pense-t-on que, du moment où nous pouvons facilement constater, par nos sens ou nos instruments, les modifications énergétiques apportées au système réagissant, les phénomènes soient absolument différents de ce qu'ils seraient, si nous n'avions aucun moyen d'apprécier et de mesurer la chaleur? Or, nos connaissances sur les phénomènes électriques de contact ne sont pas tellement avancées, que nous puissions affirmer connaître parfaitement les perturbations électriques que nous provoquons en introduisant un corps, en apparence inerte, dans un système réagissant. Si la chaleur est un facteur influençant la vitesse des réactions, l'électricité n'est-elle pas une des formes d'énergie supérieure, la plus proche de l'énergie chimique, et pouvons-nous affirmer *a priori* qu'en introduisant un corps chimiquement inerte dans un milieu réagissant, nous ne produisons pas à sa surface des perturbations de nature électrique, suffisantes pour agir sensiblement sur la réaction chimique elle-même? Nous avons vu plus haut l'opinion très nette de Berthelot à ce sujet (§ 298).

302. *Les actions de surface.* — Si nous nous engageons sur la pente glissante des actions de surface, nous verrons bientôt qu'il

nous sera difficile de nous arrêter. D’un milieu nettement hétérogène, composé par exemple d’une lame de platine et d’eau oxygénée, nous arrivons par transition insensible à la suspension de noir de platine et de là au platine colloïdal; si nous n’avons pris, dans tous les cas, qu’une même masse de platine, nous voyons son pouvoir catalytique augmenter dans des proportions énormes, à mesure qu’augmente le rapport de sa surface à sa masse. Nous verrons plus loin (chap. xxix) à propos des colloïdes, que les granules colloïdaux peuvent descendre au-dessous des limites de la visibilité, même à l’ultramicroscope, c’est-à-dire au-dessous de $4 \mu\mu$. A quel moment faudra-t-il s’arrêter pour établir une limite entre les actions de contact et les actions chimiques proprement dites? Est-ce à la molécule, à l’ion, à l’atome? La superbe continuité qui existe entre la lame de platine et l’ion H^+ c’est-à-dire la plus petite quantité de matière que nous puissions nous figurer, rend bien illusoire toute tentative de départ entre ce qui, dans les phénomènes catalytiques, est du domaine des physiciens et ce qui appartient à celui des chimistes.

Une théorie de la catalyse ne doit donc pas se préoccuper d’être plus ou moins physique ou chimique, mais de pouvoir être applicable à un ensemble de phénomènes, plus différents en apparence qu’en réalité. Elle doit même être assez extensible pour faire abstraction du corps matériel lui-même et s’appliquer aux formes d’énergie en présence, sans tenir compte de leur support; elle aura d’autant plus de chances de correspondre à la réalité des faits qu’elle donnera l’explication satisfaisante d’un plus grand nombre d’entre eux.

C’est dans cet esprit que nous allons examiner rapidement les différentes théories qui ont été émises pour expliquer le mécanisme intime de la catalyse.

303. *Théories abstraites de l’affinité de secours et de l’extension de la molécule.* — Ainsi que nous l’avons vu, Berzélius avait donné à l’ensemble des phénomènes qu’il avait groupés le nom de phénomènes catalytiques pour ne préjuger d’aucune théorie sur leur mécanisme intime. Playfair assimilait cette force catalytique à l’affinité chimique ordinaire. Cette idée était précisée encore par Bunsen, qui plaçait dans l’action de masse du catalyseur l’essence même de la catalyse. Ces idées abstraites reçurent un renouveau de faveur avec la notion de l’affinité de secours (*Hilfsaffinität*), proposée par Wegscheider, et suivant laquelle le rôle du catalyseur serait d’orienter, par son action propre, la réaction chimique dans un sens ou dans un autre. Ce sont là des définitions plutôt que des théories explicatives. Il en est de même de l’hypothèse d’Hufner sur

la possibilité d'une extension de la molécule (*Molekuldehnung*) qu'il semble difficile de concréter.

304. *Théorie de la modification moléculaire.* — De cette conception, on peut rapprocher la théorie de Raschig. D'après cet auteur, le catalyseur a pour effet d'agir sur la substance catalysée en la transformant d'abord en un autre corps tautomère, qui serait susceptible ensuite d'une transformation facile. Cette hypothèse, que l'auteur appuie sur des observations d'Arrhénius, de Lobry de Bruyn et Alberda von Eckenstein, est la reproduction modernisée d'une idée de Schönbein, suivant laquelle le corps catalysé prendrait au préalable une forme allotropique sous l'influence du catalyseur. Cette hypothèse de Raschig a été discutée et repoussée par Bredig et par Luther. Elle n'est pas, en tout cas, susceptible de généralisation. Elle suppose une modification des atomes ou des molécules, qui n'a jamais pu être expérimentalement constatée, bien que Vant'hoff ait attribué à une modification analogue l'accroissement de la vitesse de réaction dans les solutions; mais il ne faut pas oublier que la publication de Vant'hoff est antérieure aux travaux d'Arrhénius sur l'ionisation des substances dissoutes, laquelle donne une explication rationnelle de ces phénomènes.

305. *Théorie de la condensation:* — Peut-on baser une théorie générale de la catalyse sur les phénomènes de condensation qui se produisent dans les gaz au contact de certains agents catalyseurs? Depuis le commencement du XIX^e siècle, dès que les recherches de Rouppe et Norden (1800) eurent permis de constater la formation de l'eau au contact des corps poreux, des savants tels que Vogel, de Saussure, Dobereiner, virent dans la condensation gazeuse la cause prochaine de ce phénomène. Cette notion s'est modernisée, elle aussi, et nous verrons plus loin (chap. xxx) le grand rôle que l'adsorption, qui n'est autre que la condensation sur les surfaces de contact, joue dans les phénomènes colloïdaux et, indirectement ainsi, dans les actions catalytiques qui sont liées à cet état spécial des corps. Paal et Gerum, Bodenstein ont insisté particulièrement sur cette notion et sur son importance dans la catalyse; mais ce n'est là encore que déplacer le problème et non le résoudre.

306. *Théorie de l'état naissant.* — Il en est de même de la théorie de Löw; d'après cet auteur, sous l'influence des catalyseurs tels que le platine, le palladium, etc., la molécule est brisée et divisée en atomes. Sous cette forme, qui correspond à leur état

naissant, les corps acquièrent une activité chimique plus considérable; ce serait là le point de départ des phénomènes catalytiques qui se produiraient au contact des corps susceptibles de provoquer cette dissociation de la molécule. Les travaux de Sohneke, Gladstone et Tribe, Cooke, sur l'hydrogène occlus dans le platine, de Graham sur l'action du palladium, d'accord avec l'opinion de Ramsay et les recherches de Winkelmann sur la diffusion de l'hydrogène à travers le platine, sont en faveur de cette interprétation. Nous aurons à revenir un peu plus loin (§ 383) sur ces phénomènes d'occlusion gazeuse et sur la théorie électronique que nous en proposons. Toutefois nous pouvons rappeler, dès maintenant, que cette notion de catalyse par des atomes libres se trouve d'accord avec les recherches de Schönbein, Clausius, Traube, Hoppe Seyler, Baumann, Liebermann, von Genersich, Evans, Sorissen, etc.; Bredig, seul ou en collaboration avec Fortner, a principalement appelé l'attention sur la dissociation moléculaire de l'eau et son importance dans les phénomènes catalytiques.

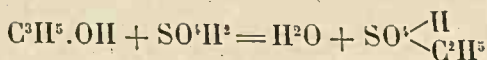
307. *Théorie de l'ionisation.* — La théorie de Löw, basée sur une rupture de la molécule mais qui n'est applicable qu'aux gaz, forme une transition naturelle entre les théories précédentes et celle d'Euler, fondée sur l'ionisation du milieu. Il est incontestable que la dissociation de l'eau en ions H et OH joue un rôle considérable dans les phénomènes chimiques, qui se passe dans les solutions aqueuses, et peut-être même, d'après Dixon, Myers, etc., dans les combinaisons des corps gazeux. D'après Kullgreen, Euler, le rôle du catalyseur serait d'augmenter cette ionisation et, à l'appui de cette hypothèse, ils invoquent le rôle catalytique des sels neutres.

Dès 1862, Lowenthal et Lenssen avaient montré que l'action des acides ou des bases était accrue par l'adjonction d'une quantité progressive de sel neutre. Ces résultats, corroborés par les recherches de Spohr, Trey, Arrhénius, Szyszkowski, semblent bien mettre hors de doute le rôle favorisant des sels neutres dans les actions catalytiques des acides et des bases. Cette action est vraisemblablement due à l'augmentation du nombre des ions actifs de l'eau, c'est-à-dire des ions H et OH, dont nous aurons à étudier plus loin le rôle capital dans les actions diastasiques. Mais elle ne saurait être érigée en règle générale; car elle n'explique pas l'action catalytique des bases et des acides eux-mêmes. Aussi Stieglitz et ses élèves, Acrée, Johnson, Upson, etc., combinent cette théorie de l'augmentation des masses actives avec l'idée d'une combinaison intermédiaire du catalyseur avec la substance passive.

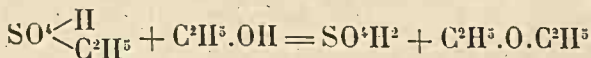
308. *Théorie des réactions intermédiaires.* — Cette théorie des réactions intermédiaires est certainement la théorie chimique des phénomènes catalytiques, à la fois la plus ancienne et la plus répandue. Récemment encore en France, M. Matignon, dans des leçons au Collège de France, lui apportait l'appui de son autorité. Clément et Désormes l'invoquaient dès 1806, pour expliquer l'action de l'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique; enfin elle sembla très solidement établie à la suite des recherches de Williamson sur la production de l'éther éthyl-éthylique par le chauffage de l'alcool en présence de l'acide sulfurique.

L'éther sulfurique. — Cet auteur montra en effet que l'acide sulfurique se combine temporairement avec l'alcool pour former de l'acide sulfovinique et que ce dernier corps, chauffé en présence de l'alcool, régénère l'acide sulfurique et donne naissance à l'éther éthyl-éthylique qui distille.

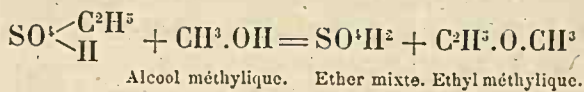
La réaction se ferait donc en deux temps; il se formerait d'abord de l'acide sulfovinique par la réaction suivante :



En second lieu l'acide sulfovinique se détruirait et l'on aurait :



Le fait que le chauffage de l'acide sulfovinique avec un alcool, différent de l'alcool éthylique, donne naissance à un éther mixte, semble bien mettre hors de doute le mécanisme intime de cette réaction qui devient :



Alcool méthylique. Ether mixte. Ethyl méthylique.

On comprend que cette démonstration expérimentale si complète ait impressionné les chimistes et les ait poussés à généraliser et à chercher dans ce sens l'explication rationnelle de tous les phénomènes catalytiques.

Les actions catalytiques du platine. — Les recherches sur le pouvoir catalytique du platine semblaient du reste s'accorder assez bien avec cette hypothèse. Kuhlmann avait indiqué la possibilité de cette explication. De la Rive la reprit et la généralisa, voulant ainsi concrétiser la force catalytique. *Ce n'est pas nécessaire*, écrit-il en effet, *de recourir à une force mystérieuse, telle que celle que Berzélius a admise sous le nom de force catalytique.*

Hydrogénation. — Les effets d'hydrogénation du platine furent attribués à la formation d'hydrures instables, susceptibles de fournir ensuite de l'hydrogène par décomposition. Cette théorie, brillamment défendue par Sabatier et Sanderens, puis par Maignon, est basée principalement sur la quantité de chaleur dégagée lors de la mise en présence de l'hydrogène et du platine. Nos connaissances, maintenant plus précises, sur la chaleur d'adsorption (chap. xxx) nous permettent de ne pas considérer cet argument comme sans réplique.

Oxydation. — L'oxydation par le platine a été également attribuée par Engler, Wöhler, Foss et Pludemann à la décomposition d'un oxyde platiné instable. Bien que les travaux de Wöhler semblent avoir mis hors de doute l'existence chimique de cet oxyde, les conditions de sa formation (au-dessus de 500°) ne sont pas en faveur de son rôle prépondérant dans la genèse des actions catalytiques du platine.

Décomposition de l'eau oxygénée. — La décomposition de l'eau oxygénée par le platine et d'autres métaux a été également attribuée à la formation d'un peroxyde instable se détruisant ensuite et servant ainsi d'agent intermédiaire de transport de l'oxygène. Cette opinion, acceptée par Schönbein, Brodie, Traube, Hoppe-Seyler, Bach, Manchot, Julius Meyer, Engler et ses élèves, Jorrissen, Léo Liebermann, etc., etc., semble pourtant pécher par la base. Car si elle admet, lorsqu'il s'agit de métaux, la possibilité d'un peroxyde hypothétique dont on n'a jamais pu constater l'existence au cours de la réaction, elle laisse sans explication d'autres décompositions catalytiques de l'eau oxygénée, qui pourtant se produisent d'une manière analogue et pour lesquelles on ne peut admettre l'existence d'un processus chimique différent de celui attribué à l'action des métaux divisés. Il est, en effet, difficile de croire que le charbon, le bioxyde de manganèse, le verre, les corps poreux, quelle que soit leur composition chimique, forment avec l'eau oxygénée des composés instables, susceptibles ensuite de régénérer l'oxygène par décomposition spontanée. Il semble que le simple énoncé d'aussi étranges phénomènes, dont cette théorie généralisée suppose l'existence, suffit à établir l'invraisemblance de celle-ci.

L'hypothèse des réactions intermédiaires a donc à son actif certains faits bien démontrés dont toute théorie de la catalyse devra tenir compte; mais on ne peut lui reconnaître une portée générale.

309. *Théorie du frottement intramoléculaire.* — Sur la frontière qui sépare les théories chimiques des théories purement physiques

de la catalyse, se trouve l'hypothèse du frottement intramoléculaire. Cette notion très intéressante a surtout fait l'objet des recherches de Duhem et de ses élèves Pélabon, Jouniaux. Le fait qui en est la base est le suivant : certaines réactions, pour lesquelles la chaleur non compensée est positive et qui sont thermodynamiquement possibles, ne se produisent plus au-dessous d'une certaine température. Tout se passe comme si un phénomène, analogue au frottement mécanique, s'opposait à la réaction ; ce frottement, peu marqué aux températures très élevées, comme l'ont montré les mémorables recherches de Sainte-Claire Deville, prend d'autant plus d'importance que la température s'abaisse davantage pour devenir pratiquement infini au voisinage du zéro absolu. On donne le nom de faux équilibre chimique à l'état d'un système chimique, qui serait thermodynamiquement susceptible de se modifier spontanément si le frottement chimique ne s'y opposait pas à la température considérée.

Il est hors de doute que le concept des faux équilibres chimiques correspond à une réalité ; mais l'analogie avec le frottement mécanique est probablement moins objective, et doit être considérée comme une image, capable de préciser ce phénomène plutôt que de l'expliquer. A propos de la viscosité, nous verrons du reste combien la notion de frottement est compliquée, si l'on veut l'analyser. Néanmoins, comme le frottement correspond dans le langage courant à une idée concrète, l'introduction, dans la science, de la notion et du mot de frottement chimique, constitue certainement une facilité et un progrès. La différence énorme qui existe entre les frottements chimiques à haute et à basse température, permet de préciser immédiatement la conception des catalyseurs thermiques de Solvay dont nous avons parlé plus haut (§ 300). Le catalyseur serait donc une substance susceptible de faire disparaître le frottement, existant à la température considérée, ou du moins de le diminuer assez pour détruire le faux équilibre, dû à ce frottement.

Mais cette précision ne peut aller plus loin et nous rendre compte du mécanisme par lequel ce frottement disparaît ou diminue ; aussi la comparaison, établie entre les lubrifiants qui agissent sur le frottement mécanique et les catalyseurs qui exercent leur action sur le frottement chimique, force certainement l'analogie et apparaît comme plus nuisible qu'utile à l'objectivation du mécanisme catalytique.

La notion du frottement chimique est donc incontestablement utile pour la facilité de la conception et du langage, mais ne saurait constituer, à proprement parler, une théorie de la catalyse.

310. *Théories physiques de la catalyse. Théories mécaniques.*

— 1° Liebig. — Nous abordons maintenant l'étude des hypothèses physiques sur la nature des phénomènes catalytiques; l'on peut regretter une fois de plus de voir avec quelle âpreté physiciens et chimistes défendent chacun leur domaine et se refusent, les uns et les autres, à admettre l'existence sur leurs frontières d'une zone neutre relevant des deux sciences.

La plus ancienne des théories physiques est la théorie mécanique de Liebig, qu'Ostwald qualifie d'hypothèse inféconde des chocs moléculaires.

Pour le grand chimiste allemand, la réaction catalytique est une réaction induite, résultant de la transmission de mouvement du corps catalyseur au corps catalysé. Malheureusement, Liebig voulut trop généraliser sa théorie et l'étendre aux fermentations. La discussion qui s'engagea à propos de l'action de la levure de bière dans la fermentation alcoolique entre Liebig et Pasteur, tourna à l'avantage de ce dernier, lorsqu'il eut démontré, ou plutôt cru démontrer — puisque la zymase de Buchner est venue démentir le fait — que la vie de la levure est une condition essentielle de cette fermentation. Cet insuccès partiel de la théorie mécanique la rejeta temporairement dans l'ombre; mais néanmoins, à plusieurs reprises, elle fut reproduite, sous une forme ou une autre, par différents auteurs, parmi lesquels nous relèverons les noms de Mendelejeff, Ritsert, Nægeli, Barendrecht.

2° Mendelejeff. — L'hypothèse de Mendelejeff se rapproche beaucoup de celle de Liebig. D'après cet auteur, toutes les fois qu'un corps en rencontre un autre et entre en contact avec lui, il en résulte une modification du mouvement interne moléculaire ou atomique; si l'un des corps est en état de changement imminent (*Werdend*), il suffit d'un petit choc du catalyseur pour provoquer le brisement de la molécule, alors que le catalyseur lui-même reste sans modification. On peut opposer à cette théorie une objection assez grave comme, du reste, aux autres hypothèses faisant intervenir simplement l'énergie du choc moléculaire. Elle ne donne pas l'explication de la spécificité des catalyseurs; car toute molécule, animée d'une énergie cinétique suffisante, devrait être capable de déterminer, dans la substance catalysée, le changement imminent, qui correspond du reste à la modification de Liebig ou, d'une manière plus précise, à la rupture du faux équilibre de Duhem.

3° Nægeli et la résonance. — Alors que, dans la théorie des chocs moléculaires, le catalyseur agit grâce à la fragilité et la labilité de sa molécule, Nægeli attribue au contraire à cette molécule une consti-

tution exceptionnellement solide. Le mouvement, qui anime les atomes composant cette molécule, serait assez puissant pour agir sur les substances présentes et rompre leurs liaisons moléculaires, si les atomes qui les composent possédaient une autre forme ou une autre fréquence de mouvement. Cette théorie, que l'on a désignée sous le nom de théorie de résonance, s'appuie sur les phénomènes de résonance lumineuse, mis en évidence par Vogel dans les sensibilisateurs photographiques.

Les expériences de Rosenthal, que nous rapportons plus loin (chap. xx), pourraient être également invoquées à l'appui de cette théorie, que Skraup a appliquée à l'étude de la transposition de l'acide malique en acide fumarique.

4° *Ritsert et les actions à distance.* — Pour Ritsert, cette action des molécules les unes sur les autres ne serait pas liée à une résonance vibratoire, mais à une action à distance, analogue à celle que Bjernkes a décrite dans les sphères pulsantes. Ce dernier phénomène hydrodynamique est certes du plus haut intérêt, puisqu'il explique l'attraction et la répulsion de corps isolés, plongés dans un même liquide; mais l'application, qui en est faite aux phénomènes catalytiques, semble néanmoins un peu forcée.

311. *Théorie du rayonnement.* — Au lieu d'interpréter l'action catalytique comme le résultat de la propagation d'un mouvement par choc ou par résonance, Barendrecht l'attribue à l'émission d'un rayonnement particulier. Pour lui, la molécule du catalyseur irradie des rayons qui, absorbés par le corps catalysé, en provoquent la modification. Dans l'idée de Barendrecht, il semble que les rayons émis ne sont pas de l'ordre vibratoire, mais bien de l'ordre matériel, et plus ou moins analogue aux électrons. D'après lui, les catalyseurs tels que les ferments, les ions H, etc., laissent échapper ces rayons: l'auteur invoque à ce sujet l'opinion de Lodge, d'après lequel des rayons semblables sont émis par tous les atomes. La critique de cette théorie a été faite par Victor Henri. On peut surtout, à notre avis, lui faire le reproche de ne pas assez concrétiser cette notion de rayonnement et de ne pas donner une explication suffisante des actions spécifiques des catalyseurs.

312. *Théorie électronique de la catalyse.* — C'est néanmoins des théories de Barendrecht, de Mendelejef et par cela même de Liebig, que se rapproche le plus la théorie personnelle qui nous paraît donner, très simplement, l'explication de la presque totalité des phénomènes catalytiques, pris dans un sens élargi que nous allons

définir. Pour nous, les réactions catalytiques ne diffèrent des autres réactions chimiques qu'en ce que l'un des corps, ayant participé à la réaction ou exercé une influence sur elle, se retrouve intact, du moins en apparence, une fois la réaction terminée. Dans les réactions ordinaires, au contraire, si l'on doit retrouver dans le second membre de l'équation les mêmes atomes et en même nombre qui figurent dans le premier, ces atomes ont modifié leur groupement, de manière à former des molécules nouvelles. La thermo-dynamique a établi que, non seulement la quantité de matière, mais encore la quantité d'énergie, doivent être égales dans les deux termes de l'équation.

Toutefois, ce résultat peut être atteint grâce à l'intervention d'un corps étranger jouant le rôle de catalyseur, si ce corps est susceptible de céder au système réagissant une partie, même très faible, de son énergie, sauf à la récupérer ensuite pour rétablir l'équilibre. Il me semble que cette notion d'emprunt temporaire d'énergie au catalyseur, pouvant se produire sous forme de combinaison intermédiaire ou sans aucune participation directe des atomes à la réaction, est, au point de vue rationnel, l'hypothèse la plus satisfaisante.

Je me suis demandé, depuis que l'existence des électrons a été objectivement démontrée, si ces éléments semi-matériels ne sont pas susceptibles de jouer un rôle important dans ce transport d'énergie. La nature de leur action à la fois électrique et mécanique, leur identité dans tous les corps, permettent de supposer qu'à côté de la chimie ordinaire, basée sur les échanges d'atomes, on peut construire une autre chimie dans laquelle les électrons, agissant sur la structure moléculaire par leur nombre ou leur disposition, seraient les éléments principaux des réactions.

Néanmoins, la conception des rapports des électrons avec la structure de l'atome et de la molécule, qui me semble la plus satisfaisante, diffère sensiblement des idées de Ramsay. Les électrons qui correspondent aux valences ne sont pas des électrons intra-atomiques, mais plutôt ce que nous avons appelé des électrons interatomiques. Nous avons vu plus haut comment l'on peut s'imaginer la structure d'un atome, agrégat de matière dont l'unité semble être l'atome d'hydrogène, cimenté pour ainsi dire par les électrons, et comment ces électrons unissent les atomes pour former des molécules (chap. iv et v).

D'après cette théorie, l'atome d'hydrogène ne serait pas, comme dans la théorie de Ramsay, l'union de H avec un électron, soit HE; ce serait l'ion H; la molécule d'hydrogène serait donc formée de deux atomes d'hydrogène, unis par un électron, soit HEH, ou plus simplement H-H.

On voit ainsi que chaque liaison, existant dans une molécule, correspond à un électron interatomique ou en état de semi-liberté et que l'introduction d'un électron dans un système moléculaire ou sa soustraction n'est pas chose indifférente et détermine la recherche d'un nouvel état d'équilibre. Ce sont ces bouleversements moléculaires, liés à des changements dans le nombre ou la répartition des électrons interatomiques, qui seraient la cause des réactions chimiques; aussi l'on conçoit facilement qu'un corps, agissant comme source d'émission ou d'absorption d'électrons, puisse agir sur la réaction sans que ses atomes eux-mêmes y prennent part.

Si cette théorie est vraie, la notion des catalyseurs s'élargit immédiatement. Le corps catalyseur apparaît comme agissant d'une manière purement énergétique; les autres formes d'énergie, susceptibles de provoquer des déplacements ou des changements dans le nombre des électrons intermoléculaires, peuvent être considérés comme des catalyseurs. Nous devons donc obtenir des effets analogues sous l'influence des diverses formes d'énergie capables, comme nous l'avons vu plus haut (chap. XII et XIII), de mettre en liberté complète les électrons, existant à l'état de liberté relative dans les corps.

Avant d'étudier les applications directes de cette hypothèse aux phénomènes catalytiques proprement dits, nous allons examiner si elle est d'accord avec les influences connues de l'électricité, de la chaleur, de la lumière et des actions mécaniques sur les actions chimiques.

Si cette hypothèse donne de ces actions une explication satisfaisante et si elle rend compte en même temps du mécanisme intime de la catalyse, il semble bien probable qu'une théorie, permettant une aussi vaste synthèse, contient au moins une grande part de vérité.

BIBLIOGRAPHIE

- BERZELIUS. *Jahresbericht ueber d. physichen Wissenschaft*, 1836, t. 15 et suiv. — *Rapport annuel sur les progrès de la chimie à partir de 1840*, traduct. française.
- OSTWALD. *Dekanats programma*, Leipzig, 1897-1898. — *Réunion des nationalistes de Hambourg*, 1901. — *Lehrb. d. Allg. chem.* — *L'évolution d'une science : la chimie*, Paris Flammarion, 1909. — *Ueber die Katalyse*, Leipzig, 1911.
- G. VOKER. *Die Katalyse, die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, 1910.
- KIRCHÖFF cité in *Schweiggers Beiträge*, 1812, t. 4, p. 111.
- THÉNARD. *Traité de chimie*, 1816. — *Ann. de physique*, 1814, t. 46, p. 267.
- DOBEREINER. *Schweiggers Beiträge*, 1813, t. 8, p. 219; 1814, t. 12, p. 222, etc. — *Schweiggers Jahrbuch*, 1823, 1824 et suiv.
- SCHWEIGGER. *Schweiggers Beiträge*, 1814, t. 10, p. 310.
- MITSCHERLICH. *Ann. Chem.*, 1841, t. 40, p. 207; 1842, t. 44, p. 186. — *Ann. d. Physik.*, 1841, t. 51, p. 108.

- LIEBIG. *Ann. chem.*, 1839, t. 30, p. 129 et années suiv.
- PASTEUR. *Ann. chim. et phys.*, 1860, série III, t. 58, p. 323.
- BERTHELOT. *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris, Mallet-Chevalier, 1860, t. II. Livre IV, chap. II.
- TRAUBE. *Journ. de chim. phys.*, 1905, t. 3, p. 602. — *Ber. d. deut. Chem. Ges.*, 1882, t. 15 et 1883, t. 16, p. 2434.
- SOLVAY. *Revue générale des sciences*, 1908, t. 19, p. 474.
- L. MEYER. *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 1884, t. 19, p. 1099.
- DIXON. *Journ. chem. soc.*, London, 1886, t. 89, p. 384.
- BAKER. *Journ. chem. soc.*, London, 1894, t. 65, p. 611.
- PLAYFAIR. *Jahresbericht d. Chem.*, 1847, p. 325.
- BUNSEN. *Gasometrische Methoden*, 1857, p. 267.
- WEGSCHEIDER. *Wien. Anz. d. Akad. d. Wissens.*, 1900, t. 37, p. 158.
- HÜFNER. *Journ. of prakt. Chem.*, 1874, t. 10, p. 148.
- RASCHIG. *Zeitschrift f. angew. Chem.*, 1906, t. 19, p. 1748.
- ARRHÉNÍUS. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1889, t. 4, p. 226.
- LOBBY DE BRUYN et ALBERDA von ECKENSTEIN. *Rec. trav. chim.*, Pays-Bas, 1895, t. 14, p. 156, 203; 1897, t. 16, p. 262.
- SCHÖNBEIN. *Jahresbericht d. Chem.*, 1853, p. 267; 1857, p. 62.
- BREDIG. *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1906, t. 19, p. 1935.
- LUTHER. *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1905, t. 19, p. 2049, 2083.
- VANT'HOFF. *Studien über chemische Dynamik*, Amsterdam, 1884.
- ROUPE et NORDEN. *Ann. chim. et Phys.*, 1800, t. 34.
- DE SAUSSURE. *Journal de Gilbert*, 1814, t. 43, p. 113.
- PAAL et GÉRUM. *Ber. d. Chem. Ges.*, 1908, t. 41, p. 2273.
- BODENSTEIN. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1907, t. 60, p. 1. — *Zeitsch. f. Elektrochem*, 1903, t. 9, p. 696.
- LÖW. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1875, t. 11, p. 372.
- SOHNKE. V. THOMA. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1889, t. 3, p. 100.
- GLADSTONE et TRIBE. *Journ. chem. Soc.*, 1879, t. 35, p. 8.
- COOKE. *Chem. news.*, 1888, t. 58, p. 103.
- GRAHAM. *Ann. der Physik.*, 1869, t. 136, p. 317.
- RAMSAY. *Phil. Mag.*, 1894, t. 38, d. 206.
- WINKELMANN. *Ann. d. Physik.*, 1901, t. 6, p. 104; 1902, t. 8, p. 388; 1905, t. 16, p. 773; 1906, t. 19, p. 1045.
- CLAUSIUS. *Ann. d. Physik.*, 1858, t. 103, p. 644. — *Pogg. Ann.*, 1858, t. 103, p. 644.
- HOPPE SEYLER. *Ber. d. Chem. Ges.*, 1879, t. 12, p. 1851; 1883, t. 16, p. 117, 1917. — *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1878, 1879, 1886.
- BAUMANN. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1881, t. 5, p. 244.
- LIEBERMANN. *Arch. f. d. gesamte Physiol.*, 1904, t. 104, p. 119.
- LIEBERMANN et von GENERSICH. *Arch. f. d. gesamte Physiol.*, 1904, t. 104, p. 155.
- EVANS. *Phil. Mag.*, 1894, t. 38, p. 505. — *Zeits. f. physik. Chem.*, 1895, t. 16, p. 321.
- JORISSEN. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1897, t. 22, p. 34-54 et 23, p. 667.
- BREDIG. *Ergebnisse der Physiologie*, 1902, t. 1, p. 134-212.
- BREDIG et FORTNER. *Ber. d. chem. ges.*, 1904, t. 37, p. 798.
- EULER. *Ber. d. chem. ges.*, 1901, t. 34, p. 198. — *Archiv. f. Chem.*, 1905, p. 527.
- KULLGREEN. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1901, t. 37, p. 613.
- LOWENTHAL et LENSSEN. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1862, t. 85, p. 321 et 401.
- SPOHR. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1888, t. 2, p. 194.
- TREY. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1886, t. 34, p. 353.
- SZYSKOWSKI. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1907, t. 58, p. 420; 1908, p. 63, p. 421.
- STIEGLITZ. *Amer. Chem. Journ.*, 1908, t. 39, p. 29.
- ACREE. *Amer. Chem. Journ.*, 1900, t. 39, p. 513.
- ACREE et JOHNSON. *Amer. Chem. Journ.*, 1907, t. 37, p. 410.
- UPSON. *Amer. Chem. Journ.*, 1904, p. 458.
- MATIGNON. *Notice sur les travaux scientifiques*, Paris, 1907, p. 21.
- CLÉMENT et DÉSORMES. *Ann. chim. et physiq.*, 1806, t. 59, p. 329.
- WILLIAMSON. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1852, t. 55, p. 257.
- KUHLMANN. *C. R. Ac. sciences*, 1839, t. 9, p. 496, 571.
- DE LA RIVE. *C. R. Ac. sciences*, 1838, t. 7, p. 1061.
- SABATIER et SANDERENS. SABATIER et MAILHE. *Nombreuses communications à l'Acad. des sciences depuis 1899.*

- ENGLER et WEISSBERG. *Kritische studien über die Vorgänge der Autoxydation*. Braunschweig, 1904.
- WOHLER. *Zeitschrift f. Elektrochem.*, 1903, t. 9, p. 644; 1906, t. 12, p. 774.
- WOHLER, FOSS et PLUDEMANN. *Ber. d. deuts. Chem. gesells.*, 1906, t. 39, p. 3538.
- BRODIE. *Philos. Trans.*, 1850, p. 759.
- BACH. *C. R. Acad. sciences*, 1897, t. 124, p. 951.
- MANCHOT. *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, 1901, p. 27, p. 420.
- JULIUS MEYER. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1905, t. 72, p. 278.
- DUHEM. *Thermodynamique et chimie*, Paris, Hermann, 1902, chap. XVIII.
- PELABON. *Soc. des sciences physiq. et nat. de Bordeaux*, 1898, série V, t. 3, p. 337 et Thèse.
- JOUNIAUX. *C. R. Acad. sciences*, 1899, t. 129, p. 883 et thèse Lille, 1901.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Leçons sur la dissociation. Leç. de la société chimique*, t. 4, p. 316.
- BUCHNER. *Ber. d. d. Chem. Gesell.*, 1897, t. 30, pp. 117, 1110, 2668.
- MENDELEJEFF. *Ber. d. d. Chem. Ges.*, 1886, t. 19, p. 456.
- RITSERT. *Chem. Zentrallbl.*, 1891, t. 1, p. 692.
- NOEGELI. *Theorie der Gärung*, München, 1879.
- BARENDRECHT. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1904, t. 49, p. 456; 1906, t. 54, p. 367.
- ROSENTHAL. *Sitzungsbericht. d. preuss. Akad. d. Wissen., Berlin*, 1908, p. 20.
- SKRAUP. *Monats. f. Chem.*, 1890, t. 11, p. 323; 1891, t. 12, p. 107.
- BJERNKES. *Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte*, Leipzig, 1900.
- LODGE. *On Electrons. Journ. Electric. Engineers*, t. 34, p. 45.
- VICTOR HENRI. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1905, t. 51, p. 19.
- RAMSAY. *La chimie moderne*, Paris, Gauthier-Villars, 1909.

CHAPITRE XX

ACTION CATALYTIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ

313. *Électricité et action chimique.* — Les rapports de l'énergie électrique et de l'énergie chimique, l'une et l'autre formes supérieures de l'énergie, sont trop évidents et trop universellement connus pour que nous nous étendions longuement sur cette question. L'équivalence de qualité de ces deux formes d'énergie a été bien mise en évidence par de nombreux auteurs, mais spécialement par le regretté Bernard Brunhes dans les quelques pages qu'il consacre à l'énergie chimique libre dans son remarquable ouvrage sur *la dégradation de l'énergie* (p. 54 et suiv.).

Nous nous contenterons d'étudier ici, d'une manière aussi succincte que possible, les effets chimiques de l'électricité, soit que celle-ci se présente sous forme de courant, traversant le système réagissant, soit que l'on soumette ce dernier à l'action de l'étincelle électrique, de l'effluve, des rayons cathodiques ou, enfin, d'oscillations hertziennes.

314. *Courant électrique. Sens du courant.* — D'après les idées modernes, le courant apparaît comme lié au déplacement d'électrons dans le conducteur. Ce déplacement a lieu dans un sens tel, qu'il se dirige du pôle négatif au pôle positif avec une vitesse variable qu'il ne faut pas confondre avec celle de l'onde électrique. Cette dernière, en effet, représente, non la vitesse des électrons, comme on aurait tendance à le croire, mais celle de la propagation électromagnétique le long du fil (V. chap. xvii).

Si le conducteur présente une solution de continuité, la différence de potentiel aux bornes restant la même, les électrons ont une tendance naturelle à s'écouler par l'extrémité négative, c'est-à-dire celle qui se trouve au potentiel le plus élevé. Le phénomène inverse se produit, au contraire, au pôle positif et les électrons ambiants,

s'il s'en trouve dans le rayon d'action de l'anode, sont attirés par elle et, pour ainsi dire, aspirés par le conducteur. En un mot, en employant, comme on le fait souvent en électricité, une comparaison tirée de l'hydraulique, on peut comparer une pile ou tout autre appareil, susceptible de produire un courant continu et présentant une interruption du conducteur, à une pompe aspirante et foulante, dans laquelle l'anode correspondrait à l'extrémité du tuyau d'aspiration et la cathode à celle du tuyau de refoulement. Il est certain que les mots de pôle négatif et pôle positif ne correspondent nullement à la conception que l'on doit se faire de leurs rôles respectifs.

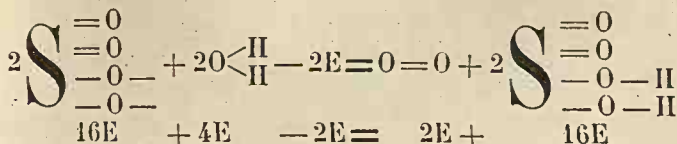
315. *L'électrolyse.* — Si cette solution de continuité d'un conducteur, relié par ailleurs à deux bornes présentant une différence de potentiel, plonge dans un milieu offrant, d'une part, une possibilité d'écoulement pour les électrons au pôle négatif, d'autre part, une source d'électrons au pôle positif, la pompe pourra fonctionner et le courant se rétablir. Le milieu sera donc conducteur, sans que ce mot préjuge quoi que ce soit sur la nature du transport de l'électricité d'un pôle à l'autre. De même qu'il n'est nullement besoin, pour le fonctionnement de la pompe, que ce soit l'eau provenant du refoulement qui serve à alimenter l'aspiration, il importe peu, pour le rétablissement du courant que les électrons, aspirés par l'électrode positive, soient ceux qui se sont échappés de l'électrode négative.

1° Prenons le cas classique le plus simple, l'électrolyse de l'eau, bien que la très faible dissociation de H_2O à l'état de pureté en rende la réalisation un peu hypothétique. On a les réactions suivantes : en désignant par E l'électron négatif libre, considéré comme un élément chimique et devenant un électron-liaison, figuré par un trait dans la constitution moléculaire.

Au pôle négatif, $2H^+ + E = H - H$, c'est-à-dire une molécule d'hydrogène qui se dégage :

Au pôle positif, $4(-O - H) - 2E = O = O + 2O \begin{smallmatrix} H \\ | \\ H \end{smallmatrix}$, c'est-à-dire une molécule d'oxygène se dégageant pour deux électrons absorbés. Le volume de l'hydrogène dégagé est donc, pour la même quantité d'électrons, le double du volume de l'oxygène.

2° Le cas le plus fréquent est celui de l'électrolyse des acides. S'il s'agit d'acides oxygénés, l'acide sulfurique par exemple, ce dernier s'ionise en $2H^+$ et $\overline{SO_4}^-$. On a au pôle négatif le même dégagement d'hydrogène que pour l'eau et au pôle positif, la réaction suivante :



On voit qu'au pôle positif, en même temps qu'un électron disparaît par molécule, l'acide sulfurique se reconstitue et il se dégage de l'oxygène à raison d'une demi-molécule par électron, comme dans le cas de l'électrolyse de l'eau avec laquelle cette réaction est souvent confondue.

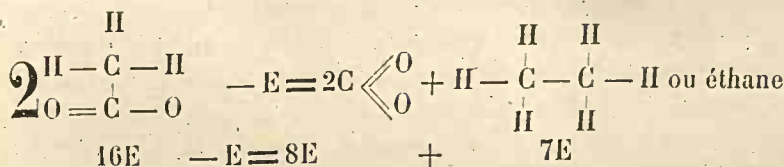
Dans l'électrolyse d'un acide halogéné, l'acide chlorhydrique par exemple, la réaction est encore plus simple. La molécule Cl—H se sépare en ions $\overset{+}{\text{H}}$ et en ions $\overset{-}{\text{Cl}}$. Au pôle négatif, on a, comme dans les cas précédents, $2\overset{+}{\text{H}} + E = \text{H} - \text{H}$ et au pôle positif $2\overset{-}{\text{Cl}} - E = \text{Cl} - \text{Cl}$, c'est-à-dire une molécule de chlore qui se dégage.

Les résultats de l'électrolyse de certains acides organiques, qui donnent lieu à des réactions anodiques assez complexes, ne peuvent se comprendre que si l'on admet l'hypothèse des électrons interatomiques. Par exemple, on sait que l'acide oxalique donne naissance par l'électrolyse, à un dégagement d'acide carbonique au pôle positif; de même, l'électrolyse de l'acide acétique dégage à l'anode un mélange d'éthane et d'acide carbonique. La raison de ces réactions ressort clairement des formules suivantes.

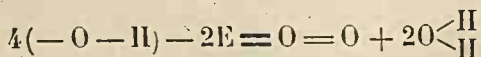
L'acide oxalique possédant deux radicaux acides, s'ionise en deux ions $\overset{+}{\text{H}}$ qui s'unissent à la cathode pour donner une molécule d'hydrogène et un ion $\overset{-}{\text{C}^2\text{O}^3}$ qu'on peut représenter de la manière

suivante $\begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{O} - \\ \text{O} = \text{C} - \text{O} - \end{array}$ et qui contient neuf électrons liaisons. La soustraction de l'électron qui unit les deux atomes de carbone amène la séparation des deux groupes de la molécule et l'on a $\text{CO}^{\cdot} - E = 2\text{CO}^2$, c'est-à-dire deux molécules d'acide carbonique, $9E - E = 8E$, par électron enlevé.

Pour l'acide acétique, qui est monobasique, on a un ion $\overset{+}{\text{H}}$ et un ion $\overset{-}{\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3}$, contenant huit électrons liaisons. L'électrolyse donne la réaction suivante :



3° L'électrolyse des bases se fait de la même manière. Les ions positifs vont au pôle négatif s'unir à un ou plusieurs électrons pour former le métal à l'état moléculaire et l'oxygène se dégage au pôle positif suivant la formule



que nous avons indiquée à propos de l'électrolyse de l'eau.

4° Dans l'électrolyse des sels neutres, l'ion métallique se comporte comme l'ion II^+ et le radical positif comme le radical positif des acides. Il y a lieu de tenir compte, en outre, des réactions secondaires qui se produisent au voisinage des électrodes, soit entre les ions et la matière des électrodes, soit entre les molécules nouvelles et le solvant.

Prenons par exemple l'électrolyse du chlorure de sodium. Les ions chlore se porteront à l'électrode positive et si cette dernière est formée d'un métal susceptible d'être attaqué par le chlore, il se formera un chlorure au pôle positif. Au pôle négatif, l'eau étant décomposée par le sodium à l'état moléculaire, il se forme de la soude avec dégagement d'hydrogène; c'est pourquoi on aura finalement, au lieu d'un dépôt de sodium au pôle négatif et un dégagement de chlore au pôle positif, un dégagement d'hydrogène avec formation de soude au pôle négatif, et un chlorure plus ou moins soluble au pôle positif.

On peut, par un jeu de formules analogues aux précédentes, donner une explication concrète de toutes les réactions chimiques, se produisant sous l'influence du courant. Si l'on rapproché ces résultats des expériences de Küster dans lesquelles les réactions se passant aux deux pôles sont isolées par l'interposition d'un liquide indifférent, il semble bien que, de ce chef, l'hypothèse de l'action directe des électrons reçoive une éclatante confirmation.

316. *L'étincelle électrique.* — Les premières études des phénomènes chimiques, qui se produisent sous l'influence de l'étincelle électrique, remontent au XVIII^e siècle et semblent dues à Beccaria, Priestley, Cavendish. Volta inventa peu après l'eudiomètre, que Lavoisier employa pour la synthèse de l'eau. Puis les recherches sur les effets de l'étincelle furent un peu rejetées au second plan, par suite de l'importance que prit en électrochimie l'étude des courants galvaniques. Néanmoins, ce fut par ce procédé que Schönbein découvrit l'ozone. Parmi les nombreux travaux sur l'action chimique de l'étincelle, nous citerons ceux de Perrot, E. Becquerel, Ber-

thelot, puis ceux plus récents de Hoffmann, Chapmann et Lidbury, Muhlmann et Hofer, Schönherr, von Lepel, Brode, Jelleneck, Birkeland, Mosciaki, Bruner et Durand, Briand, Rasch, Donath et Frenzel, Holt et Hopkinson, etc.

L'action de l'étincelle est plus complexe que celle du courant. Dans la décharge disruptive en effet, les électrons, se ruant avec une vitesse considérable d'un pôle à l'autre, ne semblent pas susceptibles de se combiner aussi facilement avec les ions ou les molécules présentes. Les effets de l'étincelle paraissent tenir, d'une part, à l'élévation considérable de température qu'elle provoque, d'autre part et surtout, à l'ionisation du milieu gazeux sous l'influence du choc des électrons. Grâce à leur force vive, due à leur grande vitesse, ceux-ci, malgré leur faible masse, brisent les agrégats moléculaires qui se trouvent sur leur passage. Les débris moléculaires se recombinaient ensuite, au hasard des rencontres, et donnent naissance, soit aux molécules primitives, soit à des molécules différentes, suivant leurs conditions de stabilité dans les conditions de l'expérience.

C'est ainsi que la molécule d'eau HEOEH est susceptible en se brisant de donner naissance aux éléments suivants : H, HE, O, EOEH, EOE, OE, E libre. Les corps les plus probables sont EOEH, et H qui, en se recombinaient, donnent de l'eau; mais les rencontres peuvent se produire entre des électrons libres et des atomes H, ou entre des atomes HE et H, pouvant donner de l'hydrogène moléculaire, ou entre des atomes OEE, OE, O, produisant par leurs recombinaisons des molécules d'oxygène. Ces débris moléculaires se produisent au voisinage immédiat de l'étincelle, mais sont susceptibles de diffuser d'une manière différente. Les éléments les plus légers, tels que E, H, HE s'éloignent du centre de production plus rapidement que les éléments plus lourds, parmi lesquels se trouve l'oxygène. Les chances de rencontre sont donc augmentées par l'accumulation, en des points distincts, des éléments de même nature atomique, ce qui rend possible la reconstitution des molécules gazeuses $H-H$ et $O=O$. La différence dans la rapidité de diffusion entre les deux gaz produits et son importance dans la séparation de l'oxygène et de l'hydrogène ont été bien mises en évidence dans les expériences de Chapman et Lidbury, et de Holt et Hopkinson.

D'après Kernbaum, il est impossible d'observer la formation d'eau oxygénée sous l'influence de l'étincelle, à cause de l'élévation de la température; H^2O^2 est, en effet, instable au-dessus de 60° .

Nous voyons ici apparaître le rôle chimique de l'électron, que nous allons retrouver encore plus net dans l'action de l'effluve, des rayons

cathodiques et des rayons du radium. Nous n'insisterons pas davantage sur l'action de l'étincelle; car nous allons retrouver les mêmes effets plus accusés, principalement en ce qui concerne la formation d'ozone et d'ammoniaque, en étudiant l'influence de l'effluve.

317. *Effluve électrique.* — On appelle effluve, décharge obscure ou silencieuse (*dunkle, stille Entladung*), le passage, sans bruit, sans lumière, ni chaleur apparente, de l'électricité à travers un milieu gazeux. Par suite de l'antagonisme qui existe entre l'action chimique des électrons et celle de la chaleur, on peut prévoir que ces phénomènes seront beaucoup plus facilement observables sous l'influence de l'effluve, que sous l'action de l'étincelle.

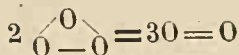
Thénard d'abord, puis Berthelot attirèrent les premiers l'attention sur l'intensité des réactions chimiques, dues à l'effluve. L'un signala la dissociation de l'acide carbonique; l'autre, dès 1876, observait l'action de l'effluve sur la formation de l'ammoniaque, sur la dissociation de certains oxydes de l'azote, des hydrogènes sulfuré, sélénié, phosphoré, de l'acide sulfureux, du formène, sur la polymérisation du cyanogène, etc.

Peu de temps après, il insista sur le bon rendement de l'effluve en ozone et fut suivi dans cette voie par Bichat et Guntz, Thomson et Threlfall, Cermak, Chassy, Ewell, Pohl, Warburg et ses élèves, Kernbaum.

Ozone. — La production de l'ozone par l'effluve a pris une importance toute spéciale dans ces derniers temps, depuis que cette réaction a été employée pour la stérilisation des liquides, et spécialement des eaux potables. A propos de l'oxygène, nous aurons à revenir sur la constitution de l'ozone, dont la formule semble être O^3 . Si l'on admet avec certains auteurs $O^3 = O = O = O$, on voit que la production d'ozone nécessite l'apport de nouveaux électrons, c'est-à-dire que $3O = O + 2E = 2O = O = O$. On conçoit donc la formation de cet oxygène allotropique sous l'influence de l'effluve ou de l'aigrette négative; mais on ne comprend pas aussi bien l'action de l'aigrette positive qui pourtant, d'après les recherches de Warburg, donne également naissance à de l'ozone. La quantité produite est, il est vrai, beaucoup moindre pour l'aigrette positive que pour l'aigrette négative. Dans ce cas, il se produit, au contraire, une absorption d'électrons au niveau de la pointe et une projection violente des particules devenues positives.

Il y a alors ionisation du gaz et formation de particules OE. Si ces particules entrent en collision avec des molécules $O = O$, on pourra obtenir des molécules triatomiques nouvelles $\begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ O - O \end{array}$.

Il se pourrait que ce soit là la forme la plus stable de l'ozone et que $O=O=O$ prenne cette constitution avec perte d'un électron. On comprendrait ainsi que le choc de deux molécules d'ozone puisse donner lieu à la forme plus stable encore $O=O$ de la manière suivante :



Warburg a bien étudié, au point de vue expérimental, les constantes de ces phénomènes d'ozonisation et de désozonisation, et a vu que, pour l'aigrette positive, la désozonisation est identique à celle de l'aigrette négative, mais que l'aptitude ozonisante est trois fois moindre.

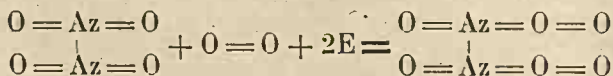
Composés du carbone. — L'influence de l'effluve sur les composés du carbone a été étudiée par Thénard, Brodie, Nernst et Wartemberg, Noda, Holt, qui ont observé la dissociation de l'acide carbonique en oxyde de carbone et en eau. Nous ne reviendrons pas sur ce processus dont nous avons déjà parlé à propos de l'étincelle. Les recherches de Losanitsch, seul ou avec Iowitschitsch, de de Hemp-tinne, ont montré que l'effluve exerce une influence considérable sur les composés de la chimie organique et produit des dissociations ou des polymérisations avec une grande facilité.

Composés de l'azote. — Nous serons bref sur les effets de l'effluve, ne s'accompagnant pas d'augmentation du nombre des électrons-liasons, tels que la dissociation de l'eau (Dehérain et Maquenne), la formation de l'ammoniaque (Thénard, Berthelot, Davies, Falkenberg, Pöhl), etc.

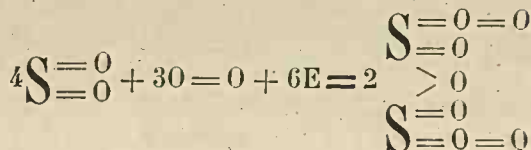
L'oxydation de l'azote sous l'influence de l'effluve prend également une importance de plus en plus grande en raison de la fabrication industrielle de l'acide azotique et des nitrates (procédés Lefèvre, Guye et Naville, Bradeley et Lovejoy, Birkeland et Eyde). Elle a été étudiée au point de vue théorique par Hautefeuille et Chappuis, lord Rayleigh, Shenstone et Evans, Shenstone et Priest, Warburg et Leithauser, Nernst, Nernst et Wartemberg. Il semble bien que la formation progressive de ces oxydes ne peut se produire que par une augmentation des électrons-liasons et, en tout cas, est toujours basée sur la pentavalence de l'azote.

La production du plus élevé de la série, l'anhydride perazotique Az^2O^6 , obtenu par Berthelot, Hautefeuille et Chappuis, sous l'influence de l'effluve, nécessite certainement pour sa production la fixation de nouveaux électrons-liasons; car sa constitution ne peut s'expliquer que par une pentavalence de l'azote et une tétravalence de

l'oxygène. Il se produit en partant du peroxyde d'azote Az^2O' et l'on peut expliquer la réaction de la manière suivante :



Composés du soufre. — C'est par un processus analogue que l'on peut concevoir la formation de l'anhydride persulfurique, découvert par Berthelot en soumettant à l'effluve un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène. La formule de l'anhydride persulfurique exige ou l'octovalence peu probable du soufre ou son hexavalence unie à la tétravalence de l'oxygène. La réaction s'explique bien de la manière suivante :

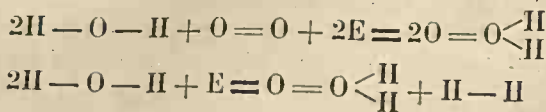


On pourrait facilement multiplier ces exemples, qui montrent bien l'influence de l'électricité et plus spécialement des électrons libres sur la valence des atomes, effet qu'il est difficile d'expliquer autrement que par la théorie des électrons interatomiques.

Eau oxygénée. — Cette tétravalence de l'oxygène acquise sous l'influence des électrons libres explique facilement la production de l'eau oxygénée, observée par Fischer et O. Ringe, Besson, sous l'action de l'effluve, par Kernbaum sous l'influence de l'aigrette négative.

Que l'on adopte la formule de constitution de Brühl $\begin{array}{c} O - H \\ || \\ O - H \end{array}$ basée

sur la spectroscopie ou celle de Ramsay $O = O < \begin{array}{c} H \\ H \end{array}$ fondée sur l'analogie de constitution entre le peroxyde d'hydrogène et le peroxyde de baryum, on est toujours obligé d'admettre une tétravalence de l'oxygène et une augmentation du nombre des électrons suivant l'une des formules suivantes, selon que la production de l'eau oxygénée est le résultat de l'oxydation de l'eau ou provient de sa décomposition anormale.



Nous pensons donc que l'étude intime de l'influence de l'effluve et de l'aigrette constitue un argument précieux à l'appui de l'existence des électrons interatomiques ainsi que du rôle de leur nombre et de leurs déplacements dans les actions chimiques.

L'action de l'effluve a été néanmoins interprétée de manière différente.

De même que l'on a voulu expliquer l'action de l'étincelle par la chaleur produite, de même on a préféré attribuer l'action chimique de l'effluve à un phénomène secondaire plutôt qu'à une action directe de l'électricité. Dans les travaux précités, Warburg et ses élèves semblent conclure à une décomposition chimique, liée à l'influence de la lumière ultraviolette qui accompagne l'aigrette. Ces auteurs insistent sur ce que l'action chimique la plus intense se produit dans la partie la plus lumineuse du tube à décharge et varie avec la luminosité de l'effluve. Néanmoins, on peut objecter que l'action est beaucoup plus puissante, lorsque l'effluve passe directement à travers les gaz que lorsque le rayonnement ultraviolet a été isolé à l'aide d'un écran de quartz.

Avec Kernbaum, nous trouvons beaucoup plus satisfaisante l'explication, d'après laquelle l'effet chimique et l'effet lumineux devraient être rapportés à une même cause, c'est-à-dire à l'action directe des électrons sortant de la pointe.

318. *Action chimique des rayons cathodiques.* — A l'appui de cette manière de voir, on peut invoquer l'analogie avec les effets chimiques des rayons β du radium dont nous aurons à étudier plus loin l'influence ainsi que des rayons cathodiques dont nous allons nous occuper maintenant.

Malgré les difficultés que l'on peut éprouver à étudier l'action chimique des rayons cathodiques qui, comme nous l'avons vu, exigent, pour se manifester, un vide extrêmement avancé, on a réussi, soit en les faisant agir sur des substances solides, soit en se servant des rayons cathodiques issus hors de l'ampoule et connus sous le nom de rayons Lénard, à mettre en évidence l'influence chimique considérable qu'ils sont susceptibles d'exercer.

Goldstein, puis Wiedemann et Schmidt ont étudié les changements de coloration éprouvés par les sels alcalins, exposés au flux cathodique. Sous cette influence, le chlorure de sodium se colore en brun foncé, le bromure de potassium en bleu. Cette coloration persiste dans l'obscurité et disparaît sous l'influence de la lumière ou de la chaleur.

Elle est due, d'après Wiedemann et Schmidt, à une dissociation

du sel avec mise en liberté du halogène et du métal, et parfois à la formation d'un sous-sel.

D'après Elster et Geitel, la coloration est due à la présence de traces de métal libre en solution solide colloïdale dans le sel non décomposé. A l'appui de cette opinion, ces auteurs ont montré que les sels ainsi colorés présentent au plus haut degré la propriété photoélectrique. Cette propriété, que l'on peut étendre à certaines fluorines et à certains verres, est intéressante à rapprocher de la récupération, sous l'influence des rayons cathodiques, du pouvoir de phosphorescence, perdu par certains corps sous l'action de la chaleur (§ 227).

Ces effets chimiques sont nettement des phénomènes de réduction. Villard a réussi à mettre en évidence les propriétés réductrices des rayons cathodiques en les faisant agir sur des silicates. Sous leur influence, le cristal (silicate de plomb) noircit rapidement par suite de la mise en liberté du métal. Le phénomène est encore plus manifeste si l'on se sert du silicate cuivrique qui est vert clair. Après exposition aux rayons cathodiques, la couleur vire au rouge, ce qui indique la formation d'un silicate cuivreux.

Les rayons cathodiques peuvent également provoquer une modification allotropique des corps simples. D'après Schrœtter, le phosphore jaune est transformé rapidement en phosphore rouge. Il est probable que cette chimie spéciale des solides, laquelle présente, au point de vue de l'étude des gemmes, une importance particulière, est loin d'avoir dit son dernier mot.

Pendant le bref parcours que permet aux rayons Lénard leur rapide absorption par la matière, on a pu mettre en évidence l'intensité de leurs propriétés chimiques. Lénard avait constaté la production abondante d'ozone. Bose a étudié, entr'autres réactions, la décomposition de la vapeur d'eau sous l'influence des rayons cathodiques : il a constaté une forte surproduction d'hydrogène, puis le dégagement d'oxygène par les parois du tube dans lequel s'était produite la réaction. Kernbaum interprète ce résultat comme provenant de la décomposition anormale de l'eau sous la forme $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$, qu'il a observée sous l'influence de l'aigrette et des métaux.

Cette action chimique directe des rayons cathodiques, c'est-à-dire d'électrons animés d'une certaine vitesse, vient apporter un appui décisif à l'hypothèse, suivant laquelle les effets chimiques de l'effluve et peut-être partiellement de l'étincelle, sont dus également à l'action directe des électrons.

319. *Action des oscillations du champ électrique.* — Cette explication ne saurait être toutefois généralisée à toutes les actions électriques, susceptibles d'exercer une action sur les corps chimiques qui y sont exposés. A ce point de vue, un phénomène du plus haut intérêt et qui ne semble pas avoir eu le retentissement qu'il mériterait s'il était vérifié, a été observé par J. Rosenthal en 1908. Cet auteur a constaté, en effet, que si l'on place une substance modifiable (matière amylacée, albuminoïde, sucre, etc.), à l'intérieur d'un solénoïde, dans lequel on fait passer un courant alternatif ou interrompu, de manière à produire un champ oscillant, on observe des modifications chimiques très nettes du corps en expérience. Voici comment l'auteur rapporte ses résultats : « Aussi longtemps que le courant restait constant en intensité ou en direction, on ne pouvait observer, comme on devait s'y attendre, aucune modification des substances introduites. Mais lorsque le courant était oscillant, il se produisait des décompositions analogues à celles qui sont le résultat de l'action des enzymes. »

Quant aux conditions pour l'obtention d'un résultat positif, il faut, en tout cas, un nombre déterminé d'interruptions ou de changements de direction par seconde. Si cette condition n'est pas réalisée, l'effet cherché ne se produit pas. Comme résultat de l'absorption d'énergie, on ne constate qu'un échauffement. Mais si l'on a trouvé la fréquence efficace, l'échauffement devient alors, pour la même intensité du courant employé, d'une faiblesse surprenante sans que l'on puisse l'éviter complètement. Par son dispositif, Rosenthal semble bien s'être mis à l'abri de l'objection, d'après laquelle les effets observés seraient dus à l'action de la température ou à une action électrolytique secondaire du courant.

En se servant d'un courant de 5 à 10 ampères, Rosenthal a pu, avec des oscillations de 450 à 480 par seconde, décomposer l'empois d'amidon et le transformer en dextrine, et même en sucre réducteur. Il a obtenu également la peptonisation de matières albuminoïdes, sous l'influence d'oscillations de 320 à 360 à la seconde. Les autres substances expérimentées (saccharose, glucosides) ont également donné des résultats, mais grâce à des oscillations de fréquence plus considérable.

Il est regrettable qu'une observation aussi importante soit restée isolée et que les résultats de J. Rosenthal n'aient pas été corroborés par d'autres expérimentateurs. Cette sorte de dislocation de la molécule sous l'influence d'une fréquence déterminée et, pour ainsi dire, spécifique des oscillations électriques, semble en effet du plus haut intérêt pour la conception de la nature intime des phénomènes

catalytiques et principalement enzymotiques. Cette expérience se relie naturellement aux effets thérapeutiques, obtenus à l'aide de la d'Arsonvalisation, ainsi qu'à l'accroissement de vitalité, observée chez les végétaux soumis à l'influence de l'électricité, ou chez les levures enfermées dans un solénoïde (Gaule).

320. *Action des rayons X.* — Des recherches de Rosenthal, on peut rapprocher les résultats obtenus par Colwells et Russ. Ces auteurs, exposant aux rayons X une solution d'amidon, ont constaté après une irradiation de quelques heures, une modification très nette dans la viscosité et la transparence de la solution, en même temps qu'ils déterminaient la formation d'une certaine quantité de dextrine, pouvant aller jusqu'à 5 p. 100 de la quantité d'amidon totale.

321. *Action du champ magnétique.* — De Hemptinne a cherché à mettre en évidence une action du champ magnétique sur les réactions chimiques; mais il n'a pas obtenu de résultats bien nets. Il a observé seulement que, dans les réactions se produisant sous l'influence d'une décharge électrique, l'existence d'un champ magnétique diminue la vitesse de réaction par suite de l'affaiblissement de l'énergie électrique. Squire, expérimentant sur le fer, a observé deux effets opposés du champ magnétique; d'abord une protection contre les agents chimiques, puis, au contraire, une accélération par suite d'un courant, lié à la concentration des produits de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- BERNARD BRUNHES. La dégradation de l'énergie, *Bibl. Philos. scientifique*, Flammarion, 1908.
- KÜSTER. *Electrotechn. Zeitschrift*, 1897, p. 107.
- BECCARIA, cité par Priestley.
- PRIESTLEY. *Histoire de l'électricité*, 770.
- CAVENDISH.
- VOLTA.
- LAVOISIER.
- SCHÖNBEIN. *Journ. of prakt. Chem.*, 1850, t. 51, p. 267.
- PERROT. *Ann. chim. et physique*, 1861, p. 161. — *C. R. Acad. sciences*, 1858, t. 46, p. 180 et 47, p. 351.
- E. BECQUEREL.
- HENRI BECQUEREL. *Rapport du Jury International de l'Exposition universelle de 1900*, Paris.
- BERTHELOT. *C. R. Acad. sciences*, 1876, p. 1360 et *passim*, 1876-1902. — *Ann. chim. et physique*, 1877, série V, t. 12, p. 453.
- HOFFMANN. *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1890, t. 23, p. 3310.
- CHAPMANN et LIBBURY. *Journ. Chem. Society*, 1902, t. 81, p. 1301.
- MUTHMANN et HOFER. *Bericht. d. deuts. Chem. Gesell.*, 1904, t. 37, p. 438.

- SCÖHNHERR. *Electrotechn. Zeitschrift*, 1903, t. 30, p. 138, 363 et 397.
- VON LEPEL. *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.*, 1904, t. 37, p. 3470.
- BRODE. *Ueber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme*, Halle, 1905.
- JELLENECK. *Zeitsch. f. Anorg. Chem.*, 1906, t. 49, p. 229.
- BIRKELAND. *Faraday's Society*, 1906.
- MOSCICKI. *Electrotechn. Zeitschrift*, 1907, t. 28, p. 1003, 1032, 1055.
- BRUNER et DURAND. *C. R. Acad. sciences*, 1907, t. 145, p. 248.
- BRIAND. *Congrès des naturalistes et des médecins*, Dresde, 1907.
- RASCH. *Zeitschrift f. Elektrochem.*, 1907, t. 13, p. 671.
- DONATH et FRENZEL. *Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes*, 1907.
- HOLT et HOPKINSON. *Philos. Mag.*, 1908, t. 16, p. 92.
- KERNBAUM. *Radium*, 1910, t. 7, p. 275.
- THIENARD. *C. R. Acad. sciences*, 1872, t. 74, p. 1280 et 75, p. 118.
- BERTHELOT. *Ann. chim. et physique*, 1877, série V, t. 12, p. 453.
- BICHAT et GUNTZ. *Ann. chim. et physique*, 1890, série VI, t. 19, p. 135.
- THOMSON et THRELFALL. *Proced. roy. society*, 1886, t. 40, p. 340.
- CERMAK. *Diss. Inaug.*, Berlin, 1906.
- CHASSY. *C. R. Acad. sciences*, 1906, t. 143, p. 220.
- WARBURG. *Ann. d. Physik.*, *passim*, 1900-1908. — *Jahrbuch der Radioaktivität und Electronik.*, 1909, p. 181.
- BRODIE. *Philos. Trans.*, 1874, t. 164, p. 83.
- NERNST et WARTEMBERG. *Zeitschrift f. phys. Chem.*, 1906, t. 66, p. 548.
- NODA. *Ann. d. Physik.*, 1906, série IV, t. 19, p. 1.
- HOLT. *Journ. chem. soc.*, 1909, t. 95 et 96, *passim*.
- LOSANITSCH. *Ber. d. deut. Chem. Gesell.*, 1909, t. 42, p. 4394.
- LOSANITSCH et JOWITSCHITSCH. *Zeits. f. physik. Chem. (Ref.)*, 1898, t. 23, p. 561.
- DE HEMPTINNE. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1897, t. 22, p. 358. — *Zeits. f. physik. Chem.*, 1900, t. 34, p. 682.
- DEHERAIN et MAQUENNE. *C. R. Acad. sciences*, 1881, t. 93, p. 895-965 et 1021.
- DAVIES. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1908, t. 64, p. 657.
- FALKENBERG. *Diss. Berlin*, 1906.
- HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. *C. Rend. Acad. sciences*, 1908, t. 64, p. 657.
- SEHNSTONE et EVANS. *Zeitsch. f. physik. Chem. (Ref.)*, 1899, t. 29, p. 168.
- SEHNSTONE et PRIEST. *Journ. Chem. Society*, 1893, t. 63, p. 938.
- WARBURG et LEITHAUSER. *Ann. d. Physik.*, *passim*, 1906, 1907, 1909.
- NERNST.
- FISCHER et O. RINGE. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, 1909, t. 1, p. 945.
- BESSON. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1850; t. 153, p. 877.
- BRÜHL. *Ber. d. Chem. Ges.*, 1895, t. 28, p. 2847-2860; 1900, t. 33, p. 1709.
- RAMSAY. *La chimie moderne*, t. 11, p. 127, Gauthier-Villars, 1911.
- GOLDSTEIN. *Ber. d. Akad. Wissen., Berlin*, 1894, p. 957; 1896, p. 1017. — *Wied. Annalen*, 1895, t. 54, p. 371 et 1897, t. 60, p. 491.
- WIEDEMANN et SCHMIDT. *Wied. Annalen.*, 1895, t. 54, p. 262 et 1898, t. 64, p. 78.
- ELSTER et GEITEL. *Wied. Annal.*, 1896, t. 59, p. 487.
- VILLARD. *Les rayons cathodiques. Scientia*, 1908, p. 73.
- SCHRÖTTER. *Zeitsch. physik.*, 1875.
- LÉNARD. *Annalen der Physik.*, 1894, t. 51, p. 225.
- BOSE. *Physik. Zeitschrift*, 1904, t. 5, p. 329.
- EWELL. *Phys. Rev.*, 1906, t. 22, p. 233.
- POHL. *Diss. Berlin*, 1906. — *Ann. Physik.*, 1906, série IV, t. 21, p. 879.
- LORD RAYLEIGH. *J. Chem. Society*, 1897, t. 71, p. 181.
- J. ROSENTHAL. *Sitzungsbericht d. preuss. Akad. d. Wissen., Berlin*, 1908, p. 20.
- GAULE. *Zentralbl. f. physiol.*, 1909, t. 23, p. 469.
- COLWELLS et RUSS. *Radium*, 1912, t. 9, p. 230.
- SQUIRE. *Zeitschrift f. physik. Chem. (Ref.)*, 1893, t. 12, p. 395.

CHAPITRE XXI

ACTION CATALYTIQUE DE LA LUMIÈRE LES RAYONS ULTRAVIOLETS

322. *Historique.* — L'influence de la lumière sur les réactions chimiques est connue depuis l'antiquité; mais le premier fait précis fut le noircissement du chlorure d'argent sous l'influence de la lumière, signalé par Fabricius au xvi^e siècle. Toutefois, c'est seulement dans la deuxième moitié du xix^e siècle que les phénomènes photochimiques ont été l'objet d'une étude systématique.

Jusque-là, chacune des manifestations de l'action lumineuse avait fait l'objet de recherches spéciales, mais sans généralisation.

Les modifications dans la cristallisation avaient été signalées en 1722 par Petit, puis étudiées par Chaptal, Dorthiez, Mitscherlich.

Scheele, suivi de Senneber, Ritter, Wedgevoood, Bérard, avait repris les recherches de Fabricius sur la décomposition des sels d'argent par la lumière, pendant que Niepce de Saint-Victor, seul, puis en collaboration avec Daguerre, inventait la photographie en observant les modifications dues à l'action lumineuse, d'abord sur la solubilité du bitume de Judée, puis sur l'amalgamation de l'argent exposé aux vapeurs d'iode.

La transformation du phosphore jaune en phosphore rouge sous l'influence de la lumière avait été signalée par Beckmann en 1800. Vogel, puis Schrættler, étudièrent tout spécialement cette modification allotropique particulièrement sensible, comme nous l'avons vu, aux différentes formes de l'énergie.

Mais ce fut Edmond Becquerel qui, dans son remarquable traité de la lumière, groupa le premier ces diverses actions en un chapitre spécial de l'étude des actions lumineuses.

Depuis ce moment, la photochimie devint une branche spéciale des sciences physicochimiques et les travaux se multiplièrent. On trouvera dans le livre d'Eder (*Handbuch der Photochemie*, Halle 1906),

une indication très complète de la bibliographie qui, en dehors des recherches de Berthelot, se compose surtout de travaux étrangers, les phénomènes photochimiques, autres que ceux de la photographie, ayant été, jusqu'à ces derniers temps, assez négligés en France. Citons principalement les noms de Vogel, Luther, Trautz, Byk, Stobbe, Schaum, Scheffer, von Hubl, Wiesner, Ciamician, Roloff, etc., parmi les auteurs qui ont le plus participé à l'étude des phénomènes photochimiques.

323. *Réactions chimiques dues à la lumière.* — Si l'on veut grouper ces réactions d'après la nature des modifications chimiques qu'elles provoquent, on peut considérer qu'elles consistent en modifications moléculaires, en combinaisons chimiques ou en décompositions chimiques.

Modifications allotropiques et polymérisations. — Parmi les modifications moléculaires, se place la production d'états allotropiques, telle que la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, celle du sélénium amorphe en sélénium cristallisé, celle de l'oxygène en ozone. On peut en rapprocher certaines polymérisations, telles que celles du formol et de l'anthracène.

Combinaisons chimiques. — Le type des combinaisons chimiques provoquées par la lumière consiste dans la formation de l'acide chlorhydrique par l'union du chlore et de l'hydrogène. Cette réaction découverte par Gay-Lussac, étudiée ensuite par Thénard, Draper, Rhumfort, est si sensible et si régulière qu'elle constitue le principe de l'actinomètre de Bunsen et Roscoe. Le chlore, du reste, est particulièrement sensible à l'action lumineuse et, sous son influence, donne naissance à un grand nombre de réactions, telles que la décomposition de l'eau avec dégagement d'oxygène, la formation d'hydrocarbures chlorés, etc. L'union de l'oxyde de carbone avec le chlore donne naissance à un produit intéressant, le chlorure de carbonyle ou gaz phosgène, dont l'équilibre avec ses composants a été étudié par Wildermann, Dyson et Harden, Weigert.

Les oxydations sont également nombreuses. Certains sulfures sont transformés en sulfates. Les résines, les essences, les huiles, les matières colorantes, sont profondément modifiées sous l'influence de la lumière.

Décompositions chimiques. — Ces réactions forment une transition avec les décompositions chimiques, dont il est parfois difficile de limiter le domaine. Sur ces confins, se placent en effet les modifications de certaines substances solides, telles que les verres ou les gemmes dont la coloration se modifie sous l'influence de la lumière.

Le bichromate de potasse donne du chromate de potasse et parfois de l'oxyde de carbone aux dépens des substances organiques voisines. Un mélange de perchlorure de fer et d'acide oxalique donne naissance à un dégagement d'acide carbonique (Lemoine). L'iodoforme en solution dans le benzol est décomposé par la lumière (Humbert, Hardy et miss Willcock, van Aubel, etc.).

De même, un mélange de chlorure mercurique et d'oxalate d'ammonium se conserve bien dans l'obscurité, mais à la lumière donne naissance à un précipité de chlorure mercurieux. Cette réaction constitue le principe de l'actinomètre d'Eder.

D'autres dissociations sont bien nettes, telles que la décomposition de l'eau oxygénée, la dissociation de l'acide iodhydrique en iode et hydrogène, etc.

Enfin la décomposition des sels haloïdes de l'argent par la lumière constitue la base de la photographie, bien que le mystère de l'image latente ne soit pas encore complètement éclairci, malgré toutes les théories auxquelles sa formation a donné lieu. La découverte récente de Chanoz, qui a montré qu'une plaque impressionnée, débarrassée des sels d'argent par l'hyposulfite de soude, garde une image latente que l'on peut révéler par un sel d'argent soluble, permet d'espérer qu'on parviendra à préciser la nature même de cette image.

Nous nous occuperons plus loin du rôle capital que joue la lumière dans les phénomènes biochimiques.

Le domaine de la photochimie est vaste et il ne peut être qu'agrandi, si on y introduit l'étude des phénomènes photoélectriques. Il n'est pas défendu d'espérer qu'une recherche plus approfondie permettra à l'homme de mieux utiliser cette source d'énergie, source énorme par elle-même mais qui peut jouer un rôle encore plus important, si elle constitue, comme il est permis de le supposer, un des réactifs permettant de mettre en jeu la force intramoléculaire ou intraatomique. Luther et Boltzmann ont traité avec une grande hauteur de vues la possibilité de tirer parti au point de vue économique de l'énergie radiante déversée sur la terre par le soleil. De ces 200 trillions de chevaux vapeur auxquels on peut l'évaluer, trois millionnièmes au plus sont utilisés par le règne végétal. Vu ces énormes quantités d'énergie, conclut Luther, il n'est pas besoin d'être prophète pour prédire un âge de la photomécanique et de la photochimie industrielle.

324. *Rayons lumineux actifs.* — Nous étudierons successivement la nature des rayons lumineux actifs, les conditions nécessaires à leur action et les facteurs accessoires qui la favorisent.

En premier lieu, toutes les longueurs d'onde lumineuse, depuis l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet inclusivement, sont susceptibles d'exercer une action photochimique. Néanmoins, cette action semble d'autant plus marquée que la longueur d'onde est plus faible. De grands progrès ont été faits en ces derniers temps en ce qui concerne l'étude des rayons ultraviolets; laquelle constitue désormais un chapitre spécial de la photochimie.

325. *Rôle de l'absorption lumineuse.* — Un point extrêmement important a été mis en évidence par Draper (1843). D'après les recherches de cet auteur, l'absorption est une condition *sine qua non* de l'activité des rayons. Il ne peut y avoir d'action photochimique sans absorption lumineuse : l'inverse n'est toutefois pas vrai et un corps peut absorber de la lumière, sans être modifié chimiquement par l'action de la lumière absorbée, qui, dans ce cas, se transforme en chaleur.

Il résulte de ce fait qu'un faisceau lumineux, ayant traversé un corps sur lequel il est susceptible d'agir chimiquement, est, par ce passage, dépouillé complètement ou partiellement de la propriété d'exercer une action photochimique semblable sur le même corps, contenu dans un récipient situé en aval. Les rayons actifs ont, en effet, été absorbés par la traversée du premier milieu sensible.

Il ne semble pas néanmoins que l'action chimique soit nécessaire à cette absorption. Bunsen et Roscoe avaient, en effet, désigné sous le nom d'extinction photochimique un phénomène, suivant lequel la disparition de l'activité lumineuse est due à l'absorption d'énergie nécessaire à la réaction chimique. Ainsi, par exemple, si un rayon lumineux traverse un mélange de chlore et d'hydrogène et produit la combinaison de ces deux corps, la disparition du pouvoir photochimique est plus complète que s'il traverse une couche égale de chlore pur. Les expériences de Bunsen et Roscoe n'ont pas été vérifiées par les auteurs, tels que Burgess et Chapman, Weigert, qui ont voulu les reproduire, et nous verrons plus loin que, même théoriquement, le fait de l'extinction photochimique est des plus contestables.

D'autre part, on peut comprendre que l'activité chimique de rayons déterminés est en raison directe de la facilité avec laquelle ils sont absorbés. Les rayons ultraviolets, qui sont d'autant plus facilement absorbés que leur longueur d'onde diminue, doivent donc être les plus actifs au point de vue photochimique, ce qui est d'accord avec les faits.

326. *Rôle de la température.* — Les phénomènes photochimiques proprement dits sont presque complètement indépendants de la température. Goldberg a attiré l'attention sur ce fait. Dewar a montré que même à -200° , température où presque toutes les réactions chimiques cessent, les phénomènes photochimiques persistent encore. A. et L. Lumière sont arrivés aux mêmes résultats et ont impressionné des plaques au gélatino-bromure, portées à des températures extrêmement basses. Cette indépendance de l'action lumineuse vis-à-vis de la température est intéressante à mettre en relief; car elle rapproche sur ce point les phénomènes photochimiques des phénomènes radioactifs, dont cette indépendance vis-à-vis de la chaleur est un des caractères principaux.

327. *Importance du rôle de la longueur d'onde.* — La nécessité de l'absorption des rayons lumineux pour l'action photochimique donne l'explication d'un caractère extrêmement important des phénomènes chimiques, dus à la lumière. Bien plus encore que dans les autres manifestations énergétiques, le facteur qualité l'emporte sur le facteur quantité dans les actions photochimiques. Ce n'est pas l'intensité d'un rayon lumineux, qui détermine son action chimique, mais bien la longueur des ondes dont il est composé. Telle réaction ne se produit que sous l'action des rayons violets ou ultraviolets; telle autre, plus rarement toutefois, a son maximum dans le rouge ou l'infrarouge. Quelquefois même il y a un antagonisme absolu entre l'action chimique d'un rayon de longueur déterminée et celle d'une autre vibration lumineuse, d'une fréquence relativement peu éloignée. L'antagonisme entre les rayons infrarouges et ultraviolets a été mis en évidence par les recherches de Herschel, Chastaing, Le Rebour, Davy, Draper, Foucault, Fizeau, Claudet, etc.; par exemple, il est acquis depuis les recherches de Villard que les rayons infrarouges font disparaître le voile produit sur les plaques photographiques par une très brève exposition aux rayons de courte longueur d'onde. De même, nous verrons plus loin que Tian a établi que les rayons susceptibles de produire, soit la formation, soit la décomposition de l'eau oxygénée, ont des longueurs d'onde différentes.

L'action sélective que les corps exercent sur les différentes vibrations lumineuses et qui se traduit par les bandes ou les raies de leurs spectres d'absorption, donne l'explication de cette spécificité d'action. On sait combien sont souvent étroites les raies ou les bandes d'absorption et l'on comprend facilement qu'un rayon déterminé soit susceptible de produire un effet photochimique intense

sur un corps, alors qu'un autre rayon de longueur voisine peut rester complètement inactif. Cela signifie simplement que le premier correspond à une bande ou une raie d'absorption du spectre du corps considéré et que le second appartient au contraire à une région non absorbée. Les études récentes de V. Henri et Wurmser, de D. Berthelot et Gaudechon, sur la décomposition de l'acétone par les rayons ultraviolets, ont bien mis en relief cette relation entre l'action chimique et l'absorption sélective.

Cette spécificité, qui sépare si nettement les phénomènes photochimiques des phénomènes thermochimiques, peut, dans certains cas, masquer complètement l'action photochimique. Si, en effet, le faisceau considéré contient un mélange de rayons agissant sur le système chimique étudié, les uns dans un sens, les autres dans un sens opposé, l'action photochimique est égale à la somme algébrique de deux actions de signes différents et l'on peut parfaitement concevoir le cas où cette somme est nulle.

Ajoutons que la vitesse de réaction est, en première approximation, proportionnelle à l'intensité lumineuse (Andrew, Marcel Boll), et à la concentration de la substance sur laquelle agissent les rayons (D. Berthelot et Gaudechon).

328. *Les sensibilisateurs optiques.* — Vogel, puis Weigert, ont montré qu'il n'est pas absolument nécessaire que le rayon lumineux actif soit absorbé par le corps, susceptible de subir l'action photochimique, mais qu'il suffit que le corps absorbant du rayon lumineux soit en mélange intime avec le système chimique modifiable. Ce corps absorbant est nommé sensibilisateur optique. Une application pratique de ce fait est connue en photographie sous le nom d'orthochromatisme ou de panchromatisme. Le mélange à l'émulsion argentique de certaines substances, capables d'absorber les rayons lumineux de faible réfrangibilité, donne à la plaque une sensibilité qui s'étend jusqu'aux rayons absorbés par le corps additionnel. Ainsi l'éosine sensibilise pour les rayons verts et jaunes, l'érythrosine pour les rayons jaunes, le chlorure de cyanine pour les rayons rouges et orangés. On peut même, à l'aide de réactifs appropriés, rendre la plaque photographique sensible aux rayons infrarouges:

Weigert a étendu ces notions aux mélanges gazeux. D'après cet auteur, en effet, si l'on ajoute du chlore à un mélange d'hydrogène et d'oxygène, la formation d'eau est notablement accélérée par les rayons qu'absorbent le chlore. Il en est de même de l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène et de la décomposition de l'ozone.

329. *Les sensibilisateurs chimiques.* — Par opposition aux sensibilisateurs optiques, on a donné le nom de sensibilisateurs chimiques à certains corps dont la présence favorise l'action photochimique. Le rôle de ces substances est de fixer un des produits de la réaction (tels que l'oxygène, le brome, l'iode). La réaction inverse de celle qui est provoquée par la lumière devenant impossible par la disparition de ce produit, l'action lumineuse se trouve accrue d'autant. L'azotate d'argent, l'hyposulfite de soude, l'arséniate de soude, le tanin, etc., ont été employés comme sensibilisateurs chimiques.

330. *Induction photochimique.* — On a désigné sous le nom d'induction photochimique un phénomène, découvert par Bunsen et Roscoe et consistant en un retard de l'action chimique au début, un certain temps étant nécessaire pour que l'effet chimique prenne une activité constante. Un exemple fixera les idées à ce sujet. Dans le tableau suivant, on trouvera l'indication des quantités d'HCl, formées en une minute sous l'influence de la lumière d'une lampe à pétrole. On verra que l'action photochimique, presque nulle pendant les cinq premières minutes, devient au contraire constante à partir de la 8^e ou 9^e.

| Temps de l'exposition en minutes. | HCl. Produit en une minute. |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,0 |
| 2 | 1,6 |
| 3 | 0,5 |
| 4 | 0,0 |
| 5 | 0,5 |
| 6 | 2,1 |
| 7 | 14,6 |
| 8 | 39,3 |
| 9 | 31,1 |
| 10 | 30,4 |
| 11 | 32,4 |

Les causes de ce phénomène ont été très discutées; actuellement, après les travaux de Pringsheim, Dixon, Luther et Goldberg, Burgess et Chapman, on considère comme plus probable qu'il s'agit là d'un phénomène secondaire, dû à des impuretés consistant principalement en oxygène ou en ammoniacque, sur lesquels la lumière agit en premier lieu.

LES RAYONS ULTRAVIOLETS

331. *Limites de la région ultraviolette du spectre.* — L'on sait que le spectre visible ne représente qu'une petite partie des

rayons constituant la forme d'énergie, connue sous le nom de lumière et qu'au delà du violet s'étend une vaste région, dont l'état vibratoire n'est décelable que par les actions chimiques qui en sont le siège. Ce fut Scheele qui montra le premier la différence dans la rapidité d'action des différentes radiations sur le noircissement des sels d'argent. Senneber, en 1782, établit nettement le rapport numérique existant entre l'activité de la lumière violette et celle de la lumière rouge. Ritter et Wollaston, en 1801, reconnurent que l'action chimique se prolonge bien au delà du spectre visible dans la région ultraviolette.

Celle-ci est donc formée de toutes les vibrations lumineuses de plus courte longueur d'onde ou — ce qui est la même chose — de plus grande fréquence que la lumière violette. Elle commence à peu près à la longueur d'onde de 4 000 angströms (un angström = un dix-millionième de millimètre), correspondant à une fréquence d'environ 750 trillions de vibrations par seconde. Comme on peut concevoir la possibilité de radiations formées d'ondes infiniment plus petites et se succédant avec une rapidité infiniment plus grande, on conçoit que l'ultraviolet ne présente aucune limite théorique du côté opposé à celui où il se continue par transition insensible avec la lumière visible. La facilité d'absorption de ces radiations, qui augmente considérablement à mesure que la longueur d'onde devient plus courte, en rend néanmoins l'étude de plus en plus difficile. C'est seulement à l'aide d'appareils compliqués et coûteux que l'on a pu déceler des radiations d'une longueur avoisinant 1 000 angströms. L'ultraviolet connu est donc compris entre 4 000 et 1 000 angströms.

332. *Sources de rayons ultraviolets.* — Les progrès qui ont marqué l'étude de ce rayonnement et qui ont été particulièrement sensibles pendant ces quatre dernières années, sont dus principalement au perfectionnement des appareils producteurs de lumière riche en rayons ultraviolets.

Sources calorifiques. — Les sources calorifiques de lumière sont absolument insuffisantes pour cette étude. On sait, en effet, que si, dans le cas d'un corps noir ou radiateur intégral, le maximum de la courbe se déplace vers les petites longueurs d'onde à mesure que la température s'élève, c'est seulement à des températures extrêmement élevées que des quantités sensibles d'énergie s'irradient sous la forme de rayons ultraviolets. A 2 000°, les intensités pour les longueurs d'onde de 5 000, 4 000, 3 000 unités angströms sont entre elles comme les nombres 1 000,76 et 0,7. A 4 000°, la température

de l'arc électrique, que nous ne pouvons guère dépasser, le même rapport est de 1 000, 500 et 104. Ce n'est guère qu'aux environs de 6 000°, c'est-à-dire de la température probable du soleil, que l'on pourrait espérer une proportion intéressante de rayons ultraviolets.

Sources chimiques. — La combustion de quelques corps peut néanmoins donner naissance à une quantité appréciable de rayons ultraviolets. Ce sont, par exemple, la combustion du magnésium dans l'oxygène ou celle du sulfure de carbone dans le bioxyde d'azote (Tassilly et Cambier); mais les spectres de ces flammes ne dépassent guère la longueur d'onde de 3 400 Å.

Sources électriques. — Les sources électriques sont les plus employées et cette forme d'énergie peut servir à rendre lumineux des gaz ou des vapeurs métalliques.

Dans l'arc ordinaire entre charbons, c'est surtout la partie gazeuse comprise entre les charbons qui est la source des rayons ultraviolets; leur abondance dépend principalement des substances incorporées dans les électrodes de charbon. Ces substances, telles que la magnésie, l'alumine, la zircone peuvent, comme dans l'appareil de Strebel, jouer le rôle principal dans la luminosité de l'arc. Les arcs au fer sont également de bons producteurs de rayons ultraviolets, soit que l'étincelle éclate entre deux électrodes de fer creuses et refroidies par un courant d'eau (appareil de Bang), soit que le charbon positif possède une âme métallique en fer (Broca et Chatin).

Eder a obtenu de très bons résultats en employant des électrodes composées d'un alliage de zinc, de cadmium et de plomb. Dhéré, dans ses recherches, s'est servi d'électrodes en fer, entourées d'un manchon de l'alliage d'Eder.

Un grand nombre de vapeurs métalliques émettent des rayons de très courte longueur d'onde. Le zinc produit en effet un spectre dont les rayons s'étendent jusqu'à 2 240 Å; l'aluminium, étudié par Soret et plus récemment par Cornu et Schumann, a permis de reculer la limite extrême de l'ultraviolet des vapeurs métalliques jusqu'à 1 850 Å, puis jusqu'à 1 200 Å. Le cadmium, le magnésium, le fer, possèdent également un spectre assez étendu du côté de l'ultraviolet. Les vapeurs de métalloïdes, tels que le carbone, le silicium, présentent également des spectres assez riches en rayons de courte longueur (de Grammont et de Watteville).

Mais, en raison de la commodité de son maniement, c'est actuellement la lampe à mercure qui sert le plus souvent aux recherches des expérimentateurs.

Le courant électrique, jaillissant dans un espace clos rempli de vapeur de mercure, provoque dans cette enceinte des radiations

ultraviolettes sous forme de lignes nombreuses, s'échelonnant de 3 908 à 2 225 angströms. La difficulté consistait à construire la lampe à l'aide d'une substance d'une transparence appropriée à cette sorte de vibrations.

Les premières lampes construites en verre ne permettaient d'extérioriser que des radiations de $\lambda = 3\,000 \text{ \AA}$. L'introduction dans le commerce du verre Uviol permit d'abaisser cette limite à 2530 \AA . Enfin, depuis qu'Heræus utilisa pour la construction des lampes à mercure le quartz fondu dont la perméabilité aux rayons ultraviolets est très grande, il est possible d'utiliser la quasi totalité de la radiation des vapeurs du mercure.

Si, dans la plupart des recherches, la longueur de 3 à 2 000 \AA suffit pour l'obtention de résultats intéressants, il est néanmoins du plus haut intérêt de chercher à reculer de plus en plus la limite de l'ultraviolet connu. Lyman, qui s'est surtout appliqué à ces recherches, a utilisé principalement le passage du courant dans les gaz raréfiés : argon, oxyde de carbone, acide carbonique et principalement hydrogène. À l'aide de tubes construits sur le principe des tubes de Geissler, Lyman a montré la richesse du spectre de l'hydrogène en raies, s'étendant entre 2 000 et 1 030 angströms, alors que l'oxygène, l'azote, l'hélium ne donnent dans cette région aucune raie spectrale.

L'étincelle et l'effluve (Strebel, Leduc) peuvent également être considérées comme des sources possibles d'ultraviolet, mais il est difficile, dans certains cas, de distinguer les phénomènes dus à l'action des radiations lumineuses, des effets directs de l'effluve dont M. Berthelot avait montré depuis longtemps les effets chimiques (§ 318).

333. *Moyens d'étude du spectre ultraviolet.* — Nous serons bref sur les procédés d'observation du spectre ultraviolet, dont l'étude nous entraînerait trop loin de notre but. Les difficultés habituelles des études spectroscopiques sont encore augmentées, en ce qui concerne la région ultraviolette, par l'absorption facile de ces radiations. Si l'on fait usage des spectroscopes ordinaires à prismes, on est obligé de remplacer le flintglass habituel qui limite le spectre à $\lambda = 3\,600 \text{ \AA}$, par le spath qui permet d'aller jusqu'à $\lambda = 2\,300 \text{ \AA}$, le quartz que l'on peut employer jusqu'à 1 800 \AA , ou la fluorine qui laisse passer toutes les radiations et est, pour elles, plus transparente que l'air. On peut employer également les réseaux métalliques; mais leur avantage sur les prismes est beaucoup moindre pour l'étude des rayons ultraviolets que pour celle du spectre visible; car, alors que la dispersion par les réseaux reste toujours la même d'un bout à

l'autre du spectre, elle augmente au contraire pour les spectroscopes à prismes, à mesure que la longueur d'onde devient plus courte : pour $\lambda = 2000 \text{ \AA}$, elle est environ le triple de la dispersion par réseau. Ce dernier reprend pourtant l'avantage lorsqu'il s'agit d'étudier les régions extrêmes de l'ultraviolet, alors que toutes les substances deviennent opaques; c'est au moyen de réseaux concaves que Lymann a pu étudier les radiations voisines de $\lambda = 1000 \text{ \AA}$.

L'œil ne pouvant guère percevoir les rayons inférieurs à 4000 \AA , on est obligé de se servir de détecteurs spéciaux. On a bien utilisé, soit la propriété des rayons ultraviolets d'exciter la fluorescence de certains corps, comme par exemple le platino-cyanure de baryum, le verre d'urane (Stokes) la willemite (Lymann). Mais ce procédé n'est applicable qu'à des sources très intenses. Il en est de même des appareils thermométriques (bolomètres, piles thermoélectriques), destinés à mesurer sous forme de chaleur la quantité d'énergie contenue dans le rayon étudié. Mais, si ce procédé est le seul usité pour l'étude de l'infrarouge, pour la raison bien simple que l'on ne connaît pas d'autre détecteur des rayons de cette région du spectre, il le cède en précision et en commodité à la plaque photographique, qui constitue pour les rayons ultraviolets le révélateur idéal permettant, en effet, d'intégrer l'action des sources peu abondantes par une prolongation indéfinie de la pose. D'autre part, l'expérience laisse un document très détaillé que l'on peut ensuite étudier et comparer à loisir. La photographie constitue donc la méthode, presque uniquement employée pour la détermination qualitative des radiations ultraviolettes.

334. Absorption des rayons ultraviolets. — Nous avons insisté déjà à plusieurs reprises sur la facile absorption des radiations ultraviolettes par les corps; elle est telle qu'au delà d'une certaine limite, l'étude en devient, pour ainsi dire, pratiquement impossible.

Cette absorption est, en effet, un des caractères essentiels des rayons ultraviolets et, dans son étude, on peut distinguer l'opacité des corps ne laissant passer aucune radiation de celle des substances exerçant une absorption sélective sur certaines régions de l'ultraviolet.

Solides. — Dans cette limitation du spectre qui constitue l'opacité de première forme, l'épaisseur de la lame joue un rôle important. Buisson et Fabry ont montré que si, d'une manière générale, on peut dire que le verre limite l'ultraviolet à $\lambda = 3000 \text{ \AA}$, une lame de $1 \text{ mm. } 4$ recule cette limite à 2950 \AA et une lamelle de $0,1$ milli-

mètre à 2 600 Å. Les verres, teints en vert ou contenant de l'esculine, sont plus opaques que le verre ordinaire à la lumière ultraviolette et sont, par cela même, à recommander pour la protection des yeux contre celle-ci. Inversement, le verre Uviol, de la maison Schott d'Iéna, est plus perméable et laisse encore passer les rayons de $\lambda = 2\,530$ Å.

Le cristal possède une absorption plus forte que le verre et limite le spectre plus près de la région visible.

Comme nous l'avons vu plus haut, le spath permet le passage jusqu'à 2 144 Å. Le gypse et le sel gemme présentent une perméabilité analogue. Le quartz et la fluorine sont les substances les plus transparentes pour l'ultraviolet, le quartz ne limitant le spectre qu'à $\lambda = 1\,500$ et la fluorine à $\lambda = 1\,250$.

Liquides. — L'absorption par les liquides a fait l'objet d'un grand nombre de recherches, parmi lesquelles il faut citer celles de Bordier, de Courmont Nogier et Rochaix, de Nogier.

L'eau, très transparente jusqu'aux radiations de $\lambda = 2\,000$ Å, devient ensuite rapidement opaque; pour $\lambda = 1\,800$ Å, une épaisseur de 0 mm. 5 suffit à produire une absorption complète.

L'alcool absolu, la glycérine se comportent à peu près comme l'eau distillée. Le chloroforme, l'acétone, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone, sont sensiblement moins transparents.

La présence de corps dissous dans l'eau ou les liquides ci-dessus désignés (sels incolores, acides minéraux, etc.), augmentent l'opacité d'une manière sensiblement proportionnelle à leur concentration.

L'absorption du spectre ultraviolet par les matières organiques a fait l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels il convient de citer ceux de Stokes, Miller, Living et Dewar, Soret, Hartley et Huntington, de Chardonnet, Borel, Agafonoff, H. Becquerel, Pauer, Magini. Ces derniers auteurs se sont particulièrement occupés du rôle joué par la conformation de la molécule dans l'absorption; Magini, étudiant les corps isomères, a montré que la position des groupes exerce une influence décisive et caractéristique sur l'absorption des rayons ultraviolets. De même, l'existence d'une double liaison entre groupes augmente dans des proportions considérables la faculté d'absorption des corps qui la présentent.

La benzine absorbe 80 fois plus que l'eau; l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone, l'huile de vaseline, sont absorbants sous une très faible épaisseur (Schineaglia), les huiles et les essences ont une transparence ultraviolette très faible. Les substances colorées arrêtent également, pour la plupart, la plus grande partie des rayons ultraviolets.

Les solutions colloïdales sont très opaques (Courmont et Nogier). Aussi les vins, même blancs, les bières, les bouillons peptonés, les laits, ne se laissent traverser que sous une couche extrêmement mince.

Parmi les liquides de l'organisme, le liquide céphalo-rachidien, l'humeur aqueuse, l'humeur vitrée présentent une transparence un peu inférieure de celle de l'eau distillée. Les autres, tels que le sérum sanguin, les sérosités de pleurésie ou d'hydrocèle, l'urine, etc., sont, en général, d'une opacité plus ou moins complète.

On comprend facilement que plus la quantité de rayons incidents est grande, moins l'absorption par les liquides est complète. Aussi a-t-on basé sur ce principe un certain nombre d'appareils destinés à mesurer la quantité de rayons ultraviolets fournis par une source donnée.

Gaz. — L'absorption par les gaz présente un intérêt particulier. Elle a été étudiée spécialement par Schumann, Kreuzler, Lyman. L'air est pratiquement transparent jusqu'à $\lambda = 2\ 000\ \text{Å}$. Au-dessous de cette longueur d'onde, son opacité devient rapidement croissante. Vers $\lambda = 1850\ \text{Å}$, elle commence à devenir gênante pour les observations spectroscopiques. Au voisinage de $\lambda = 1\ 700\ \text{Å}$, une épaisseur d'air de 9 millimètres suffit pour arrêter toutes les radiations. L'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'acétylène (V. Henri et Marc Landau) exercent également une absorption considérable. L'hydrogène, l'argon, l'hélium présentent au contraire une transparence beaucoup plus marquée.

L'ozone absorbe d'une manière tout à fait remarquable les radiations de longueur inférieure à $\lambda = 3\ 100\ \text{Å}$. Cette absorption est si énergique qu'elle se manifeste lorsque l'air ne contient que des traces d'ozone. D'après Meyer, l'air contenant 1 milligramme d'ozone par litre, réduit au quart l'intensité de la radiation $\lambda = 2\ 600\ \text{Å}$ sous une épaisseur de 10 centimètres. Krüger et Möller ont même montré que cette propriété peut être utilisée pour un dosage très précis de l'ozone.

Fabry et Buisson, qui ont étudié récemment cette question, arrivent à conclure à une grande abondance d'ozone dans les hautes régions de l'atmosphère. Cette absorption par l'ozone joue certainement un rôle important dans la constitution du rayonnement solaire, tel que nous le recevons. Si, en effet, nous n'avons pas signalé la lumière solaire parmi les sources utilisables de rayons ultraviolets, cela tient à ce que cette partie de son spectre est limitée à $\lambda = 3\ 000\ \text{Å}$ environ par l'absorption de l'atmosphère. Dans cette absorption, l'air proprement dit ne joue un rôle qu'au-dessous de $\lambda = 2\ 000\ \text{Å}$. Au-dessus de cette longueur d'onde, la vapeur d'eau,

et principalement l'ozone, exercent une influence absorbante qui varie, bien entendu, avec leur présence plus ou moins abondante dans l'atmosphère. G. Lebon a montré par des photographies que l'ultraviolet solaire disparaît parfois brusquement, sans que l'état apparent du ciel puisse fournir le moindre indice sur la cause de cette disparition: Il a, en effet, observé le maintien de l'ultraviolet avec un ciel très nuageux et sa disparition complète par des temps très clairs. Il est intéressant, au point de vue biologique, de noter que le spectre solaire, tel qu'il nous parvient, s'arrête aux radiations qui provoquent des effets nuisibles sur les êtres vivants. Il s'agit évidemment là de phénomènes d'adaptation, qui indiquent l'importance du rôle de l'énergie lumineuse dans les phénomènes vitaux.

335. *Absorption sélective des rayons ultraviolets.* — Nous avons jusqu'ici étudié la limitation du spectre, à telle ou telle raie, par l'action de l'absorption; mais, dans certains cas, cette absorption est sélective et ne s'exerce que sur une partie du spectre ultraviolet, la substance étudiée présentant une bande d'absorption, en deçà et au delà de laquelle elle redevient transparente.

La première substance pour laquelle cette proposition a été signalée, est l'argent qui, en couche mince comme celle qui constitue le tain des miroirs, est opaque pour les radiations visibles, mais laisse passer les radiations situées entre $\lambda = 3439 \text{ \AA}$ et le $\lambda = 3019 \text{ \AA}$ avec un maximum à 3160 \AA (de Chardonnet). Corrélativement, le pouvoir réflecteur de l'argent dans cette région d'opacité minima est considérablement réduit. De 0,90 pour les radiations visibles, il tombe à 0,05 pour les rayons $\lambda = 3160$. L'emploi des miroirs argentés est donc impossible pour l'étude de l'ultraviolet.

Le chromate neutre de potasse, la vapeur de brome, présentent également une bande de transparence entre 3700 \AA et 2500 \AA environ.

Les solutions de nitrosodiméthylaniline, opaques pour la région comprise entre 4800 \AA et 3800 \AA , redeviennent transparentes au-dessous de cette limite. L'absorption est ensuite notable à partir de 2900 \AA . La propriété de ces différentes substances est utilisée pour remédier à l'inconvénient de la superposition des spectres de divers ordres, donnés par les réseaux.

D'une manière générale, il résulte des recherches de Hartley, Stewart, Huntington, Baly, etc., que les corps à structure linéaire présentent une absorption continue, croissant avec l'épaisseur, tandis que les corps aromatiques à noyau cyclique exercent une absorption sélective, se traduisant par un spectre de bandes. Néanmoins, d'après les recherches récentes de Bielicki et Victor Henri,

les fonctions chimiques jouent un rôle important dans la puissance d'absorption vis-à-vis des rayons ultraviolets. Par exemple, la fonction acide s'accompagne d'une absorption de tout l'ultraviolet; la fonction aldéhydique présente un maximum vers 2800 Å et dans l'ultraviolet extrême; la fonction cétone est caractérisée par une bande ayant comme axe $\lambda = 2680$ Å, et par une faible absorption de l'ultraviolet extrême. L'ionisation exerce aussi une influence, les corps ionisés étant plus absorbants que les molécules non ionisées, ainsi qu'on peut le constater en comparant le pouvoir absorbant des acides et des éthers.

Au point de vue biologique, l'absorption des rayons ultraviolets par les matières albuminoïdes et leurs dérivés présente un intérêt particulier; car on sait qu'une radiation ne peut agir sur une substance qu'à condition d'être absorbée par elle.

Commencée par Stokes, cette étude a fait l'objet de travaux importants de Soret, Hartley, Paul et Gerhard Krüss, Blyth, Dhéré. Il résulte de leurs recherches qu'ayant de présenter une absorption complète de l'ultraviolet, la plupart des substances de l'organisme exercent une absorption sélective, se manifestant sous forme de raies obscures, progressivement confluentes suivant la concentration.

La tyrosine donne un spectre ultraviolet d'absorption particulièrement caractéristique et l'on retrouve ce spectre dans la plupart des matières albuminoïdes dont ce corps forme le noyau; il en est de même de la phénylalanine et du tryptophane. Les autres dérivés des matières albuminoïdes absorbent simplement, mais avec une intensité variable, la plage terminale ultraviolette.

D'après les auteurs précités, les caractères spéciaux, que présentent les spectres ultraviolets des diverses substances albuminoïdes, sont en relation avec la teneur particulière en aminoacides de chacune de ces substances et peuvent renseigner sur cette teneur.

Les nucléines donnent également un spectre ultraviolet d'absorption caractéristique, qui paraît tenir à la présence dans l'acide nucléique de groupements pyramidiques et puriques.

Quant aux matières colorantes du sang, qui ont été étudiées à ce point de vue par Grabe, Rud. Kobert, d'Arsonval, Gamgee, Heller, Lewin, Miethé et Stenger, Dhéré, l'absorption semble due à deux groupes moléculaires, caractérisés chacun par une bande. L'hématine se montre en effet très transparente pour l'ultra violet jusqu'aux environs de $\lambda = 2100$ Å mais présente une bande d'absorption dans le violet et le commencement de l'ultraviolet. La globine donne également une bande aux environs de $\lambda = 2750$ Å. L'oxyhémoglo-

bine présente la réunion de ces deux bandes, ce qui exprime assez bien sa constitution (Dhéré).

D'après Dhéré et de Rogowski, la chlorophylle donne une bande d'absorption de l'ultraviolet dont l'axe correspond à $\lambda = 3040 \text{ \AA}$.

D'autres substances organiques ayant une importance physiologique, telle que l'adrénaline, le sulfate de quinine, la théobromine, la caféine, présentent dans l'ultraviolet des phénomènes d'absorption intéressants.

336. Division des rayons ultraviolets. — L'ensemble des propriétés des rayons ultraviolets se caractérise donc par la possibilité 1° de provoquer la phosphorescence et la fluorescence d'un certain nombre de substances (chapitre xv); 2° de produire des phénomènes chimiques plus marqués que ceux qui sont dus aux autres rayons; 3° d'être facilement absorbés. On a pu, par une analyse plus approfondie, diviser l'ultraviolet en trois parties principales.

1° L'ultraviolet ordinaire, de 3920 \AA à 3000 \AA , est le plus anciennement connu. Il comprend l'ultraviolet solaire. Les rayons qui le composent sont peu absorbables et ne provoquent pas chez les êtres vivants les mêmes effets nuisibles que les radiations de plus courte longueur. Ce sont les rayons biotiques, ainsi nommés (Nogier) par opposition avec les rayons abiotiques, qui forment les deux catégories suivantes.

2° L'ultraviolet moyen, de 3000 \AA à 2225 \AA , est celui qui a donné lieu au plus grand nombre de recherches depuis l'usage de la lampe à mercure. La plupart des données chimiques qui suivent se rapportent à son action.

3° L'ultraviolet extrême, de 2225 \AA à 1030 \AA , est caractérisé par l'extrême facilité de son absorption laquelle rend très difficile son étude, qui présenterait néanmoins, croyons-nous, un intérêt, aussi considérable au point de vue théorique que celui de l'ultraviolet moyen au point de vue pratique.

337. Effets chimiques. — En dehors de l'action photographique dont la nature chimique intime demeure encore inconnue, les rayons ultraviolets produisent des modifications chimiques, extrêmement variées et parfois contradictoires, dont la connaissance ne remonte qu'aux travaux de ces dernières années.

Action sur l'eau. — Dès 1907, Thiele a montré que la lumière, émise par une lampe à mercure, agit sur l'eau pour donner de l'eau oxygénée; d'autre part, conformément aux observations de

d'Arcy, cette même lumière semble décomposer très rapidement l'eau oxygénée en donnant de l'eau et de l'oxygène. Cette double réaction ayant été invoquée pour expliquer l'action bactéricide de l'eau, de nombreuses recherches furent entreprises pour l'étude de cette propriété; parmi ces travaux il convient de citer ceux de Courmont, Nogier et Rochaix, de Miroslaw Kernbaum, de van Aubel, de D. Berthelot et Gaudechon, de Maurice Lombard, de Tian, d'Andrew. La discussion des résultats expérimentaux a permis de mettre hors de doute un certain nombre de faits intéressants. Conformément aux recherches de Courmont, Nogier et Rochaix, la production d'eau oxygénée ne semble jouer aucun rôle dans la stérilisation des liquides; car une irradiation de 20 minutes à la lampe de quartz suffit pour cette stérilisation, mais ne produit pas une quantité d'eau oxygénée sensible. Par de plus longues expositions aux rayons ultraviolets, M. Kernbaum, van Aubel, Lombard, etc., ont pu mettre hors de doute la décomposition de l'eau, le dégagement d'hydrogène et la formation d'eau oxygénée.

Tian a étudié de très près cette réaction et a vu que l'on peut distinguer deux périodes: d'abord un dégagement rapide d'hydrogène et la formation d' $\text{H}^2 \text{O}^2$, puis une production d'oxygène par décomposition de l'eau oxygénée formée. Le débit des deux gaz décroît de plus en plus, si l'on continue l'irradiation; ce fait peut résulter, soit de l'action de l'hydrogène sur l'eau oxygénée formée, soit d'une combinaison directe de l'oxygène et de l'hydrogène. La possibilité de cette dernière réaction a été signalée par Thiele, Cohen, D. Berthelot et Gaudechon.

Un récent travail de Tian apporte sur cette question des éclaircissements du plus haut intérêt. L'auteur se base sur ce que les radiations ne peuvent agir sur un corps qu'à condition d'être absorbées par lui; or, l'eau n'absorbe pas les radiations de longueur d'onde supérieure à 1900 Å; il a donc étudié l'absorption de l'eau pour les rayons producteurs d'eau oxygénée et a réussi à localiser leur place dans le spectre aux environs de 1850 Å. En même temps, il a réussi à mettre en évidence, dans le spectre de la lampe à mercure, un groupe de raies encore peu étudiées et se trouvant dans cette région ($\lambda = 1846 \text{ Å}, 1848 \text{ Å}, 1851 \text{ Å}$). Ayant obtenu les mêmes résultats, à l'aide d'étincelles entre électrodes d'aluminium qui contiennent un groupe de radiations de même longueur, Tian n'hésite pas à attribuer la formation de $\text{H}^2 \text{O}^2$ à l'action exclusive des radiations de très courte longueur, inférieure à 1900 Å, alors que la décomposition de l'eau oxygénée serait due à l'influence de l'ultraviolet moyen, que ce liquide absorbe. Nous aurons à revenir sur

ces faits à propos de la réversibilité de l'action chimique des rayons ultraviolets.

En dehors de cette décomposition anormale de l'eau, que nous retrouverons à propos de l'action du radium et d'autres métaux sur ce liquide, D. Berthelot et Gaudechon ont signalé la décomposition de la vapeur d'eau, en présence de l'oxyde de carbone, avec formation d'hydrogène et d'acide carbonique. De même, ils ont pu réaliser la synthèse de l'eau, soit par l'irradiation prolongée d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène, soit par l'action de l'oxygène sur l'hydrogène à l'état naissant provenant de la décomposition de l'ammoniaque.

338. *Action des rayons ultraviolets sur les corps inorganiques.* — Action sur l'oxygène pur ou mélangé à l'azote. — D. Berthelot et Gaudechon reprenant les recherches de Lénard, Warburg et Regener, Chapmann, Chadwick et Ramsbottom, ont montré que, sous l'influence des rayons ultraviolets, l'oxygène se polymérise en donnant naissance à de l'ozone, mais que cette production est gênée par la présence de l'azote. Cette gêne peut devenir assez considérable pour arrêter complètement la formation de l'ozone, lorsque la proportion d'azote se rapproche de celle que l'on constate dans l'air. En effet, dans ce dernier milieu les résultats diffèrent; D. Berthelot et Gaudechon, Courmont et Nogier, Courmont, Nogier et Rochaix, n'ont pu déceler dans l'air aucune trace d'ozone, même après une irradiation prolongée. Van Aubel prétend au contraire avoir obtenu des résultats concluants.

Action sur les composés de l'azote. — Guntz et Minguin, par un procédé analogue à l'ozonification, ont produit des modifications d'état allotropique par l'irradiation du soufre et du phosphore.

Sous l'influence même de longues irradiations, les auteurs précités n'ont constaté aucune combinaison directe dans un mélange d'oxygène et d'azote; mais D. Berthelot et Gaudechon ont pu oxyder sans difficulté le protoxyde et le bioxyde d'azote et observer la formation d'acide nitreux et d'acide nitrique. L'ammoniaque, en présence de l'oxygène, est décomposé en azote et hydrogène et ce dernier gaz s'unit à l'oxygène présent pour former de l'eau.

Action sur les composés du soufre. — L'action oxydante des rayons ultraviolets se manifeste d'une manière très nette sur les composés oxygénés du soufre. L'oxygène est fixé sur l'anhydride sulfureux qui est transformé en acide sulfurique d'une manière assez intense pour donner lieu, paraît-il, à des applications industrielles.

Action sur les composés du carbone. — D. Berthelot et Gaude-

chon ont montré que l'acide carbonique irradié se décompose faiblement en oxygène et oxyde de carbone, conformément aux observations d'Herchfinkel. Si la décomposition a lieu en présence de l'hydrogène, il se forme de la formaldéhyde.

De même, l'oxyde de carbone, irradié en présence de l'oxygène, donne naissance à de l'acide carbonique et, en présence de l'hydrogène, à la formaldéhyde.

La formation de ce dernier produit est de la plus haute importance au point de vue biologique; la formaldéhyde, en effet, semble être la première étape de la synthèse chlorophyllienne des hydrates de carbone; nous aurons à revenir sur ce sujet capital (chap. XXII).

Action sur différents sels. — L. Marmier a signalé la transformation de l'hyposulfite de soude en hydrosulfite et en sulfite. P. Job et M. Boll ont étudié l'hydrolyse photochimique des acides chloroplatiniques en solution étendue.

339. Action de l'ultraviolet sur les divers corps organiques. — 1° **Action sur les hydrocarbures.** — A) **POLYMÉRISATION.** — Les rayons ultraviolets possèdent un pouvoir polymérisant considérable, qui se manifeste surtout sur les hydrocarbures non saturés à liaison double (série éthylénique), ou triple (série acétylénique); aussi les produits obtenus sont-ils immédiatement des termes très élevés de la série.

L'éthylène se polymérise sous forme d'un liquide cireux, à odeur de graisse rance, bouillant à 100° et se rapprochant du caprylène.

L'acétylène se précipite au bout de quelques secondes sous forme d'un solide jaune fauve, qu'elle soit à l'état de pureté ou mélangée à l'hydrogène ou à l'azote. Dans les mêmes conditions, son homologue supérieur se précipite sous forme d'un solide blanchâtre.

Le méthane, type des carbures saturés, n'a pas de tendance à la polymérisation. Mais en présence de l'oxygène, il perd de l'hydrogène et forme des homologues très condensés du groupe des paraffines. Il se produit, en même temps, de l'eau et de l'acide carbonique. Des réactions de ce genre peuvent, d'après M. Berthelot, avoir joué un rôle dans la formation des pétroles au dépens du gaz méthane, dégagé des volcans ou formé par la décomposition des matières organiques. D'après les recherches de Guntz et Minguin, l'antracène et l'indène se polymérisent aussi très facilement.

B) **Oxydations.** — Lorsqu'au lieu de faire agir les radiations sur l'acétylène ou l'éthylène, seuls ou mélangés avec un gaz inerte, on opère sur un mélange de ces hydrocarbures avec l'oxygène, on

obtient, avec la plus grande facilité, la synthèse de l'acide formique, au lieu de la polymérisation de l'hydrocarbure (D. Berthelot et Gaudechon).

340. *Actions sur les corps ternaires.* — Action sur les corps organiques à groupements fonctionnels oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, acides). — Berthelot et Gaudechon, à qui l'on doit également la plupart des résultats obtenus dans ce domaine, ont montré que, d'une manière générale, la molécule se désagrège, avec conservation des radicaux qui se soudent pour donner des carbures saturés. Le groupement fonctionnel oxygéné est détruit; le carbone et l'hydrogène à l'état naissant fixent d'abord tout l'oxygène dégagé et, une fois celui-ci épuisé, ils se fixent l'un à l'autre pour former des carbures de la série du méthane. Ainsi qu'on le voit dans le tableau ci-joint, emprunté à D. Berthelot et Gaudechon et donnant la proportion des gaz dégagés par la photolyse de divers corps, l'hydrogène domine dans le groupe alcool, l'oxyde de carbone dans le groupe aldéhyde, l'acide carbonique dans le groupe acide. Enfin l'hydrogène disparaît complètement dans la décomposition des cétones qui se montrent particulièrement instables.

Produits de décomposition des alcools, aldéhydes et acides par les rayons ultraviolets.

| | CO ² | CO | H | CH ⁴ | ETHANE | BUTANE |
|--|-----------------|----|----|-----------------|--------|--------|
| Alcool éthylique CH ³ CH ² OH . . . | 0 | 22 | 63 | 0 | 15 | 0 |
| Alcool propylique C ² H ⁵ CH ² OH . . | 0 | 16 | 69 | 0 | 0 | 15 |
| Aldéhyde éthylique CH ³ DOH . . . | 5 | 39 | 33 | 0 | 23 | 0 |
| Aldéhyde propylique C ² H ⁵ COH . . | 6 | 37 | 37 | 0 | 0 | 20 |
| Acide acétique CH ³ COOH | 41 | 14 | 13 | 13 | 19 | 0 |
| Acide propionique C ² H ⁵ COOH . . | 41 | 15 | 15 | 15 | 0 | 14 |

A l'inverse des corps à structure linéaire, les substances à structure cyclique présentent une résistance considérable aux rayons ultraviolets. Cette stabilité se constate non seulement dans le noyau aromatique (benzine, phénol, etc.), mais encore dans les autres noyaux fermés (pyrol, furfurool, etc.), sauf dans leurs composés hydrogénés où la double liaison a disparu.

Certains corps présentent un intérêt particulier pour le sujet qui nous occupe en raison de la similitude extraordinaire entre l'effet des rayons ultraviolets et celui des diastases.

Action sur les huiles. — Lesure a montré que l'irradiation de l'huile d'olive en couche mince a pour résultat de la décolorer et d'augmenter d'environ 5 p. 100 son indice d'acidité. Il se produit donc une véritable lipolyse.

Action sur les sucres. — Les solutions de sucre en C⁶ se comportent, d'après D. Berthelot et Gaudechon, comme les aldéhydes ou les cétones, suivant leurs fonctions propres. Le glucose, à fonction aldéhydrique, donne des volumes égaux de ClH³ et de CO, ainsi que de l'hydrogène en quantité à peu près sextuple. Le lévulose, à fonction cétonique, donne au contraire 10 fois plus d'oxyde de carbone que de méthane.

Une étude des plus intéressantes pour la comparaison avec les ferments est celle de l'action de l'ultraviolet sur les bioses : saccharose, maltose, raffinose, stachyose, gentianose, etc.

E. Duclaux avait montré que le saccharose, en solution légèrement acide, est interverti plus rapidement au soleil qu'à l'ombre. Gillot avait repris ces expériences et était arrivé à des résultats peu nets en raison des variations de température, dues à l'insolation.

D. Berthelot et Gaudechon ont vu le dédoublement des deux premiers sucres. V. Henri, Bierry et Ranc ont constaté seulement l'action hydrolysante sur le saccharose, le gentianose, le stachyose, le raffinose à l'exclusion du maltose et du lactose.

Dans un travail plus récent, les mêmes auteurs ont repris, avec plus de détails, leur étude du saccharose et ont pu mettre hors de doute, par la formation des hydrazones ou la précipitation du lévulose, la formation de sucre interverti pendant une première période, suivie ensuite de la dégradation des hexoses formés, dégradation allant jusqu'à la formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone.

II. Euler et Ohlsen ont recherché la vitesse d'intervention du saccharose par les rayons ultraviolets et ont vu que cette vitesse croît avec le temps. Nous verrons, en étudiant les lois d'action des diastases, que la même anomalie est relevée dans la vitesse d'action de ces dernières. Euler et Ohlsen attribuent cette accélération à la formation d'acide qui agit ensuite comme catalyseur.

Action sur les glucosides. — V. Henri, Bierry et Ranc d'une part, Lesure de l'autre, ont étudié l'action des rayons chimiques sur les glucosides.

Les premiers auteurs ont vu apparaître le pouvoir réducteur après une insolation de vingt-deux heures, dans des solutions d'amygdaline, d' α et de β méthylglucosides.

Lesure a montré la grande sensibilité de l'arbutine dont les solu-

tions présentent, au bout de cinq minutes, un commencement de dédoublement en glucose et en hydroquinone, bientôt suivi de l'oxydation de ce dernier corps en quinone. L'aucubine et la gentiopirine demandent, pour acquérir un pouvoir réducteur, une irradiation de trois heures.

De ces expériences, on peut rapprocher celles de J. Pougnet relatives à l'apparition de l'odeur sous l'influence des rayons ultraviolets, dans les plantes à coumarine (Asperule, Mélilot, Herniaire) ou à glucosides dédoublables (crucifères, laurier-cerise). Il a complété cette étude en recherchant l'action des rayons ultraviolets sur les gousses vertes de vanille. On sait que la vanilline n'existe pas dans les gousses, mais provient de l'action d'une émulsine sur la coniférine, suivie de l'oxydation de l'alcool coniférylique formé. Pougnet a réussi à provoquer cette formation par l'action des rayons ultraviolets et a constaté que la présence du manganèse dans les tissus de la gousse accélère sensiblement cette action.

Action sur les matières amylacées. — Th. Nogier et Gautier avaient montré que les rayons ultraviolets décolorent les produits colorés, que donne l'iode avec l'amidon et le glycogène.

Massol, se servant d'amidon soluble, a vu que sous l'action d'une lampe à mercure en quartz, consommant 300 watts, la teinte franchement bleue que donne le liquide avec l'iode passe par le violet, le rouge, le rose pour arriver au jaune comme cela se produit dans la saccharification de l'amidon. La solution acquiert la propriété de réduire très nettement la liqueur de Fehling. L'auteur s'est assuré que cette action, si semblable à celle de la diastase du malt, n'est due ni à la température, ni à la réaction acide, ni à l'eau oxygénée qui se forme du reste en très faible quantité. Les conclusions de Massol ont été reprises et vérifiées par Euler et Lindberg, Neuberg, Bielicki et R. Wurmser.

Action sur la glycérine. — Bierry, V. Henri et Ranc ont observé que l'irradiation de la glycérine donne naissance à des produits différents suivant la réaction du milieu. Ils ont obtenu en milieu alcalin du β -acrose et du glycérose en milieu neutre.

Action sur l'acide lactique. — Marc Landau, après D. Berthelot et Gaudechon et Hans Euler, a constaté la décomposition de ce corps avec dégagement d'acide carbonique et d'alcool éthylique.

Synthèse des hydrates de carbone. — Nous avons vu plus haut que, sous l'action des rayons chimiques, l'acide carbonique se transforme en oxygène et en oxyde de carbone, et que ce dernier corps, en présence de la vapeur d'eau, la décompose en hydrogène et acide carbonique. Cet hydrogène naissant, se trouvant en contact avec un

excès d'oxyde de carbone, se combine avec ce gaz pour donner de l'aldéhyde formique très condensé. Or, Fischer a montré qu'en présence d'une base faible, la condensation de l'aldéhyde formique se produit sur 6 molécules au lieu de 3 et donne du glucose. On peut donc dire que D. Berthelot et Gaudechon, en réalisant la synthèse de l'aldéhyde formique par la lumière ultraviolette, ont élucidé, en partie, la question si controversée et si importante de la synthèse chlorophyllienne.

341. Action des rayons ultraviolets sur les composés quaternaires. — Action sur les amides. — D. Berthelot et Gaudechon ont également réalisé l'union de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque et obtenu la formation de la formiamide, qui peut jouer un rôle important dans la formation des matières albuminoïdes.

Le même produit est décomposé par l'irradiation ultraviolette en oxyde de carbone, ammoniaque, hydrogène, et certains produits complexes contenant le radical $Az H^2$.

L'urée est de même décomposée en méthane, hydrogène, ammoniaque, acide carbonique, et un résidu, possédant un pouvoir réducteur.

Action sur les nitriles. — Le cyanogène se polymérise et forme du paracyanogène; en présence de l'oxygène, il donne de l'acide carbonique et de l'azote.

Action sur les alcaloïdes et d'autres produits azotés. — Lesure a étudié l'action des rayons ultraviolets sur les sels d'alcaloïdes et a vu que l'ésérine, l'apomorphine, la morphine se décomposent et se colorent sous l'influence de l'irradiation.

De même la cryogénine (métabenzamidosemicarbazide) se décompose en se colorant en violet, lorsqu'elle est en solution dans l'eau, en orange ou en brun lorsqu'elle se trouve en émulsion avec la gélatine (Bordier et Nogier).

342. Action des rayons ultraviolets sur les composés biologiques. — Action sur les matières colorantes du sang. — Bordier, Nogier et Morel, puis Hasselbach ont montré que, sous l'influence des radiations de $\lambda = 3100 \text{ \AA}$ environ, l'oxyhémoglobine se transforme en méthémoglobine d'abord, puis en hématine. D'après Hasselbach, l'hémoglobine réduite résiste à la lumière. Dans le vide, la méthémoglobine se transforme en hémoglobine réduite; à l'obscurité, l'oxygène résultant de la décomposition régénère l'oxyhémoglobine. La même réaction se produit en ce qui concerne la carboxyhémoglobine; la présence de corps facilement oxydables

accélère les réactions qui dégagent de l'oxygène, et Hasselbach les considère comme sensibilisateurs de la réaction.

Action sur les produits de sécrétion de l'organisme. — Un processus de réduction, analogue à celui que l'on observe pour les pigments sanguins, a été constaté par Bordier et Nogier sur les matières colorantes de la bile. La biliverdine se transforme rapidement en bilirubine.

Nogier et Gautier ont également étudié les modifications que l'irradiation produit dans les matières colorantes, formées aux dépens de l'indol et du scatol qui se forment au cours de la fermentation intestinale.

Le lait a été particulièrement étudié en raison de sa stérilisation possible. Tous les auteurs signalent le goût désagréable que prend ce liquide sous l'influence de l'irradiation. Bien que la question n'ait pas été élucidée, il est probable que cette modification est due à l'action des rayons sur les graisses du beurre. Se plaçant à un autre point de vue, Talarico a montré que la digestibilité par le ferment tryptique n'est pas modifiée par une irradiation de deux à trois heures.

Action sur la gélatine et les albumines. — Tian a recherché l'action des rayons chimiques sur la gélatine et a vu que les gelées sont liquéfiées, alors que la gélatine solide ou les solutions étendues restent intactes. En raison du grand pouvoir absorbant des solutions de gélatine liquéfiée, il est nécessaire, pour avoir une attaque profonde, d'entraîner, au fur et à mesure, les produits de liquéfaction. Les radiations actives sont inférieures à 3 000 Å.

Sous l'influence de radiations de très courte longueur, G. Dreyer et O. Hansen ont observé la coagulation de l'albumine de l'œuf.

Action sur les produits physiologiques. **Action sur les diastases.** — Downes et Blunt, E. Duclaux, Fernbach ont étudié l'influence de la lumière solaire sur la sucrase, la présure, et ont vu qu'en l'absence d'oxygène, l'altération est presque nulle. Se servant de l'arc électrique, Green montra au contraire que cette atténuation est constante et due principalement à la région la moins réfrangible du spectre. Ses recherches ont porté sur l'amylase du malt et de la salive.

Hertel a repris cette étude (1904) en se servant de l'éclaircissement par une partie bien caractérisée du spectre du magnésium ($\lambda = 2800 \text{ Å}$ à 2750 Å), appartenant à l'ultraviolet. Il observa ainsi que, sous cette influence, la trypsine, l'amylase, la présure perdent une partie de leur action.

Agulhon a constaté que l'influence des rayons traversant le verre

est peu considérable, mais que les radiations au-dessous de 3022 Å exercent une influence altérante sur l'action de la sucrase, de la catalase, de l'émulsine, de la présure, de la pepsine, de la laccase et de la tyrosinase. Le degré de dilution joue un rôle important dans l'intensité de l'action, l'atténuation étant d'autant plus considérable que la perméabilité du milieu est plus grande. La sucrase, l'amylase du malt, sont les plus facilement altérables; l'amylase pancréatique l'est, au contraire, fort peu. D'après Delezenne et Lisbonne, l'action des rayons ultraviolets sur le suc pancréatique se traduit d'abord par la disparition des propriétés lipasiques, puis de la kinase; le trypsinogène est ensuite détruit; l'amylase ne disparaît qu'en dernier lieu.

Chauchard et M^{me} Mazoué ont obtenu des résultats un peu différents. Ils ont trouvé que l'amylase du malt et l'invertine de la levure sont, l'une et l'autre, rapidement atténuées par l'action des rayons ultraviolets; mais l'amylase semble beaucoup plus sensible que l'invertine, si bien que dans un mélange de ces deux diastases, l'amylase est complètement détruite, alors que l'invertine n'est que partiellement atténuée. Il est probable que la présence des matières organiques étrangères joue un grand rôle dans ces contradictions, qui montrent la nécessité de travaux complémentaires sur cette difficile question. Nous devons mentionner à part les recherches de Baroni et Jonesco Mihaiesti, qui ont étudié les modifications apportées par l'irradiation aux propriétés des sérums. Ils ont vu que ces propriétés sont extrêmement fragiles, lorsqu'on opère sur des sérums dilués. Une minute suffit pour détruire le pouvoir alexique, cinq à six pour altérer le pouvoir hémolytique, sept à neuf pour que le pouvoir bactériolytique disparaisse. Les agglutinines et les antitoxines sont plus résistants : néanmoins, un sérum actif n'agglutinait plus le bacille typhique après trente minutes d'irradiation; un sérum antidiphthérique ne protégeait plus le cobaye après avoir été exposé aux rayons pendant quarante-cinq à cinquante-cinq minutes. Enfin l'antisensibilisine est beaucoup plus résistante et les symptômes anaphylactiques apparaissent avec des sérums irradiés pendant deux heures et demie. Au-delà, cette propriété disparaît sans que pour cela, le sérum cesse d'être précipité par les sérums anti.

Action sur les toxines. — L'analogie, sinon l'identité des corps précédents avec les toxines, doit faire supposer *a priori* que ces derniers corps sont atténués par les rayons ultraviolets. Néanmoins Roux n'avait constaté aucune modification par la lumière solaire. Dans le travail cité plus haut, Hertel avait signalé l'altération de la toxine diphthérique. Néanmoins, Courmont et Nogier n'obtinrent

que des résultats peu concluants. M^{lle} Cernovodeanu et Victor Henri montrèrent, au contraire, que la toxine tétanique est rapidement détruite par les rayons ultraviolets, que cette destruction est due aux radiations plus courtes que $\lambda = 3021 \text{ \AA}$ et est indépendante de la température et de l'action de l'oxygène. Les contradictions des auteurs s'expliquent par l'imperméabilité des toxines concentrées, due à la coloration et à la présence de substances colloïdales absorbantes. Aussi l'efficacité des rayons augmente-t-elle avec la dilution.

Baroni et Jonesco Mihaiesti sont arrivés au même résultat, en expérimentant sur la toxine diphtérique et quelques toxines végétales.

343. Action sur les êtres vivants: Action sur les végétaux inférieurs. — On ne connaît que depuis 1908 les propriétés stérilisantes des rayons ultraviolets, dont l'étude a passé rapidement de la théorie à la pratique et a donné une vive impulsion aux recherches sur cette partie du spectre.

L'action de la lumière solaire sur les bactéries avait, depuis les recherches de Downes et Blunt, attiré l'attention de savants tels que E. Duclaux, Arloing, Roux, Santori, Uffelmann, Buchner et Krause; mais les résultats obtenus étaient incomplets et quelquefois contradictoires; néanmoins ils étaient généralement dans le sens d'une action antiseptique des rayons solaires. Janowski et Kotliar, les premiers, signalèrent l'action prédominante des rayons de la partie la moins réfrangible du spectre et furent bientôt suivis dans cette voie par d'Arsonval et Charrin, Leduc, Strebel, Dieudonné, Geisler, Finsen et Bie. Ce dernier montra que, dans l'action antiseptique de la lumière de l'arc, 96 p. 100 de l'action bactéricide appartient aux rayons bleus et aux rayons de plus courte longueur d'onde.

C'est seulement en 1908 que Nogier et Thévenot firent connaître les résultats inattendus que leur avait donnés l'emploi de la lampe en quartz de Kromayer. Nogier reprit ses recherches avec Courmont et réussit à stériliser pratiquement de l'eau, souillée de bacilles typhiques, dans un récipient de 115 litres. La stérilisation par les rayons ultraviolets faisait ainsi un pas décisif. Ces conclusions furent confirmées par de nombreux travaux, parmi lesquels il faut citer au premier rang ceux de Miquel, de Vallet et surtout de V. Henri et M^{lle} Cernovodeanu, qui complétèrent ces recherches par une analyse détaillée du phénomène. Ces derniers auteurs établirent, en effet, que l'effet bactéricide est certainement dû à l'action directe des rayons au-dessous de $\lambda = 2800 \text{ \AA}$, et que ni l'élévation de la température, ni l'action de l'oxygène, ni celle de l'eau oxygénée qui ne se forme, comme nous l'avons vu, qu'en quantité minime, ne prennent une

part sensible à la stérilisation. La nature des microbes influe considérablement sur la durée d'insolation nécessaire, sans que la forme, la taille, la résistance à la chaleur, puissent rien faire préjuger en ce qui concerne ces différences.

Les microorganismes ainsi tués présentent une désorganisation profonde, qui se traduit par l'apparition de granulations, la perte de leur affinité pour certaines matières colorantes et l'apparition d'une affinité anormale pour d'autres. La perméabilité pour les couleurs semble augmentée; les microbes qui prennent le Gram se décolorent par cette méthode après irradiation. De même, le bacille tuberculeux desséché perd son acido-résistance après exposition aux rayons ultraviolets.

Néanmoins, d'après Stassano et Lematte, les bactéries, tuées par irradiation, possèdent d'une manière presque intacte leur faculté d'agglutination et doivent être pour les examens cliniques préférées aux bactéries, tuées par le formol.

La stérilisation est, pour ainsi dire, instantanée; car, avec un débit de 180 litres à l'heure, une seule lampe a assuré la disparition complète de tout germe dans une eau, intentionnellement souillée de *bacterium coli* et contenant plus de 145 000 000 de bactéries par litre. On obtint le même résultat, avec un débit un peu moindre, en opérant sur de l'eau, très largement infectée de *bacillus mesentericus* sporulé, dont les spores sont exceptionnellement résistantes à la chaleur.

L'eau est peu modifiée au point de vue chimique, et n'est nullement nocive, ni pour les animaux, ni pour les plantes (Nogier). Les substances fluorescentes d'origine organique, quel'on trouve fréquemment dans les eaux superficielles, diminuent sensiblement de quantité (Dienert). Ces divers résultats montrent tout l'intérêt que présente l'eau stérilisée par cette méthode pour la brasserie, la cidrerie, l'industrie beurrière (Dornic et Daire), l'industrie des eaux minérales (Lesure). Il est inutile d'insister sur l'utilité qu'elle peut offrir en chirurgie et en pharmacie pour l'obtention de liquides stérilisés. L'emploi de la stérilisation par la lampe à mercure est susceptible de rendre les plus grands services au point de vue hygiénique, tant par l'usage d'appareils ménagers que par l'installation de grands appareils de stérilisation (Vallet, V. Henri, Helbronner et de Reckinghausen), pouvant donner plus d'un million de litres à l'heure avec une dépense de moins de 0 fr. 40 (le kilowatt compté à 0 fr. 10).

Si le succès a été complet pour la stérilisation de l'eau, les autres liquides alimentaires n'ont pas, en raison de leur opacité, donné d'aussi bons résultats. La nécessité de n'opérer qu'en couche

extrêmement mince augmente considérablement le prix de revient. Néanmoins les travaux de V. Henri et Stodel sur le lait, V. Henri et Schnitzler sur les vins, Maurain et Warcollier sur les cidres, Courmont et Nogier sur les bières, indiquent les efforts diversement récompensés qui ont été tentés dans ce sens.

Les brillants résultats obtenus à l'aide de la lampe de quartz à vapeur de mercure dans la stérilisation des liquides, ne doivent pas faire oublier les travaux d'Urbain, Scal et Feige, de Tassilly et Cambier qui ont préconisé l'usage des rayons ultraviolets, produits par une source chimique, non plus que ceux de Billon Daguerre qui, aux rayons de la lampe à mercure, préfère ceux des spectres de gaz raréfiés, tels que CO, CO², H²S, SO².

Action sur les moisissures. — L'action du spectre ultraviolet sur les champignons inférieurs a fait l'objet des recherches de Laurent Raybaud qui, projetant le spectre ultraviolet d'une lampe de quartz sur des cultures de *Phycomyces nitens*, *Rhizopus nigricans*, *Sterygmatocystis nigra*, réussit à obtenir un spectre biologique, rappelant absolument le spectre photographique et présentant une diminution progressive de la culture à partir de 3400 Å environ jusqu'à 2300 Å. Cette dernière limite, supérieure à celle du pouvoir bactéricide, est probablement due à l'absence de pénétration des rayons de courte longueur d'onde.

Action sur les végétaux supérieurs. — Le protoplasma des plantes à chlorophylle est très sensible à l'action des rayons ultraviolets. Au-dessus de 3000 Å, les radiations ultraviolettes sont utiles à la vie végétative de la plante et susceptibles de jouer un rôle dans la synthèse chlorophyllienne, ainsi que nous le verrons plus loin (chap. xxii):

Au-dessous de cette limite, elles sont très nuisibles et provoquent la mort des cellules avec une rapidité analogue à celle de la stérilisation des liquides (Nogier). Maquenne et Demoussy ont montré que le noircissement des feuilles n'est pas dû à l'effet direct de l'irradiation sur la chlorophylle, mais est consécutif à la mort du protoplasma.

En raison de l'épaisseur relative de leur tégument, les graines résistent beaucoup mieux à l'action des rayons ultraviolets (Laurent Raybaud). La germination se fait normalement, mais la jeune plante meurt, si l'irradiation est continuée aussitôt qu'apparaît la chlorophylle.

344. **Action sur les animaux.** — 1° *Sur les animaux unicellulaires.* — Les recherches de Bordier et Horand ont établi que les amibes et les trypanosomes sont rapidement tués par les rayons ultraviolets.

2° *Sur les cellules.* — Hasselbach a montré que les rayons ultraviolets produisent la dissolution des corpuscules du sang. Inversement, lorsqu'il s'agit de préparations sèches, les globules rouges sont fixés et ne subissent plus l'influence hydrolysante de l'eau (V. Henri et M^{lle} Cernovodeanu). Les globules blancs et les autres cellules se comportent comme les organismes unicellulaires.

3° *Sur les animaux pluricellulaires.* — Les rayons ultraviolets exercent sur les animaux des effets tropiques (négatifs ou positifs) et physiologiques (influence sur la croissance ou la pigmentation). Mais leur action chimique se traduit forcément par des modifications des tissus qui présentent un grand intérêt théorique et pratique.

Nous n'insisterons pas ici sur l'étiologie de l'érythème solaire, qui semble bien dû d'une manière prépondérante à l'action des rayons les plus réfrangibles du spectre, ainsi qu'il résulte des recherches de Charcot, Bouchard, Widmark, Hammer, etc. Mais les progrès récents de l'électricité ont donné une importance toute spéciale à l'étude de l'érythème photoélectrique, signalé d'abord par Charcot, et qui, comme l'érythème solaire, se traduit par la rougeur, la chaleur et la tuméfaction de la partie atteinte, s'accompagne d'hyperesthésie cutanée et est suivi de desquamation et de pigmentation. Cette dernière réaction a été interprétée par les uns (Finsen, Giard), comme un processus de défense, par les autres (Bohn, Leredde et Pautrier), comme un processus d'adaptation au milieu. Finsen, puis Nogier, ont bien établi que les seuls rayons ultraviolets doivent être mis en cause dans la production de cet érythème et Wetterer a montré qu'il s'accompagne d'une lésion de l'épiderme et de la partie supérieure du tissu conjonctif papillaire. Nous ne saurions énumérer, même brièvement, les travaux d'ordre thérapeutique, auxquels a donné lieu l'application au traitement des maladies cutanées des effets des rayons ultraviolets sur les téguments humains. Finsen a attaché son nom à cette importante découverte de la photothérapie et a montré que l'on peut obtenir, soit des effets superficiels en irradiant la peau à une brève distance, soit des effets plus profonds en comprimant plus ou moins fortement les tissus. La photothérapie a été la première en date des méthodes si fécondes de radiothérapie. A son effet local altérant, on a opposé l'effet général excitant des radiations de plus grande longueur d'onde que l'on a utilisé dans les bains de lumière, indiqués dans le traitement des maladies par ralentissement de la nutrition.

En dehors de cette action sur les tissus, les rayons ultraviolets comme on pouvait s'y attendre exercent sur l'œil une influence considérable. Heureusement, la rétine est défendue contre leur

action par le cristallin, qui les transforme en rayons de plus grande longueur d'onde, ainsi que l'indique sa fluorescence.

Mais si l'effet est trop violent ou si l'œil se trouve privé de son cristallin comme chez les personnes opérées de la cataracte, on peut observer des troubles passagers de la vision et même parfois des altérations rétiniennes, analogues à celles que Birsch Hirschfeld a provoquées chez le lapin.

Le cristallin semble lui-même ne pas jouer impunément son rôle d'écran protecteur et l'on a accusé les rayons ultraviolets de provoquer l'apparition de la cataracte. Cette opinion, corroborée par le trouble léger que fait apparaître dans cet organe une irradiation un peu forte, a engagé des oculistes, comme Schanz et Stockhausen, à préconiser l'emploi de verres spéciaux, dits verres Euphos, par les personnes professionnellement exposées aux radiations ultraviolettes. D'autre part, on a préconisé dans la thérapeutique oculaire l'usage de lampes à électrodes métalliques (zinc et cadmium), qui donnent des rayons de très faible longueur d'onde facilement absorbés dans les régions superficielles de l'œil.

L'énumération de ces faits, acquis dans ces dernières années, est bien de nature à frapper le biologiste et à montrer l'étroite liaison qui existe entre les phénomènes vitaux et les rayons lumineux, principalement les plus réfrangibles. Nous allons chercher à analyser maintenant le mécanisme d'action de ces radiations.

MÉCANISME DE L'ACTION PHOTOCHEMIQUE

343. *Théories de l'action photochimique.* — Les caractères très spéciaux de l'action photochimique ont provoqué un certain nombre d'explications théoriques de son mécanisme intime.

De nombreux auteurs, tels que Bodenstein, ont invoqué l'action catalytique de la lumière. Le fait d'avoir placé ici cette étude sur l'action des rayons lumineux montre bien que nous nous rangeons à cet avis, sans nous dissimuler, du reste, que cela ne fait pas faire un pas vers la solution du problème. Les phénomènes chimiques provoqués par la lumière, consistent souvent, en effet, en un déplacement plus rapide vers un équilibre nouveau. Certains sont complètement réversibles, comme la polymérisation de l'anthracène, étudiée par Luther et Weigert et les autres transformations de corps solides, décrites par W. Markwald et Stobbe. Il peut donc y avoir, sous l'influence de la lumière, comme sous l'action de la chaleur ou de la pression, un réel déplacement d'équilibre. Mais la constatation de

ce fait ne constitue nullement une explication du phénomène, que nous devons chercher à approfondir davantage.

346. *Réactions photochimiques, endothermiques, exothermiques.* — Pour cela, il faut se porter à la division très nette, établie par Berthelot, entre les réactions photochimiques, qu'il divise en deux catégories.

La première est constituée par les réactions exothermiques, c'est-à-dire qui produisent de la chaleur ou, pour parler le langage actuel, libèrent de l'énergie. Ce groupe, dans lequel il faut ranger la combinaison du chlore avec l'hydrogène ou d'autres corps, la décomposition de l'acide iodhydrique, constitue bien une classe de phénomènes que l'on peut ranger dans la catalyse, telle qu'elle est définie d'après les idées d'Ostwald. Le système tend vers un équilibre, que recule le frottement chimique, dont nous avons parlé plus haut (§ 310). La lumière intervient pour déclencher la réaction ou l'accélérer. Elle joue le rôle typique du catalyseur.

Mais il n'en est plus de même pour la deuxième catégorie de phénomènes photochimiques, qui comprend les réactions endothermiques, c'est-à-dire celles qui s'accompagnent, non plus de dégagement, mais d'absorption de chaleur ou d'énergie. Ici la lumière produit un véritable travail et ne se comporte donc plus comme un simple catalyseur, correspondant à la définition d'Ostwald. Ces phénomènes ne sont pas néanmoins d'une importance négligeable. En dehors des processus de réduction des sels d'argent, des oxydes de mercure, de l'acide azotique, nous devons citer comme appartenant à ce groupe la fixation du carbone par les végétaux sous l'influence de la lumière. La fonction chlorophyllienne, qui ferme le cycle vital à la surface de la terre, est certainement le phénomène photochimique dont l'importance est primordiale et nous aurons à étudier son mécanisme dans un chapitre spécial (chap. XXI).

Les réactions photochimiques endothermiques nécessitent donc une absorption d'énergie, susceptible de se transformer en énergie chimique. Byk avait cherché par le calcul à établir, pour les réactions réversibles, une équation, analogue aux équations thermodynamiques, dans laquelle l'énergie lumineuse remplacerait l'énergie calorifique. D. Berthelot a développé une théorie d'après laquelle le principe de Carnot s'appliquerait à la lumière en substituant le degré de fréquence vibratoire au degré thermique. Il introduit ainsi la notion d'un potentiel photochimique, correspondant à la fréquence du mouvement, et lui attribue des propriétés analogues à celles du potentiel électrique ou de l'élévation thermique (§ 348).

C'est seulement par de nombreuses vérifications numériques, que l'on pourra se rendre compte de la valeur des équations de Byk ou de D. Berthelot. Néanmoins, il semble qu'avec plus de simplicité, la notion de résonance, invoquée également par D. Berthelot, suffit à concrétiser les faits.

347. *Résonance photochimique.* — Nous ne reviendrons pas sur l'étude des phénomènes de résonance que nous avons faite plus haut (chap. xi); mais l'application en est ici facile. Nous avons vu que nous pouvions considérer les vibrations lumineuses comme des oscillations électriques d'une fréquence énorme. Il est possible, en effet, de négliger, pour le moment, le vecteur magnétique que les expériences de O. Wiener ont montré ne pas prendre part aux phénomènes photochimiques. Le résonateur, dans ce cas, est la molécule ou l'atome; c'est lui qui absorbe l'énergie de la lumière incidente. L'absorption nécessaire des rayons actifs, et de ceux-là seuls, s'explique donc parfaitement. L'énergie moléculaire ou atomique est ainsi accrue d'une certaine quantité; c'est cette quantité qui devient disponible pour effectuer le travail chimique, décelé par la nature endothermique de la réaction.

L'un des résultats les plus intéressants, obtenu par D. Berthelot et Gaudechon, est la constatation d'une augmentation considérable d'action des rayons ultraviolets par l'intervention d'une quantité minimes d'un sel d'uranium. La décomposition d'un acide organique avec dégagement d'acide carbonique a été rendue 4 à 5 fois plus rapide, sans que la nature finale des produits de la réaction ait été changée. La concentration du sel d'uranium semble avoir peu d'influence sur l'intensité du phénomène. Il agit donc comme un véritable catalyseur lumineux. Étant donnée la régularité remarquable du spectre des sels d'uranium, qui représente, d'après Becquerel, la série des harmoniques d'une note fondamentale, on comprend que l'atome d'uranium soit particulièrement apte à présenter des phénomènes de résonance, lorsqu'il est frappé par des vibrations d'une période s'accordant avec la période fondamentale ou une des harmoniques qui le caractérisent. L'action de l'uranium semble donc bien due, comme l'indiquent D. Berthelot et Gaudechon, à un phénomène de résonance; mais on peut se demander si cette résonance a pour résultat d'amplifier simplement la vibration et d'en rendre plus grande l'efficacité sur les molécules voisines, ou de provoquer l'émission d'électrons, qui agiraient directement ou indirectement sur les substances expérimentées. Il semble que ce point serait intéressant à élucider; car les raisons, qui militent en faveur de

l'une ou l'autre interprétation, méritent d'être prises en considération.

D. Berthelot et Gaudechon rapprochent la facile décomposition des corps de la série grasse de la continuité de leur spectre ultraviolet et admettent qu'ainsi la résonance peut beaucoup plus facilement s'exercer sur eux, que sur les substances aromatiques à noyau fermé, dont l'absorption est sélective sous forme de bandes. Ces bandes sont comparables à des notes isolées, dont le synchronisme avec la période vibratoire de la source lumineuse est exceptionnel; leur résistance aux rayons ultraviolets serait due à la rareté de cette coïncidence.

Cet argument a certainement sa valeur, mais n'écarte pas d'une manière définitive l'autre hypothèse, que D. Berthelot et Gaudechon ne semblent pas avoir envisagée. En faveur de cette dernière, on peut invoquer l'analogie des phénomènes chimiques provoqués par l'effluve électrique, qui n'est autre qu'un afflux d'électrons. D'autre part, nous avons signalé plus haut les expériences qui ont établi que, le plus souvent, l'ionisation des gaz n'est due aux rayons ultraviolets qu'indirectement et par l'intermédiaire des corpuscules cathodiques, émis par les poussières photoélectriques. On ne peut s'empêcher de trouver là une certaine analogie avec ce qui doit se passer dans les solutions, à l'intérieur desquelles certaines particules, émissives d'électrons comme les molécules des sels d'uranium dans ce cas particulier, rempliraient le rôle joué par les poussières photoélectriques dans l'ionisation des gaz.

Il y a probablement une ventilation à faire entre les résultats de l'action directe des rayons ultraviolets sur une substance déterminée et ceux de l'action indirecte des électrons libérés d'une substance voisine. Cette distinction, qui semble avoir échappé aux auteurs ayant étudié jusqu'ici la question, présente une importance considérable au point de vue de la compréhension du rapport si intime entre l'action des vibrations de l'éther et les phénomènes vitaux.

348. *L'effet photoélectrique et les transformations de l'énergie.* — A cette étude de l'action directe ou indirecte des rayons lumineux, se rattache celle de l'interprétation énergétique des phénomènes photochimiques. Avec les théories thermodynamiques actuelles, on éprouve une certaine répugnance à admettre l'utilisation directe de l'énergie lumineuse. Warburg veut faire intervenir indirectement le facteur température et appliquer directement à la photochimie le principe de Carnot-Clausius sur les machines thermiques; D. Berthelot et Gaudechon rappellent que les fréquences des radiations croissent en raison directe de la température absolue (loi de Plancke),

et que, dans ces conditions, la transformation de la période d'une vibration en une période de fréquence moindre, rend utilisable une certaine quantité d'énergie. Cette énergie est utilisée pour obtenir l'équilibre énergétique nécessaire à la production des réactions endothermiques que les rayons de très courte longueur d'onde sont susceptibles de provoquer. Ils envisagent donc « l'existence d'une entropie radiante $\int \frac{dE}{T}$ qui tend sans cesse à augmenter dans tous les processus irréversibles, et notamment dans tous les processus naturels non accompagnés de compensation. »

Bien que la discussion de ces problèmes thermodynamiques soit en dehors du cadre de cet ouvrage, nous ne pouvons nous empêcher d'indiquer combien la solution du problème apparaît plus simple, si l'on renonce à faire intervenir la température et si l'on admet l'existence de l'effet photoélectrique dans la masse de la solution du corps en expérience. La lumière ultraviolette provoque l'émission d'électrons animés d'une vitesse considérable; ce phénomène est, nous l'avons vu, absolument indépendant de la température. Or, les rayons cathodiques sont une source incontestable d'énergie sous une forme supérieure; il semble donc qu'il n'y a pas à chercher à combler autrement le déficit énergétique des réactions endothermiques provoquées par la lumière. Ainsi il n'y aurait pas à envisager la transformation de l'énergie lumineuse dégradée en énergie chimique supérieure; car la source énergétique réelle serait intramoléculaire et la lumière n'interviendrait qu'en transformant l'état potentiel de cette énergie en état actuel, à la manière d'un détonateur.

Nous savons que la vitesse électronique est fonction étroite de la fréquence vibratoire, conformément aux faits exposés plus haut (§ 173) : il est donc facile de comprendre que, si tel ou tel phénomène nécessite telle ou telle vitesse minima pour se produire, il ne pourra être provoqué que par des rayons d'une longueur d'onde minima déterminée. Ainsi intervient la qualité de la radiation, primant en importance la quantité, comme l'ont montré D. Berthelot et Gaudechon en exposant pendant neuf mois à la radiation solaire des tubes de quartz contenant de l'acétone, des solutions de glucose et de lévulose. Malgré la durée de l'exposition et la quantité de lumière reçue, l'acétone et le glucose n'ont présenté aucune décomposition. Le lévulose seul a donné un dégagement gazeux régulier. D. Berthelot et Gaudechon comparent cet effet photolytique, exigeant un potentiel photochimique minimum, à une décomposition électrolytique, qui exige un potentiel électrochimique minimum. Il semble que

l'analogie serait encore bien plus grande, si l'on faisait intervenir la vitesse des électrons libérés par l'effet photoélectrique.

Cette prédominance de la qualité sur la quantité d'énergie peut être mise en évidence par la comparaison entre l'intensité des effets photoélectriques et la quantité réelle d'énergie, libérée par la lumière. D'après J.-J. Thomson, une plaque métallique soumise à la lumière ultraviolette émet sous forme électrique 0,18 erg par centimètre carré et par seconde, alors qu'un corps noir à 0° C émet, pour la même surface et dans le même temps, 23 000 ergs.

349. *Réversibilité des actions photochimiques.* — Cette notion de spécificité se relie naturellement à la question de la réversibilité, qui semble apparaître dans la plupart des phénomènes photochimiques. D. Berthelot et Gaudechon insistent beaucoup sur cette réversibilité, qu'ils ont relevée dans la plupart de leurs expériences : décomposition et synthèse de l'eau, de l'acide carbonique, des hydrates de carbone, de l'ammoniaque, etc. La production, par les rayons ultraviolets, de ces phénomènes, diamétralement opposés, est certainement mise hors de doute par leurs recherches; mais en résulte-t-il nécessairement que pour une radiation d'une longueur déterminée, la réaction soit réversible, c'est-à-dire puisse se produire indifféremment dans un cas ou dans l'autre, suivant la concentration des composants? C'est ainsi, semble-t-il, qu'il faudrait comprendre la notion de réversibilité dans un sens rigoureusement conforme aux données acquises sur les équilibres chimiques. Nous avouons que, malgré les spéculations dont on l'entoure, nous avons toujours éprouvé une certaine répugnance à accepter la conception de deux effets opposés, provoqués par une même cause, et nous avons toujours cherché à analyser, du plus près possible, les phénomènes expliqués par cette méthode, parfois commode. Nous aurons à revenir assez longuement sur la réversibilité des diastases (chap. xxxix); mais en ce qui concerne les phénomènes photochimiques, il semble que l'on peut donner une explication des faits, sans avoir recours à la notion de réversibilité.

On sait, en effet, que les radiations lumineuses ont parfois des propriétés totalement différentes suivant leur longueur d'onde. L'exemple le plus connu est emprunté à la photographie. Les plaques à l'émulsion de bromure d'argent sont, en effet, sensibles aux rayons les plus réfrangibles du spectre, et cela d'une manière qui ne semble avoir de limite que la perméabilité de la gélatine à la radiation considérée. D'autre part, au contraire, Villard a montré que les rayons infrarouges ont la propriété de faire disparaître l'image

latente. On peut facilement concevoir que des plaques, un peu voilées, exposées à un mélange de rayons infrarouges et ultraviolets, par exemple, présenteront soit une accentuation, soit une diminution du voile suivant la proportion des deux radiations. On ne peut pas dire, néanmoins, que la lumière produit une action réversible sur la plaque photographique, mais bien que l'effet produit sur la plaque représente la somme algébrique des effets produits par chaque radiation isolée, effets qui peuvent être complètement opposés. Nous avons vu qu'il en est de même pour les radiations qui agissent sur la phosphorescence (§ 221). Il semble que l'interprétation doive être la même pour les réactions photochimiques. Les recherches de Tian sur les radiations qui décomposent l'eau, apportent à cette hypothèse un appui expérimental. Nous savons que les radiations ultraviolettes décomposent violemment l'eau oxygénée, et qu'inversement elles provoquent une dissociation de l'eau, s'accompagnant de production anormale de bioxyde d'hydrogène. Tian a pu établir que l'on peut isoler les deux phénomènes. D'après lui, l'eau oxygénée est détruite par les rayons de l'ultraviolet moyen qu'elle absorbe; cette action peut être obtenue seule, si l'on intercepte les radiations de plus courte longueur d'onde. L'eau, au contraire, est décomposée par des radiations de longueur d'onde inférieure à 1900 Å, dont la présence dans la lumière de la lampe à mercure a été démontrée par le même auteur. Il semble donc bien que, suivant la proportion des deux radiations, on obtiendra, dans un mélange, les deux effets opposés et que l'on aboutira, par une exposition prolongée, à un état de régime correspondant à la somme algébrique de l'action des deux radiations. De même D. Berthelot et Gaudechon ont vu que, en faisant agir, sur des sucres, des rayons ultraviolets de longueurs d'onde différentes, on en provoque la décomposition suivant des modes chimiques divers. Il sera intéressant de poursuivre ces recherches et de les étendre aux autres réactions. Nous verrons plus loin quel parti on peut tirer de cette hypothèse pour expliquer la différence entre le rendement des actions diastatiques et celui des actions analogues artificiellement provoquées.

350. *Catalyse lumineuse et libération d'électrons.* — Déjà Roloff, en 1894, avait remarqué que l'action chimique de la lumière consiste essentiellement en un transport de la charge des ions. La théorie des électrons et l'hypothèse des électrons interatomiques permet, comme nous allons le voir, de préciser cette notion.

Les relations de la lumière et de l'électricité n'ont pas à être

développées de nouveau ici; mais nous devons néanmoins établir une comparaison qui s'impose entre les phénomènes thermoélectriques et les phénomènes photoélectriques. En dehors de la libération complète d'électrons qui constitue l'effet Hertz Hallwachs, on peut constater un déplacement des électrons sous l'influence de la lumière, et, de même que nous avons vu (§ 264) la partie chauffée d'un conducteur devenir cathode par rapport à la portion refroidie, l'éclairement d'un segment de conducteur le rend négatif par rapport à une autre partie maintenue dans l'ombre; c'est l'effet Becquerel qui est le principe de la pile photoélectrique et de l'actinomètre Rigollot; l'appareil le plus perfectionné est la cellule au potassium d'Elster et Geitel, basée sur l'effet photoélectrique des métaux alcalins.

L'effet sur le sélénium métallique montre également bien que la résonance photochimique peut avoir pour résultat la libération, dans l'intérieur de la matière, d'électrons, fixés lorsque la substance n'est pas éclairée. Nous avons déjà parlé des singulières propriétés de ce métalloïde (§ 185).

Mais un des phénomènes qui semblent plutôt liés à un effet photoélectrique plutôt qu'à une transformation directe d'énergie, est la persistance photochimique dans les substances insolées.

351. *Persistance de l'action catalytique lumineuse.* — Il est difficile d'expliquer, autrement que par l'effet photoélectrique, la persistance des propriétés photochimiques des substances insolées.

Nous n'insisterons pas sur l'impressionnabilité des plaques photographiques, mises au contact de certaines substances exposées, longtemps auparavant, à la lumière. Ce phénomène, signalé déjà pour le papier, la porcelaine, etc., par Niepce de Saint-Victor, peut s'expliquer par l'action d'une phosphorescence invisible, analogue à celle dont Gustave Lebon a donné une bonne étude (§ 221).

Mais il n'en est plus de même en ce qui concerne les gaz. Draper, dès 1844, avait signalé que le chlore, préalablement insolé, est susceptible de se combiner dans l'obscurité avec l'hydrogène. Les expériences de Draper avaient été partiellement infirmées par Becquerel et Frémy, qui avaient reconnu que, seul, le chlore humide possède cette propriété. Les recherches de Burgess et Chapman, et de Weigert ont établi que, dans le chlore insolé, il se produit des centres de réaction, susceptibles de persister un certain temps dans l'obscurité. Ces centres de réaction possèdent toutes les propriétés des ions gazeux et produisent la condensation d'un jet de vapeur. Nous nous trouvons donc en présence d'un phénomène qui nous est

devenu familier. La lumière, soit directement, soit indirectement par son action photoélectrique sur le récipient ou les poussières, est susceptible d'ioniser les gaz, c'est-à-dire de produire des fragments de molécules, possédant une charge électrique, due à la présence ou à l'absence d'une quantité suffisante d'électrons négatifs. Or la lumière ultraviolette possède la propriété d'ioniser très fortement les gaz possédant un spectre d'absorption. Les rayons visibles, absorbés par le chlore, produisent dans ce gaz un effet analogue. Par analogie, on peut admettre avec Weigert que des noyaux semblables se forment dans les corps liquides, tels que le brome, ou solides, tels que les plaques photographiques.

Il semble donc qu'il y a lieu de généraliser ce mode d'action de la lumière, et attribuer l'action photochimique à une mise en mouvement des électrons interatomiques. L'analogie serait, ainsi, complète avec l'action de la chaleur, de l'électricité et, comme nous allons le voir, des autres catalyseurs.

BIBLIOGRAPHIE

- PETIT, cité par E. BECQUEREL. *La lumière, ses causes et ses effets*, Paris, 1868, t. 11, p. 46.
 CHAPTAL. *Mém. de l'Acad. de Toulouse*, t. 3.
 DORTHEZ. *Ann. de chim.*, t. 2, p. 91.
 MITSCHERLICH. *Ann. chim. et phys.*, série II, t. 37, p. 205.
 SCHEELE. *Traité de l'air et du feu*, 1777.
 SENEBIER. *Recherches sur l'influence de la lumière solaire*, Genève, 1783.
 RITTER. *Journ. de Physique*, 1803, décembre.
 WEDGWOOD. *Journ. Instit. Roy. Grande Bretagne*, juin 1802.
 BÉRARD. *Mémoire de la Société d'Arcueil*, t. 3.
 NIÈPCE DE SAINT VICTOR. *Bull. soc. phot. de Paris*, t. 3, 4, 5, 7. — *C. R. Acad. sciences*, t. 45, t. 46, t. 47, 65, p. 505.
 DAGUERRE. *Histoire et description des procédés du daguerreotype et du diorama*, Paris, 1839.
 BACKMANN. *Ann. chim.*, 1813, t. 85, p. 225.
 W. VOGEL. *Traité de photographie*, Berlin, 1878, complément Berlin, 1883. — *Wied. Ann.*, 1891, t. 43, p. 449.
 SCHRÄTTER. *Ann. chim. et phys.*, série III, t. 38, p. 148.
 EDMOND BECQUEREL. *La lumière, ses causes et ses effets*, Paris, 1868, vol. II, livres II et III.
 EDER. *Handbuch der Photochemie*, Halle, 1906.
 BERTHELOT. *Ann. chim. et de phys.*, 1869, t. 18. — *Mécanique chimique*, t. II, p. 401.
 LUTHER. *Chem. Vorgänge in der Photographie*, Halle, 1899. — *Zeits. physik. Chem.*, 1899, t. 30, p. 628. — *Aufgaben der Photochemie*, Leipzig, 1905.
 TRAUTZ. Article : Actions chimiques de la lumière dans le dictionnaire de Fehling.
 BYK. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1908, t. 62, p. 454.
 STOBBE. *Liebigs Ann.*, 1908, t. 359, p. 1.
 SCHAUM. *Ges. Bef. Naturwiss. Marburg*, 1901, p. 131.
 SCHEFFER, VON HUBL, WIESNER. 15^e Assemblée annuelle de la Deutsche Bunsengellschaft. *Zeitschrift f. Elektrochemie*, 1908, t. 62, p. 445.
 CIAMIGIAN. *Bull. Soc. chimique*, série IV, t. 3, n^o 15.
 ROLOFF. *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 1894, t. 13, p. 327; 1898, t. 26, p. 337.
 GAY-LUSSAC et THÉNARD. *Recherches physicochimiques*, t. 2, p. 186.
 DRAPER. *Philosoph. Mag.*, 1844, 1845. — *Biblioth. univers. de Genève*, t. 53, p. 155 et t. 59, p. 365. — *Ann. chim. de phys.*, série III, t. 38, p. 138. — *Bull. soc. phot.*, t. 7, p. 269; t. 8, p. 17.

- RUMFORD. *Ann. chim. et de phys.*, t. 33.
- BUNSEN et ROSCOE. *Pogg. Ann.*, 1835, 1859, t. 96, p. 373; t. 100, p. 43 et 481; t. 101, p. 255; t. 108, p. 193.
- WILDERMANN. *Proceed. R. Soc.*, 1902, t. 70, p. 66. — *Zeits. f. phys. Chem.*, 1902, t. 41, p. 87 et t. 42, p. 257.
- DYSON et HARDEN. *Journ. Chem. Soc.*, 1902, t. 83-84, p. 201.
- WEIGERT. *Ann. d. Phys.*, 1907, t. 24, p. 243. — *Zeits. f. Elektroch.*, 1908, t. 14, p. 591. — *Zeits. f. physik. Chem.*, 1904, t. 51, p. 297; 1905, t. 53, p. 385. — *Die Chemischen Wirkungen des Lichts*, Stuttgart, F. Ende, 1911.
- LEMOINE. *C. R. Acad. sciences*, 1895, t. 120, p. 440; etc., 121, p. 522. — *Ann. chim. et phys.*, 1895, série VII, t. 6, p. 433.
- HUMBERT. *Journ. pharm. et chim.*, 1856; série III, t. 29, p. 352.
- HARDY et MISS WILCOCK. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1904, t. 47, p. 347.
- VAN AUBEL. *Physik. Zeitschr.*, 1904, t. 5, p. 637.
- CHANOZ. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, 1576 et 1832.
- BOLTZMANN. *Der zweite Hauptsatz der mech. Wärmetheorie*. Wien, 1886. — *Populäre Schriften*, Leipzig, 1905.
- BURGESS et CHAPMANN. *Journ. Chem. Soc., London*, 1906, t. 89, p. 1309. — *Chem. News.*, 1904, t. 90, p. 170.
- GOLDBERG. *Pogg. Ann.*, 1862, t. 117, p. 536.
- DEWAR. *Chem. New.*, 1894, t. 70, p. 252.
- A. et L. LUMIÈRE. *C. R. Acad. sciences*, 1899, t. 128, p. 359 et 549.
- HERSCHELL. *Britis. Chem Assoc.*, 1839. — *Philos. Transact.*, 1842, p. 181.
- CHASTAING. *Ann. chim. et phys.*, 1877, juin.
- LE REBOURS. *C. R. Acad. sciences*, t. 23, p. 634.
- DAVY. *Philosophie chimique*, t. 1, p. 235.
- FOUCAULT et FIZEAU. *C. R. Acad. sciences*, t. 23, p. 679. — *Journ. pharm. et chim.*, t. 7, p. 293.
- VILLARD. *Société française de Physique*, 1904, n° 219, p. 2.
- TIAN. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1012 et 1483.
- VICTOR HENRI et WURMSER. *C. R. A. S.*, 1912, t. 155, p. 503.
- MARCEL BOLL. *C. R. A. S.*, 1913, t. 156, p. 138 et 313.
- ANDREY. *Jour. Soc. Phys. chim. russe*, 1911, t. 43, p. 1342.
- PRINGSHEIM. *Wiedem. Ann.*, 1887, t. 32, p. 384.
- DIXON. *Zeitsch. physik. Chem.*, 1903, t. 42, p. 318.
- LUTHER et GOLDBERG. *Zeitsch. physik. Chem.*, 1906, t. 56, p. 43.
- WOLLASTON. *Philos. transact.*, 1802, t. 92.
- SORET. *Arch. des sciences physiques et naturelles*, 1878, série II, t. 61, p. 333; série III, 1880, t. 6; 1883, t. 9, p. 516; t. 10, p. 429; 1890, t. 23. — *C. R. Acad. sciences*, 1893, t. 97, p. 1269.
- CORNU. *Journal de physique*, 1879, t. 8, p. 185.
- SCHUMANN. *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissens.*, 1893, t. 102, p. 415.
- DE GRAMMONT et DE WATTEVILLE. *C. R. Acad. sciences*, 1908, t. 147.
- STREBEL. *Deut. med. Zeitung*, 1901.
- BANG. *Deuts. med. Wochenschrift*, 1901.
- BROCA et CHATIN. *C. R. Acad. sciences*, mars 1902.
- EDER et VALENTA. *Beiträge zur photochemie und Spektralanalyse*, 1904.
- DIHÉRE. Absorption des rayons ultraviolets par les albuminoïdes, etc., Fribourg, Franière, 1909. — *C. R. soc. biol.*, 1906, t. 61, p. 656 et 718.
- DIHÉRE et DE ROGOWSKI. *C. R. A. S.*, 1912, t. 154, p. 653.
- LYMANN. *Ann. d. Physik.*, 1907, t. 77, p. 777. — *Amer. Phys. Soc.*, 1908, t. 26, p. 412. — *Astrophys. Journ.*, 1908, t. 27, p. 87 et t. 28, p. 52. — *Nature*, sept. 1909.
- M. BERTHELOT, WARBURG. V. bib. *effluve*. Chapitre précédent.
- STOKES. *Philosoph. Trans.*, 1862.
- BUISSON et FABRY. *Rev. gén. des sciences*, 1910, t. 22, p. 317. — *C. R. A. S.*, 1913, t. 156, p. 782.
- COURMONT et NOGIER. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 148, 149.
- COURMONT, NOGIER et ROCHAIX. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149; 1910, t. 150, 151.
- NOGIER. *Arch. électr. med. exper. et clin.*, 1910, *passim*.
- SCHINCAGLIA. *Il Nuovo Cimento*, 1908, p. 480.
- MILLER. *Philos. Trans.*, 1862.
- LIVEING et DEWAR. *Proceed. Roy. Soc.*, 1883, t. 35.
- HARTLEY et HUNTINGTON. *Proc. Roy. Soc.*, 1879, t. 192; 1882, t. 221. — *Proc. chem. Society*, 1880, 1882, 1891.

- DE CHARDONNET. *C. R. Acad. sciences*, 1881, t. 93; 1882, t. 94 et 95; 1883, t. 96.
 BOREL. *C. R. Acad. sciences*, 1895, t. 120.
 AGAFONOFF. *C. R. Acad. sciences*, 1898, t. 126.
 H. BECQUEREL. *Journ. de Physique*, 1889, t. 8.
 PAUER. *Wied. Ann.*, 1897, t. 61.
 MAGINI. *Journ. de chimie physique*, 1904, t. 2, p. 403.
 KREUSLER. *Ann. d. Physik.*, 1901, t. 6, p. 412.
 VICTOR HENRI et MARC LANDAU. *C. R. A. S.*, 1913, t. 156, p. 697.
 KRÜGER et MÖLLER. *Phys. Zeitschrift*, 1912, t. 13, p. 720.
 G. LEBON. *Évolution de la matière*, Paris, Flammarion, 1906, p. 329. — *Évolution des forces*, Paris, Flammarion, 1906.
 BIELICKI et VICTOR HENRI. *C. R. A. S.*, 1912, t. 155, p. 1617.
 GERHARD KRÜSS. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1888, t. 2, p. 312.
 PAUL KRÜSS. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1905, t. 51, p. 257.
 BLYTH. *Journ. of the Chem. Society. Trans.*, 1899, t. 75, p. 1162.
 GRABE. *Diss. Inaug. Dorpat*, 1892.
 RUD. KOBERT. *Pflügers Arch.*, 1900, t. 82, p. 626.
 D'ARSONVAL. *Arch. physiol. norm. et path.*, 1899, série V, t. 2, p. 340.
 GAMGEE. *Zeits. f. biol.*, 1896, t. 34, p. 505.
 HELLER. *Diss. Inaug. Rostock*, 1904.
 LEWIN, MIETHE et STENGER. *C. R. Acad. sciences*, 1906, t. 143, p. 115. — *Pflügers. Archiv.*, 1907, t. 128, p. 80.
 THIELE. *Zeits. f. angew. Chem.*, 1909, t. 22, p. 2472. — *Ber. d. deut. Chem. Gesell.*, 1907, t. 40, p. 4914.
 D'ARCY. *Phil. Magaz.*, 1902, t. 3, p. 42.
 MIROSLAW KERNBAUM. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149, p. 273 et *passim*. — *Radium*, 1908, t. 5, p. 225.
 VAN AUBEL. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149, 29 nov.
 BERTHELOT et GAUDECHON. *C. R. Acad. sciences*, 1910, 1911, 1912, 1913, *passim*, très nombreuses communications. — *Journ. de pharmacie et de chimie*, 1^{er} juillet 1910.
 BERTHELOT. *Rev. gén. des sciences*, 1911, t. 22, p. 322.
 MAURICE LOMBARD. *C. R. Acad. sciences*, 1910, 24 janvier, t. 150.
 TIAN. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1012 et 1483.
 COHEN. *Ber. d. deuts. Chem. Gesellschaft.*, 1910, t. 63, n^o 5, p. 880.
 LÉNARD. *Ann. Physik.*, 1900, t. 70, p. 486.
 WANBURG et REGENER. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin*, 1904, t. 1228.
 CHAPMANN, CHADWICK et RAMSBOTTOM. *Journ. Chem. Society*, 1907, t. 91, p. 942.
 GUNTZ et MINGUIN. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 398.
 HERCHFINKEL. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149, p. 395.
 L. MARMIER. *C. R. A. S.*, 1912, t. 154.
 P. JOB et M. BOLL. *C. R. A. S.*, 1912, t. 155, p. 826.
 LESURE. *Journ. pharm. et chim.*, 16 juin 1910.
 E. DUCLAUX. *Microbiologie*. Paris, 1883, p. 172. — *Traité de microbiologie*, t. II, Paris, Masson, 1899, p. 221. — *Ann. Institut Agronomique*, 1887.
 GILLOT. *Bull. Acad. Roy. de Belgique*, 1900, p. 863.
 V. HENRI, BERRY et RANC. *C. R. Société biologie*, 1910. — *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 535 et 1629. — *Journ. phys. et pathol.*, 1911. — *C. A. R. S.*, 1912, t. 155.
 H. EULER et ÖHLSSEN. *Journ. de chim. physique*, 1911, t. 9, p. 417.
 POUGNET. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1184.
 MASSOL. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 902.
 BIELICKI et WURMSER. *C. R. A. S.*, 1912, t. 154, p. 1429.
 NOGIER et GAUTIER. *C. R. Soc. biol.*, 1908, 19 décembre et 1910, *passim*.
 MARC LANDAU. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1308; 1912, t. 155, p. 403.
 HAUS EULER. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1911, t. 71, p. 311.
 BORDIER et NOGIER. *Arch. électricité médicale, expérim. et clin.*, 1908.
 NOGIER et MOREL. *Arch. électr. méd. expérim. et clin.*, 1909.
 HASSELBACH. *Arch. électr. méd. expérim. et clin.*, 1910.
 TALARICO. *C. R. Soc. biol.*, 1910.
 DOWNES et BLUNT. *Proced. Roy. Societ.*, 1877, t. 26; 1878, t. 28.
 FERNBACH. *Ann. Institut Pasteur*, 1888, t. 3, p. 473.
 GREEN. *Philos. Trans. of Roy. Soc.*, 1877, p. 167.
 HERTEL. *Zeitschrift f. Allgem. Physiol.*, 1904, t. 4, p. 1.

- AGULHON. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 372.
 DELEZENNE et LISBONNE. *C. R. A. S.*, 1912, t. 155, p. 788.
 CHAUCHARD et Mlle MAZOUÉ. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1709.
 BARONI et JONESCO MIHAIEȘTI. *C. R. Soc. biol.*, 1910, t. 63, p. 373 et 69, p. 227.
 ROUX. *Ann. Inst. Pasteur*, 1887, t. 1, p. 445.
 Milles CERNOVODEANU et V. HENRI. *C. R. Acad. sciences*, 1900, t. 149, p. 365; 1910, 1911, *passim*.
 ARLOING. *C. R. Acad. sciences*, 1885, t. 100, p. 378 et 101, p. 501.
 JANOWSKI. *Centralbl. f. bakteriol.*, 1890.
 KOTLIAR. *Vratch.*, 1892, n° 39, in *Ann. Inst. Pasteur*, mai 1893.
 D'ARSONVAL et CHARRIN. *Semaine médicale*, 1894.
 DIEUDONNÉ. *Arb. d. k. Gesundk.*, t. 9, p. 357.
 GEISLER. *Centralbl. f. bakter.*, 1892, vol. 2.
 FINSEN. *La photothérapie*, Paris, Naud, 1899.
 BIE. *Mittheil. aus Finsens Lichtinstitut*, Leipzig, Vogel, 1900.
 NOGIER et THÉVENOT. *Arch. électricité médicale, expér. et clin.*, 1907.
 MIQUEL. *Rapport au préfet de la Seine*, 1909.
 VALLET. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 150.
 STASSANO et LEMATTE. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 623.
 DIENERT. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 150.
 DORNIC et DAIRE. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149, p. 351.
 V. HENRI, HELBRONNER et RECKINGLAUSEN. *C. R. Acad. sciences*, 1910, *passim*.
 V. HENRI et STODEL. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 148.
 V. HENRI et SCHNITZLER. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149.
 MAURAIN et WARGOLLIER. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149, p. 155.
 URBAIN, SEAL et FEIGE. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 150; t. 151.
 TASSILY et CAMBIER. *C. R. Acad. sciences*, 1^{er} août 1910.
 BILLON-DAGUERRE. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149, p. 810.
 LAURENT RAYBAUD. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149, p. 631.
 MAQUENNE et DEMOUSSY. *C. R. Acad. sciences*, 1909, t. 149, p. 756.
 BORDIER et HORAND. *Lyon médical*, 1910, mars-mai.
 CHARCOT. *C. R. Soc. biol.*, 1858.
 BOUCHARD. *Recherches sur la pellagre*, 1862.
 WIDMARK. *Hygica. Festband*, 1889, t. 3.
 LEREDDE et PAUTRIER. *Photothérapie et photobiologie*, Paris, Naud.
 WETTERER. *Arch. élect. méd. expér. et clin.*, 1907.
 SCHANZ, STOCKHAUSEN. *Arch. élect. méd. expér. et clin.*, 1910.
 V. également FOUILLET. *L'Ultraviolet, ses propriétés, ses applications*, Paris, Maloine, 1910.
 BODENSTEIN. *Zeitsch. physik. Chem.*, 1897, t. 22, p. 23.
 MARKWALD. *Zeits. physik. Chem.*, 1899, t. 30, p. 140.
 D. BERTHELOT. *Rev. gén. des sciences*, 1911, t. 22, p. 322 et *C. R. Acad. sciences*, *passim*, 1909, 1912.
 O. WIENER. *Wied. Ann.*, 1890, t. 40, p. 203; 1893, t. 55, p. 225.
 RIGOLLOT. *C. R. Acad. sciences*, 1893, t. 116, p. 207. — *Journ. de phys.*, 1897, série III, t. 6, p. 520.
 ELSTER et GEITEL. *Physik. Zeitschrift*, *passim*, 1909-1911.

CHAPITRE XXII

LA FONCTION CHLOROPHYLLIENNE

352. *Importance de la fonction chlorophyllienne au point de vue énergétique.* — Nous n'avons pas l'intention de donner ici un exposé complet de l'action chlorophyllienne qui, en assurant le retour du carbone dans le cycle vital, rend la continuité de la vie possible à la surface de la terre. Nous voulons simplement chercher si le mécanisme de cette fonction biologique, dont l'importance est capitale, ne peut se rapprocher des actions électroniques que nous avons étudiées jusqu'ici et si les conquêtes récentes de la physique ne peuvent apporter un peu de clarté dans cette question, dont certains points restent obscurs malgré la multiplicité des travaux qui y ont été consacrés.

La fonction chlorophyllienne consiste essentiellement dans la fixation, par les plantes vertes, de l'acide carbonique de l'air et dans sa transformation en composés hydrocarbonés, contenant une somme d'énergie utilisable plus grande que celle du corps assimilé. En un mot, l'acide carbonique, étant le produit ultime de l'oxydation du carbone, semble avoir épuisé toute l'énergie potentielle pouvant résulter de son action chimique. Sous l'influence de la fonction chlorophyllienne, le carbone, acquiert à nouveau une énergie chimique potentielle élevée, susceptible d'être utilisée pour la vie végétale ou animale. Une telle réaction est forcément endothermique, c'est-à-dire accompagnée d'absorption de chaleur c'est-à-dire d'énergie. Si l'on veut employer une comparaison mécanique plus objective, l'action chlorophyllienne se comporte comme une force, relevant à une certaine hauteur un poids parvenu au bout de sa course descendante et lui restituant une certaine énergie potentielle.

L'intérêt théorique de la question n'est donc pas moindre que son intérêt pratique, puisqu'il s'agit là d'une exception apparente à la

dégradation de l'énergie et que l'origine de la réaction semble bien être la lumière que l'on est habitué à considérer comme une source d'énergie sans valeur pratique.

Les facteurs, mis en œuvre dans la fonction chlorophyllienne, sont : en premier lieu, le corps spécifiquement actif, la chlorophylle; en deuxième lieu, la source d'énergie, c'est-à-dire la lumière; en troisième lieu enfin, la substance passive, l'acide carbonique.

LA CHLOROPHYLLE

353. *Étude chimique.* — On a, bien entendu, voulu voir dans l'action chlorophyllienne une réaction chimique, liée à la composition élémentaire et à la structure moléculaire de la chlorophylle. Aussi les travaux pour la détermination exacte de ces deux facteurs se sont-ils multipliés sans parvenir, disons-le de suite, à un résultat catégorique.

Citons, par ordre chronologique, les recherches de Sennebier, Proust et Vauquelin, Pelletier et Caventou, Macaire Princep, Berzelius, Mulder, Pflaundler, Verdeil, Morot, Frémy dont les recherches marquent une époque dans cette étude, Liebermann, Filhol, Muller, Gerland et Rauwenhoff, Askenasy, Wolheim, Kraus, Pringsheim, Hansen, Hoppe Seyler, Tschirch. Les travaux de ce dernier auteur présentent une certaine importance du fait que, le premier, il émit des doutes sur l'identité entre les produits obtenus par ses prédécesseurs et la substance réellement présente dans la feuille. Il est vrai que Schemk a fait à Tschirsch le reproche d'être tombé dans la même erreur expérimentale.

La chlorophylle vraie ne peut en effet supporter la brutalité des réactifs avec lesquels il est procédé à son isolement; les corps obtenus ne sont pas même le cadavre de la chlorophylle, suivant l'expression pittoresque d'Étard, mais des parcelles relativement fixes de ce cadavre. De ces parcelles, la plus importante est la chlorophyllane, étudiée par Gautier, Rogalsky, Hoppe Seyler, et probablement identique à l'érythrophyllé de Bougarel. D'après Schemk et Marchlewsky, il s'agit là véritablement d'un corps quaternaire chimiquement défini; il en est de même d'autres corps dérivés tels que la phylloxanthine, la phyllocyanine, l'alkachlorophylle d'Hansen, la phyllotaonine, la phylloporphyrine, etc. Il est à remarquer que l'étude de ces composés, intéressante, comme nous le verrons plus loin, pour la comparaison entre le pigment vert des végétaux et l'hémoglobine, n'a pas fait avancer d'un pas la question du mécanisme de la fonction chlorophyllienne.

354. *Pluralité des chlorophylles.* — L'espoir que l'on pouvait nourrir de trouver une théorie chimique satisfaisante basée sur la composition chimique de la chlorophylle, a été complètement déçu par le fait de la pluralité des chlorophylles, indiquée par Gautier, après Angström, Horshmar, Herapath, développée et mise hors de doute par Étard. Ce dernier auteur, dans de magistrales recherches, a établi que non seulement les chlorophylles des diverses plantes ne sont pas chimiquement identiques, mais même qu'une même espèce végétale possède plusieurs chlorophylles chimiquement distinctes. Il a pu isoler de la luzerne deux médicophylles ayant pour formules la première $C^{28}H^{43}AzO^4$, la seconde $C^{42}H^{63}AzO^{11}$. Les pigments verts, chimiquement distincts, sont encore plus nombreux dans l'ivraie dont Étard a extrait 6 loliophylles dont les formules sont comprises entre $C^{28}H^{41}AzO^5$ et $C^{150}H^{257}AzO^{21}$, dans le chanvre qui lui a donné 6 cannabiphylles, dans la fougère où il a rencontré 3 aspidiophylles, contenant une proportion d'azote encore moindre. En plus de ces différences de formules, les différents pigments isolés possèdent des propriétés chimiques absolument différentes. Il est difficile, après cela, d'affirmer dans des corps si distants une action chimique identique, aboutissant à la réaction qui caractérise la fonction chlorophyllienne. C'est donc ailleurs qu'il faut chercher cette unité.

355. *Étude physique.* — Le caractère commun qui rapproche les différentes chlorophylles est, par définition même, la manière dont elles se comportent vis-à-vis de la lumière. Leur couleur verte peut les caractériser grossièrement; mais si l'on veut pousser plus loin l'étude, on voit que la lumière provoque sur leurs solutions deux ordres de phénomènes très importants : la fluorescence et l'absorption.

Fluorescence. — La fluorescence des solutions de chlorophylle a été signalée pour la première fois par Edmond Becquerel, étudiée ensuite par Timiriazeff. Elle consiste dans l'émission d'une lueur rougeâtre, dont la longueur d'onde est voisine de la bande principale d'absorption du spectre chlorophyllien. Hagenbach et Tschirch ont montré que cette longueur est comprise entre $\lambda = 6800 \text{ \AA}$ à $\lambda = 6200 \text{ \AA}$. L'importance de cette propriété semble avoir été jusqu'ici méconnue; mais les recherches récentes sur le mécanisme de la phosphorescence et ses rapports avec l'électronique sont de nature à en réveiller l'intérêt. Néanmoins il est regrettable que ce caractère n'ait pas fait l'objet des recherches d'Étard. Il eut été intéressant de connaître positivement si, comme il est probable, la fluorescence est

un caractère commun à toutes les espèces chlorophylliennes qu'il a décrites.

Spectre d'absorption de la chlorophylle. — En revanche, dès le début des études spectroscopiques, l'étude des bandes d'absorption de la chlorophylle a fait l'objet d'un grand nombre de recherches, parmi lesquelles il convient de citer chronologiquement celles de Brewster, Harting, Sachs, Melde, Stokes, Hagenbach, Lommel, Sorby, E. Becquerel, Kundt, Chautard, Gerland, Wiesner, Pringsheim, Russell et Lapraik, Engelmann, Reinke, Timiriazeff, Stenger, Wolheim, etc.

Le spectre d'absorption de la chlorophylle se compose de sept bandes obscures. Quatre sont situées dans la partie la moins réfrangible du spectre solaire; trois autres dans la partie la plus réfrangible; mais ces dernières sont d'autant plus faibles que la chlorophylle est plus complètement débarrassée de xanthophylle, autre pigment végétal auquel elle est habituellement associée dans la feuille.

De toutes ces bandes, la plus large, la plus intense et la plus nettement délimitée est la première. Elle est placée au voisinage des raies B et C du spectre; ou, plus exactement, elle est comprise, d'après Chautard, entre $\lambda = 6700 \text{ \AA}$ et $\lambda = 6350 \text{ \AA}$, tout en pouvant augmenter ou diminuer d'intensité et de largeur, suivant la concentration plus ou moins grande de la solution. On voit qu'elle correspond, à peu près, comme nous l'avons signalé plus haut au spectre de fluorescence de la chlorophylle. Les autres sont situées respectivement, d'après Chautard : 1° de $\lambda = 6220 \text{ \AA}$ à $\lambda = 5910 \text{ \AA}$; 2° de $\lambda = 5870 \text{ \AA}$ à $\lambda = 5650 \text{ \AA}$; 3° de $\lambda = 5430 \text{ \AA}$ à $\lambda = 5300 \text{ \AA}$. Ces dernières sont moins importantes et c'est la première bande $\lambda = 6700 \text{ \AA}$ à $\lambda = 6350 \text{ \AA}$ qui constitue l'élément caractéristique du spectre de la chlorophylle.

Plusieurs questions se posent naturellement à l'esprit quand on sait : 1° que la chlorophylle isolée ne peut être absolument assimilée à la chlorophylle de la feuille vivante, 2° qu'il existe un grand nombre de chlorophylles, différant chimiquement les unes des autres.

Lommel, a le premier, éclairci la question de l'identité du spectre de la chlorophylle isolée et du spectre de la feuille vivante. Ce dernier est un peu plus complexe, surtout dans la partie située du côté du violet, par suite de la multiplicité des pigments et de la présence habituelle de la xanthophylle et de la carotène. Mais néanmoins les quatre bandes rouges et jaunes de la chlorophylle apparaissent très nettement.

La seule différence entre le spectre de la feuille et celui de la

solution est que la totalité des bandes semble un peu décalée vers le rouge. Kundt a montré que ce déplacement est principalement dû, comme pour d'autres matières colorantes, à la grandeur de l'indice de réfraction du dissolvant. Il semble donc probable que dans la feuille vivante, la chlorophylle est unie à un corps doué d'un fort pouvoir dispersif. On peut, en effet, expérimentalement reproduire le décalage des bandes vers le rouge, en mélangeant artificiellement la chlorophylle avec de la gélatine.

La deuxième question a fait l'objet des recherches d'Etard qui a minutieusement étudié les spectres des différents pigments verts, isolés de la luzerne, de l'ivraie, du chanvre, de la fougère, de la bourrache, etc. La coïncidence des maxima d'absorption pour ces différentes espèces de végétaux ou de pigments n'est pas absolument identique; mais tous les corps étudiés donnent néanmoins une bande dont l'axe se trouve entre $\lambda = 6750 \text{ \AA}$ et $\lambda = 6620 \text{ \AA}$. La coïncidence pour cette propriété physique est donc beaucoup plus parfaite que pour n'importe laquelle des propriétés chimiques, possédées par les chlorophylles étudiées.

Cette observation nous semble capitale, et, sans que l'on puisse encore rien en conclure, il apparaît comme préférable, pour découvrir le mécanisme de l'action des chlorophylles, de rechercher du côté de leurs propriétés physiques, qui se montrent presque identiques, plutôt que du côté de leurs propriétés chimiques, dont nous avons vu plus haut la diversité.

LA LUMIÈRE

356. *Historique.* — Le fait primordial de la fonction chlorophyllienne fut établi par Bonnet (de Genève) qui, en 1762, montra que les feuilles vertes, plongées dans l'eau non bouillie, dégagent des gaz sous l'influence de la lumière solaire. Mais la nature de ces gaz fut l'objet d'une discussion entre Priestley et Scheele. Pour Priestley, les gaz dégagés régénéraient l'air et le purifiaient, alors que, d'après Scheele, les plantes souillaient l'air de la même manière que les animaux. Ce fut Ingenhouz, en 1779, qui mit les deux savants d'accord en montrant que le fait, signalé par Priestley, n'est vrai que sous l'influence de la lumière solaire, et que, lorsque l'expérience est faite à l'obscurité, les plantes dégagent bien de l'air impur, conformément à l'observation de Scheele.

La nécessité de l'action lumineuse dans la fonction chlorophyllienne était, dès lors, établie; et les expériences ultérieures eurent

surtout pour but de déterminer l'influence de l'intensité lumineuse et de la qualité de la lumière active.

357. I. *Action de l'intensité lumineuse.* — Il existe évidemment une intensité minima de la lumière, au-dessous de laquelle le phénomène chlorophyllien ne se manifeste pas; mais peu d'expériences ont porté sur la détermination de ce minimum. Boussingault a montré que les feuilles de laurier-cerise cessent de dégager de l'oxygène, lorsque le soleil couchant a disparu de l'horizon. Une difficulté consiste à séparer le dégagement d'oxygène aux dépens de l'acide carbonique du phénomène inverse, dû à la respiration des végétaux et qui consiste en l'élimination d'acide carbonique accompagnée d'absorption d'oxygène. La coexistence à la lumière des deux fonctions chlorophyllienne et respiratoire a longtemps entaché d'erreur les résultats obtenus. Nous aurons à revenir sur ce point important à propos des belles expériences de Bonnier et Mangin.

En tout cas, partant de ce minimum, la courbe qui représente la quantité d'oxygène dégagée dans un même temps en fonction de l'intensité lumineuse, correspond, d'après Wolkoff, à une proportion simple. Famintzin, par des expériences précises, a démontré le premier que cette loi n'est vraie que dans certaines limites et que la courbe tend vers un maximum, au delà duquel une augmentation de l'éclairement a plutôt pour résultat une diminution qu'une augmentation de la quantité d'oxygène produite. Il existe donc, pour chaque plante, un optimum d'intensité lumineuse, correspondant à un maximum d'action de la fonction chlorophyllienne. Ce fait est corroboré par des observations de Boussingault et par des expériences très précises de Reinke, dont le principe est basé sur la numération des petites bulles gazeuses, dégagées pendant une minute par une même plantule, plongée dans l'eau. On emploie la lumière solaire et l'on détermine les intensités relatives en éloignant plus ou moins la plantule d'une lentille convergente, fixée dans le volet d'une chambre noire. Le dispositif de Reinke permettait d'obtenir facilement des intensités variant de 1 à 8 et de 1 à $\frac{1}{16}$. Voici le nombre des bulles dégagées dans ces conditions :

| | | | | | | | | | | |
|------------------------------|----|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----|----|----|----|
| Intensités | 1 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{16}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{4}$ | 1 | 2 | 4 | 8 |
| Nombre de bulles par minute. | 40 | 21 | 9 | 4 | 10 | 21 | 39 | 40 | 30 | 30 |

On le voit, la proportionnalité n'existe que pour les très faibles intensités et l'on ne peut s'empêcher de trouver une certaine ana-

logie entre la courbe qui représenterait le phénomène, et celle qui traduit la marche du courant de saturation, dont nous avons parlé à propos de l'ionisation des gaz (§ 106).

358. II. *Qualité de la lumière.* — La chlorophylle n'utilise qu'une très faible partie des rayons lumineux de la lumière blanche; ce sont précisément les rayons correspondant aux bandes d'absorption qui, seuls, sont susceptibles de mettre en œuvre la fonction chlorophyllienne; c'est là le fait capital et les travaux qui l'ont mis hors de doute, au moins en première approximation, ont entassé les expériences probantes. Citons-en quelques-unes.

C'est d'abord l'expérience d'Ed. Becquerel qui, en 1874, prépare du collodion au bromure d'argent et additionne l'émulsion de pigment chlorophyllien. Une plaque ainsi préparée est impressionnée au moyen d'un spectre continu. Le développement fait apparaître les bandes caractéristiques de la chlorophylle. L'énergie lumineuse a donc été absorbée et fixée au niveau des bandes d'absorption.

Timiriazeff soumet une feuille, pendant un certain temps, à l'action d'un spectre continu, puis la décolore dans l'obscurité au moyen de l'alcool et la traite à l'aide d'une solution iodée. On voit apparaître des bandes noirâtres d'iodure d'amidon au niveau du spectre d'absorption de la chlorophylle. C'est là seulement que s'est formé l'amidon, qui se manifeste sous forme d'amylogramme.

Le même auteur est arrivé à un résultat identique par une méthode différente. En mesurant l'oxygène dégagé dans de petits tubes gradués, exposés aux différentes parties d'un spectre continu, il a pu constater que la décomposition de l'acide carbonique est minima dans le rouge extrême, atteint rapidement un maximum au niveau des raies B et C, puis diminue progressivement dans l'orangé et le vert. Dans la région violette du spectre visible, la décomposition de l'acide carbonique est très faible, bien que la lumière soit absorbée très vivement.

L'absorption est donc une condition nécessaire de l'action chlorophyllienne; elle n'est pas une condition suffisante et doit s'exercer électivement sur certaines radiations qui, seules, sont susceptibles de provoquer le phénomène.

Engelmann a employé un moyen élégant de mettre en évidence le dégagement de petites quantités d'oxygène. Si l'on place sous une lamelle de verre un filament d'algue verte, et qu'on la baigne d'une eau dans laquelle se trouvent des bactéries aérobies mobiles, on voit au microscope ces dernières se mettre en contact avec le filament entier, quand le champ microscopique est éclairé par de la lumière

blanche. Si on éclaire à l'aide d'un spectre continu, on voit les bactéries se grouper au niveau des longueurs d'onde correspondant aux bandes d'absorption de la chlorophylle. Il est à noter que l'on observe également un second groupe au voisinage de la raie F, c'est-à-dire au voisinage du violet. L'existence de ce second maximum est contestée par Reinke, Pfeffer, Timiriazeff : nous verrons plus loin comment on peut l'interpréter.

Une preuve directe de l'action de la bande spécifique de la chlorophylle a été donnée par Timiriazeff, en 1886. Lorsque l'on réduit la chlorophylle verte par le zinc, on obtient un corps jaunâtre, auquel Timiriazeff a donné le nom de protophylline. Dans la réduction, la chlorophylle a perdu son spectre caractéristique et en même temps sa propriété spécifique. Elle reprend l'un et l'autre par oxydation.

On peut également démontrer d'une manière indirecte le rôle capital de la bande spécifique de la chlorophylle. En effet, la lumière privée des rayons absorbables par le pigment, est en même temps, dépouillée de toute action. Paul Bert avait remarqué l'absence plus ou moins complète de végétation dans les sous-bois, où la lumière ne parvient au sol qu'après avoir traversé le dôme vert des *feuilles*. En expérimentant sur des végétaux placés derrière des verres de couleur, il constata que, lorsqu'on emploie un écran ne laissant pas passer la lumière rouge, la plante dépérit et meurt; elle prospère au contraire indéfiniment derrière un verre rouge.

Regnard, auquel on doit d'intéressants travaux sur l'influence de la lumière rouge, a vu également que les rayons correspondant à la bande spécifique qui, seuls, traversent une solution d'iode dans le sulfure de carbone, provoquent la germination et le verdissement des plantes, presque aussi bien que la lumière blanche.

Flammarion, qui a repris plus récemment ces expériences, a classé les couleurs suivant qu'elles favorisent plus ou moins la végétation dans des serres, munies de verres monochromatiques. L'ordre décroissant qu'il a observé est le suivant : rouge, blanc, vert, bleu.

On ne saurait donc douter de la proposition énoncée en tête de ce paragraphe, à savoir que, seuls, les rayons absorbés par les bandes caractéristiques de la chlorophylle sont actifs dans le processus chlorophyllien. Nous avons ajouté que ce résultat devait être considéré comme une première approximation. Pringsheim a, en effet, élevé des doutes sur la coïncidence absolue des bandes d'absorption et du maximum d'action du processus chlorophyllien, déterminé principalement par la méthode d'Engelmann. La pluralité des chlorophylles et les légères discordances dans la situation des raies spécifiques,

expliquent que la position du maximum dans le dégagement de l'oxygène ne soit pas absolument constante.

359. *Action de la lumière sur la chlorophylle.* — La lumière agit sur la chlorophylle de deux manières distinctes et qui semblent, au premier abord, opposées. Elle favorise sa formation dans les plantes et elle la décolore *in vitro*.

Action de la lumière sur la production de la chlorophylle. — On sait que, d'une manière générale, les radiations lumineuses sont indispensables au verdissement des plantes. Néanmoins, il suffit d'une faible intensité lumineuse pour faire apparaître la chlorophylle. Il y a même des exceptions véritables à cette règle. Les cotylédons de conifères, les frondes de fougères peuvent prendre à l'obscurité leur coloration verte normale. Flahaut, d'Arbaumont, Griffon, etc., ont rapporté d'autres exemples de ce phénomène. Mais, dans ces cas, la présence de réserves est nécessaire et le verdissement disparaît lorsqu'elles sont épuisées. Certains corps tels que l'hydrogène (Senebier, de Humboldt) l'alcool méthylique (Kraus), le glucose (Bouilliac) favorisent le verdissement. Dufour, de Lamarrière, ont observé des optima différents pour des plantes développées à l'ombre ou développées au soleil.

Quant à la longueur d'onde des rayons actifs sur la formation de la chlorophylle, elle a été étudiée par Daubeny, Gardner, Draper, Guillemin, Sachs, Wiesner, Teodoresco. Le maximum d'action semble appartenir à la couleur jaune; l'action verdissante décroît de chaque côté, tout en persistant jusqu'à une certaine distance dans l'infrarouge et l'ultraviolet. Il ne semble donc pas y avoir un parallélisme entre les rayons actifs et les bandes d'absorption de la chlorophylle.

Décoloration de la chlorophylle par la lumière. — Une solution alcoolique de chlorophylle est décolorée assez rapidement par la lumière, ainsi que l'ont constaté Wiesner, Cossa, Bœhm, Reinke. Ce dernier auteur a déterminé très exactement la longueur d'onde des radiations actives et a obtenu l'échelle suivante : rouge orangé, violet, jaune, bleu, rouge sombre, vert. On peut donc remarquer la correspondance complète entre le pouvoir décolorant et les bandes d'absorption de la chlorophylle.

Il faut noter toutefois que ce phénomène, dont on a voulu tirer parti dans les théories chimiques de la fonction chlorophyllienne, ne se produit pas si l'on emploie la chlorophylle vivante ou la chlorophylle, ayant subi l'influence de l'ébullition ou des vapeurs d'éther.

L'ACIDE CARBONIQUE

360. *L'anhydride et l'acide carboniques.* — C'est Sennebier qui, le premier, établit l'origine de l'oxygène dégagé des plantes et montra qu'il faut la chercher dans la décomposition de l'acide carbonique de l'air. De Saussure confirma le fait et en fixa le déterminisme. Il est donc complètement acquis que la fonction chlorophyllienne fait rentrer dans le cycle vital le carbone qui, dégagé sous forme d'acide carbonique comme résidu des transformations d'énergie par les êtres vivants, semble, sous cette forme, avoir épuisé toute son énergie utilisable. Mais on ne semble pas s'être beaucoup préoccupé de savoir sous quelle forme exacte l'acide carbonique est utilisé par la plante. Est-ce sous forme d'anhydride CO^2 ou sous forme d'acide proprement dit CO^3H^2 , dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par deux oxyhydriles $\text{OH}^?$ On admet, en effet, que, dans la solution aqueuse d'acide carbonique, une partie de l'anhydride s'hydrate en formant l'acide CO^3H^2 . Ce corps n'a pu être isolé; mais la probabilité de son existence est basée précisément sur le mode de décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des plantes, suivant les recherches de Couërbe, Bunsen, de Khanikoff et Longuine, Naccari et Pagliani, Muller, Bach, Lieben, Berthelot. Nous aurons donc à revenir sur ce point en parlant du mécanisme intime du phénomène chlorophyllien. De toute manière, CO^3H^2 est certainement un acide très faible, c'est-à-dire très peu ionisé.

L'existence de l'acide percarbonique CO^4H^2 , provenant, d'après, Bach et Chodat, du dédoublement de CO^2 sous l'influence de l'eau, comme nous le verrons plus loin, est encore plus hypothétique.

361. *La dissociation de l'acide carbonique en oxygène et en oxyde de carbone.* — Aussi, la plupart des recherches ayant pour but de créer des analogies entre le phénomène chlorophyllien et un processus chimique déterminé, ont-elles porté sur l'anhydride carbonique CO^2 . La dissociation directe de ce gaz en oxyde de carbone et en oxygène, a été démontrée possible sous l'influence de l'étincelle par Pflücker, Buff et Hoffmann, Jean, P. et A. Thénard, M. Berthelot, Dixon et Lowe, Losanitsch et Jovitschicht, Collie, et de l'effluve par A. Thénard, Brodie, Berthelot, Chappuis et Hautefeuille, Warburg, Noda, Holt, etc. Sainte-Claire Deville, Mallard et Chatelier, ont montré que l'on obtient le même résultat par le passage de l'acide carbonique sur des corps chauffés à une température de 1 500 à 1 800°.

Nous avons insisté d'une manière toute particulière sur les belles

expériences de D. Berthelot et Gaudéchon, qui ont obtenu la dissociation de l'acide carbonique sous l'influence des rayons ultraviolets. Il est évident qu'un rapprochement doit être immédiatement établi entre ce phénomène et le mécanisme de la fonction chlorophyllienne.

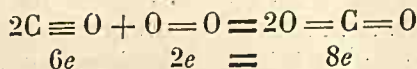
Le dégagement de l'oxygène serait bien expliqué par la dissociation directe de l'acide carbonique. Mais l'objection qui apparaît immédiatement porte sur le deuxième terme de la dissociation, l'oxyde de carbone, dont on connaît surtout les propriétés toxiques. Il est vrai que Bottomley et Jackson ont affirmé récemment la possibilité de l'assimilation directe de CO par les plantes vertes. D'autre part également, il se peut que l'existence de CO à l'état libre dure peu et que ce corps entre immédiatement en combinaison avec les éléments de l'eau, pour donner naissance aux substances plus complexes, qui résultent du processus chlorophyllien.

Si nous nous plaçons au point de vue de notre théorie des électrons interatomiques, l'étude de l'oxyde de carbone présente un intérêt tout particulier. Constituée par un atome de carbone et un atome d'oxygène, la molécule de ce gaz peut contenir un nombre d'électrons interatomiques, variable avec les modifications subies par la valence du carbone dans la molécule CO. Bien qu'habituellement on considère que le carbone est divalent dans l'oxyde de carbone, Sabatier et Sanderens admettent, au contraire, que, dans CO, le carbone et l'oxygène sont tétravalents. Ces auteurs s'appuient sur le fait que l'hydrogénation directe par le nickel ne fixe pas d'hydrogène, mais détruit l'oxyde de carbone avec formation d'eau et de méthane.

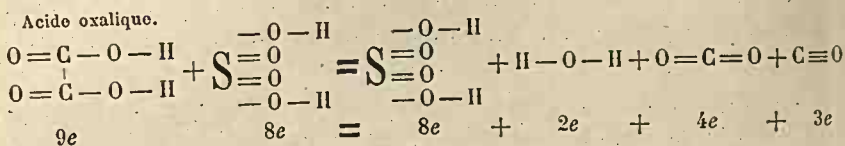
On peut tirer une objection de la rareté de la divalence du carbone, tandis que les exemples de la tétravalence de l'oxygène abondent : eau oxygénée (Brühl), bioxyde de baryum (Ramsay), chlorhydrate d'oxyde de méthyle (Meldola), produits d'addition de la diméthylpyrone (Collie et Dickle), etc.).

Nous nous proposons de développer ailleurs les raisons qui nous poussent à considérer ces deux hypothèses comme erronées, et à attribuer l'union des atomes de carbone et d'oxygène à la présence de 3 électrons interatomiques, alors que dans le radical organique, le carbonyle, \overline{CO} , deux électrons suffisent à établir la liaison.

Nous citerons simplement quelques réactions qui peuvent servir à établir la probabilité de ce chiffre : par exemple, la formation de l'acide carbonique par combustion de l'oxyde de carbone :



ou encore la production de l'oxyde de carbone par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide oxalique.



Cette conception peut avoir son intérêt dans l'analyse du mécanisme intime de la fonction chlorophyllienne.

362. *Limite de la décomposition de l'acide carbonique dans le processus chlorophyllien. Rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$.* — La réaction de dissociation de l'acide carbonique en CO et O, donnerait une demi-molécule d'oxygène pour une molécule d'acide carbonique décomposée. Toutes les recherches sur la formation chlorophyllienne ont montré que la désoxydation de l'atome de carbone va plus loin encore et que le volume d'oxygène dégagé est au moins égal au volume d'acide carbonique absorbé. C'est le résultat auquel était arrivé, dès 1859, Boussingault, qui avait repris les expériences de Clôës et Gratiolet sur la détermination de ce rapport. Toutefois le problème n'est pas aussi simple. En effet, les expériences de Boussingault ne donnent pas le poids exact de l'oxygène dégagé par l'action chlorophyllienne, mais bien la différence entre les effets de deux actions opposées : d'une part, le dégagement de l'oxygène sous l'influence de la fonction chlorophyllienne, d'autre part, l'absorption de l'oxygène utilisé dans les phénomènes respiratoires de la plante.

Dehérain et Maquenne cherchèrent à dissocier ces deux éléments en employant des sources de lumière différentes et virent que la quantité d'acide carbonique exhalé peut, dans certains cas, dépasser celle d'oxygène absorbé. Bonnier et Mangin dans des expériences, où l'ingéniosité s'unit à la précision, cherchèrent à séparer nettement les deux actions. Claude Bernard avait montré que les anesthésiques, tels que le chloroforme et l'éther, suspendent l'action chlorophyllienne, tout en laissant intacte la fonction respiratoire. Bonnier et Mangin, se basant sur ce fait, ont comparé les échanges gazeux de deux fragments de plante, identiques comme surface et comme poids, dont l'un était placé dans l'air ordinaire, et l'autre dans une atmosphère mélangée de vapeurs d'éther. Une expérience préalable établit que, dans l'obscurité, l'action respiratoire est la même pour les deux fragments. A la lumière, au contraire, la plante anesthésiée continue de dégager de l'acide carbonique seul, pendant que la

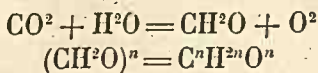
plante normale enrichit l'atmosphère d'une quantité d'oxygène égale à la différence entre le chiffre représentant le résultat de l'action chlorophyllienne et le volume absorbé par la fonction respiratoire. De cette manière, il fut possible à Bonnier et Mangin d'établir que le rapport $\frac{O}{CO_2}$ est plus grand que l'unité, c'est-à-dire que l'oxygène dégagé est en quantité plus grande que celle contenue dans le volume d'acide carbonique absorbé. La fonction chlorophyllienne n'a donc pas seulement pour résultat de diminuer l'oxydation du carbone, mais bien de produire une action chimique dégageant la totalité de l'oxygène fixé et intéressant même un autre corps qui doit participer à la réaction. Les théories de la fonction chlorophyllienne devront tenir compte de ce fait essentiel.

THÉORIES DE L'ASSIMILATION CHLOROPHYLLIENNE

Au point de vue chimique, on peut caractériser le processus chlorophyllien par la fixation de l'acide carbonique de l'air et sa transformation en composés ternaires, parmi lesquels se rencontrent les sucres, les graisses, les acides organiques et principalement l'amidon, en un mot les différents corps hydrocarbonés possédant une énergie chimique potentielle, susceptible d'être ensuite utilisée pour la production des phénomènes vitaux.

Mais si l'on connaît bien les termes de l'aboutissement final de la réaction, il reste à déterminer quels sont les corps qui sont immédiatement formés par l'action chlorophyllienne et par quel processus ils se transforment, pour donner naissance aux multiples corps observés.

363. *Théorie de l'aldéhyde formique.* — La théorie qui semble avoir réuni le plus de partisans est celle qui a été émise pour la première fois par Bayer. Suivant cette hypothèse, l'aldéhyde formique CH^2O est le premier corps dérivant de la décomposition de CO_2 par les plantes vertes; il se polymérise ensuite pour former les différents sucres et ces derniers deviendraient, par déshydratation, l'origine des bioses et des amidons. Les formules fondamentales seraient simplement :



Nous allons chercher à exposer brièvement les arguments, qui ont été formulés pour et contre cette hypothèse.

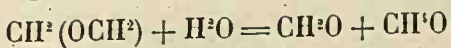
1° Les plantes renferment toujours, sinon de l'aldéhyde méthylique dont on connaît les propriétés toxiques, du moins deux dérivés de celui-ci : l'un, qui en procède par réduction, l'alcool méthylique, a constamment été décelé par Maquenne dans les parties vertes des plantes; le second est un produit d'oxydation, l'acide formique, et sa présence est facile à constater, en distillant un grand nombre de végétaux en présence de l'acide phosphorique.

Enfin, plus récemment, Schryver a pu, en se servant d'un réactif extrêmement sensible, déceler la présence constante de l'aldéhyde formique elle-même dans les plantes insolées.

2° On peut produire artificiellement des sucres par polymérisation de l'aldéhyde formique. On sait que le formol, en effet, se polymérise facilement et produit du trioxyméthylène, $C^3H^6O^3$. En traitant ce corps par l'hydrate de baryum, Boutlerow a obtenu un produit de polymérisation plus élevé, le méthylénitane $C^6H^{12}O^5$. En perfectionnant le procédé de Boutlerow, Læw a pu obtenir un sucre réducteur ayant pour formule $C^6H^{12}O^6$, tout à fait voisin du glucose, et auquel il a donné le nom de formose. Néanmoins l'existence de ce corps, en tant que sucre, a été contestée par Tollens; Fischer a montré que le formose brut de Læw semble être un mélange de plusieurs corps au nombre desquels se trouverait un vrai sucre, le fructose.

3° A côté des sucres, contenant six atomes de carbone ou un multiple de 6, on trouve un certain nombre d'hydrates de carbone à cinq ou sept atomes de carbone, dont la synthèse est facile à comprendre, si l'on suppose que tous les corps ternaires des végétaux proviennent de la condensation graduelle d'une matière ne contenant qu'un atome de carbone.

4° Læw et Bokorny, Borkorny ont observé la formation d'amidon dans des filaments de *Spirogyra* n'ayant d'autre aliment que du méthylal, corps qui se dédouble facilement en alcool méthylique et en aldéhyde formique



L'expérience ne réussit que sous l'influence de la lumière, et le phénomène ne se produit pas dans l'obscurité.

5° Baeh a réussi à obtenir de l'aldéhyde formique en faisant passer, au soleil, un courant d'acide carbonique dans une solution d'un sel d'urane. Il est vrai qu'Euler n'a pu reproduire cette expérience. Mais elle a été confirmée ultérieurement par Usher et Priestley.

Nous aurons à revenir plus loin sur l'interprétation de cette importante expérience.

A ces arguments, qui ont certes leur valeur, les adversaires de la théorie de Bayer objectent les faits suivants :

1° On n'a jamais pu isoler l'aldéhyde formique en traitant des feuilles vertes. Reinke a bien prétendu avoir obtenu, par la distillation du suc de feuilles de vigne, une substance réductrice qu'il croit être de l'aldéhyde formique; mais le résultat de ses expériences n'entraîne pas la conviction. L'expérience de Schryver, signalée plus haut, semble une réponse à cette objection.

2° L'aldéhyde formique est un poison violent, incompatible avec la vie cellulaire.

A ces deux arguments, on peut objecter que les partisans de la théorie eux-mêmes admettent que l'existence de l'aldéhyde formique serait essentiellement transitoire, et sa polymérisation immédiate. A aucun moment donc, il n'en existerait une quantité suffisante pour produire un effet nocif et même pour pouvoir être décelée facilement par les réactifs chimiques.

3° Une objection plus grave est la suivante : L'argument basé sur l'obtention d'un sucre par la polymérisation du formol, — en admettant le fait établi, — ne pourrait avoir une réelle valeur en ce qui concerne le processus chlorophyllien, que s'il était démontré que les sucres en C⁶, glucose, lévulose, etc. sont formés directement dans la substance verte des plantes et sont antérieurs, chronologiquement, aux produits de condensation plus élevés, tels que le saccharose ou l'amidon. Or, rien n'est moins certain.

Cette opinion a bien été soutenue par Schimper, qui considère le glucose comme le premier corps formé dans l'assimilation chlorophyllienne; pour cet auteur, l'amidon n'est qu'un produit de condensation apparaissant lorsque la teneur du glucose dépasse un maximum variable suivant les espèces végétales.

Au premier abord, l'opinion de Schimper semble corroborée par la possibilité de la transformation en amidon de certains sucres en C⁶, tels que le glucose, le lévulose, le galactose. Il est à noter, cependant, que Welmer n'a pu obtenir la production d'aucune matière amylacée en plaçant sur des solutions de formose des feuilles de plantes, telles que la garance; le lilas, susceptibles de donner d'abondantes récoltes d'amidon dans les solutions des sucres précités.

Cette hypothèse perd également beaucoup de sa valeur, si l'on se rappelle que les expériences de Boehm, Meyer, Laurent, etc. ont établi que le glucose ou ses isomères ne sont pas les seules substances hydrocarbonées, susceptibles d'être transformées en amidon par les plantes. Le saccharose est modifié presque aussi facilement que les sucres en C⁶; le maltose a donné des résultats négatifs, sauf

en ce qui concerne la pomme de terre (Laurent); le raffinose s'est montré complètement inactif. Les hydrates de carbone, ne contenant que des fonctions alcooliques, peuvent être également transformés en amidon. Laurent, Assfahl ont obtenu des résultats avec la glycérine, mais seulement sur des plantes exposées à la lumière. Il en est de même de certains hexites, tels que la mannite ou la dulcité. Néanmoins, pour ce dernier corps, le fusain seul, parmi les plantes essayées, s'est montré actif.

Des substances encore plus différentes, telles que l'acide tartrique et d'autres acides organiques, semblent, suivant l'opinion de Liebig et conformément aux expériences de Stutzer, pouvoir être utilisées directement par la plante et transformées en amidon.

Enfin, nous avons indiqué, plus haut, les expériences affirmatives de Bokorny sur la production d'amidon à l'aide du méthylal.

Les recherches directes ont encore moins confirmé l'hypothèse de Schimper.

Briosi croyait avoir démontré que le premier produit de l'assimilation chlorophyllienne est une huile; mais Holle a établi le non-fondé de cette affirmation.

En 1884, Sachs, dans un consciencieux travail, était arrivé à des résultats tendant à établir que l'amidon est le premier composé issu de la décomposition du carbone et que les sucres en C⁶ proviennent de son hydrolyse ultérieure sous l'action des diastases des feuilles. Cette transformation d'amidon en maltose, puis en glucose, s'effectuerait surtout à l'obscurité. Les résultats de Sachs n'expliqueraient pas néanmoins la présence habituelle de saccharose dans les feuilles vertes, présence signalée par Péligot, Sotsmann, Kayser.

Aimé Girard a étudié avec beaucoup de détails la formation du saccharose dans la betterave à sucre; ses expériences l'ont amené à considérer ce biose comme étant produit directement par l'action chlorophyllienne. Cette hypothèse, qui vient à l'appui des recherches de Meyer sur les plantes ne produisant pas d'amidon, a été complètement confirmée par les expériences de Brown et Morris. Ces auteurs, étudiant le métabolisme des hydrates de carbone dans les feuilles de capucine, ont établi d'une manière qui semble définitive, que le saccharose et l'amidon se concentrent dans les feuilles vertes sous l'influence de la lumière et que les autres composés sucrés, glucose, lévulose, maltose, proviennent de la décomposition de ces deux corps primordiaux. Quant aux rapports entre l'amidon et le saccharose, ces auteurs considèrent le premier comme le dérivé du second. Le saccharose serait ainsi le produit initial de la fonction chlorophyllienne. Cette conclusion ne s'accorde guère avec une polymérisation

simple de l'aldéhyde formique; celui-ci aurait peu de tendance à aboutir à la formule du saccharose, qui justement ne contient aucun groupe aldéhydique.

Il ressort de là que, malgré l'appui que peuvent apporter à cette hypothèse les expériences de Aage Mesling, qui a observé la formation d'aldéhyde formique par l'insolation de certaines matières albuminoïdes, et celles de D. Berthelot et Gaudechon qui ont effectué la synthèse de ce corps sous l'influence de la lumière ultraviolette, on ne peut pas dire que la théorie de Bayer donne une explication satisfaisante de la totalité des faits observés.

Meyer et Jacobson, objectent en effet, que la majorité des arguments invoqués à l'appui de l'hypothèse de l'aldéhyde formique pourraient s'appliquer à la glycérine qu'il est facile d'obtenir par synthèse de l'acide carbonique et de transformer ensuite en hydrate de carbone. On comprendrait, dans ce cas, la formation des corps gras d'une manière beaucoup plus simple que si l'on prenait l'aldéhyde formique comme point de départ.

364. *Théorie de l'acide formique et de l'eau oxygénée.* — Erlenmeyer a donné une autre explication de l'origine du phénomène chlorophyllien. Pour lui, l'acte initial consisterait dans la formation d'acide formique et d'eau oxygénée. Cette hypothèse se rapproche de celle de Bach pour qui l'acide carbonique produirait de l'aldéhyde méthylique et un acide percarbonique, se décomposant en anhydride carbonique et eau oxygénée. Ces deux théories s'appuient sur les recherches qui ont décelé dans les tissus végétaux une certaine quantité de bioxyde d'hydrogène. Schönbein, Ph. de Clermont, Grismayer, Bach et Chodat, avaient cru, en effet, pouvoir affirmer la présence de ce corps dans les feuilles vertes. Mais Bellucci et Pfeffer sont arrivés à des conclusions absolument opposées et la connaissance, que nous avons maintenant des oxydases végétales et des réactions qu'elles provoquent, doit rendre sceptique sur la possibilité de se mettre complètement à l'abri de cette cause d'erreur.

Il est plus facile de comprendre la formation primitive de l'acide formique en partant de l'oxyde de carbone. La dissociation de l'acide carbonique en CO et O sous l'influence de la lumière, rend des plus probables cette réaction comme point de départ du processus chlorophyllien. Si Just et Stutzer n'ont obtenu aucun accroissement des plantes dans une atmosphère contenant CO comme seule source de carbone, ce gaz ne possède pas, vis-à-vis des plantes, les mêmes propriétés toxiques que vis-à-vis des animaux. Bien plus, comme nous l'avons vu plus haut, les expériences de Just et Stutzer, reprises par

Bottomley et Jackson, ont donné des résultats certains entre les mains de ces derniers auteurs.

Or en présence des alcalis (Berthelot), ou de leurs alcoolates (Wœhler, Brodie, Lerch, Kühneman, Berthelot, Frœhlich et Loos, Pœstch, Lieben) l'oxyde de carbone donne facilement de l'acide formique ou des acides homologues. On se rapprocherait ainsi de l'ancienne théorie de Liebig, reprise par Ballo, suivant laquelle les acides organiques seraient les premiers produits de l'assimilation de l'acide carbonique et donneraient ensuite naissance aux hydrates de carbone par une élaboration ultérieure.

Il est à noter, du reste, que l'hypothèse de l'oxyde de carbone et celle de l'aldéhyde méthylique ne s'excluent pas forcément et peuvent se concilier, l'acide carbonique se décomposant en oxyde de carbone et oxygène; l'oxyde de carbone s'unissant ensuite aux éléments de l'eau pour donner des corps hydrocarbonés, parmi lesquels l'aldéhyde méthylique et l'acide formique.

365. *Mécanisme physique de la fonction chlorophyllienne.* — Quel que soit le processus chimique du phénomène chlorophyllien, il est un fait dont tout le monde est obligé de demeurer d'accord. La réaction qui, partant de l'acide carbonique, aboutit à la formation des hydrates de carbone, est une réaction endothermique, c'est-à-dire qu'elle s'accompagne d'absorption d'énergie ou mieux de transformation d'énergie calorifique (énergie inférieure), en énergie potentielle (énergie supérieure); cela est un fait capital. Lorsqu'en effet, on se représente le métabolisme du carbone dans l'univers comme un cycle fermé, la comparaison n'est vraie que si l'on se figure la courbe de ce métabolisme, comme étant composée d'une partie ascendante et d'une partie descendante. En partant des amidons ou mieux encore des graisses, la quantité d'énergie utilisable que le carbone contient se dégrade peu à peu par la transformation progressive de ces composés en corps contenant une somme moindre d'énergie potentielle, jusqu'au point d'arrivée constitué par l'anhydride carbonique, CO_2 , où cette quantité peut être considérée comme pratiquement nulle.

On est donc obligé, en partant de ce point zéro, de rendre à l'atome de carbone une énergie potentielle nouvelle pour qu'il puisse, à nouveau, entrer dans le cycle vital. On peut donc considérer, conformément à une expression chère aux énergétistes, que la fonction chlorophyllienne effectue un travail, analogue à celui que demande l'ascension d'un poids. L'analogie est tout à fait frappante, si l'on compare ce poids à celui d'une horloge, qui épuise ensuite en efforts

nombreux et répétés, l'énergie potentielle qu'elle a acquise en un bref espace de temps par le soulèvement de son poids ou la tension de son ressort. C'est ce travail réel, cet emmagasinement d'énergie, base de toute la vie qui anime notre planète, qui est effectué par l'assimilation chlorophyllienne de l'acide carbonique.

Or, ainsi que nous l'avons vu, il est indiscutable que le *primum movens* de la réaction chlorophyllienne est la lumière, ce qui complique le problème. Berthelot a, en effet, fait remarquer que presque tous les phénomènes chimiques, provoqués par la lumière, sont des réactions exothermiques, dans lesquelles la lumière joue le rôle d'excitateur sans constituer elle-même la source d'énergie. La fonction chlorophyllienne, à peu près seule, fait exception à cette loi. Aussi Berthelot, n'osant pas encore aller jusqu'au bout du problème, émet-il l'hypothèse que, simultanément avec la décomposition de l'acide carbonique, il se produit des réactions complémentaires, capables de fournir l'énergie nécessaire.

Il faut nous de dire que ce ne serait là que reculer le problème. Une plante, qui ne prend dans l'atmosphère que de l'acide carbonique et dans le sol que de l'eau et quelques matières minérales, contient, au bout d'un certain temps, une quantité d'énergie potentielle supérieure à celle qu'elle a puisée autour d'elle. Du reste, la réaction biologique végétale qui consomme le plus d'énergie est la respiration qui aboutit à la production d'acide carbonique; admettre que cette énergie est précisément employée à la dissociation de ce même corps serait admettre une sorte de mouvement perpétuel. Enfin, le fait que, seules, les plantes vertes sont susceptibles de fermer le cycle du carbone et que, seules, elles sont susceptibles d'utiliser l'énergie des radiations solaires, suffit à mettre hors de doute l'origine lumineuse de l'énergie potentielle qu'elles accumulent.

Mais transformer l'énergie lumineuse n'est pas chose facile. Personne n'a mieux indiqué le problème que R. Mayer, le génial auteur de *die Mechanik der Wärme*: « La nature s'est proposée de saisir au vol la lumière et de mettre en réserve la plus mobile de toutes les forces. Pour atteindre ce but, elle a recouvert l'écorce terrestre d'organismes qui, durant leur vie, absorbent la lumière solaire et créent, en employant cette force, une quantité sans cesse renouvelée d'énergie chimique. »

366. *Hypothèse d'une transformation calorifique préalable.*
— Comment la lumière, qui est déjà une forme dégradée de l'énergie, peut-elle se transformer en énergie chimique qui en constitue une des formes supérieures?

Nous n'insisterons pas sur une explication, que l'on a donnée sous l'influence d'une préoccupation thermodynamique trop étroite. Il est inadmissible, en effet, que l'énergie lumineuse se transforme préalablement en énergie calorifique, pour passer ensuite à l'état d'énergie chimique utilisable. Remarquons d'abord que la chaleur est la forme la plus dégradée de l'énergie, et que cette transformation préalable aurait pour résultat une diminution considérable du rendement. Mais cet argument finaliste n'est pas nécessaire si l'on remarque que, pour une dissociation comme celle de l'acide carbonique, ce n'est pas la quantité d'énergie calorifique qui est à considérer; c'est sa qualité, c'est-à-dire la hauteur de chute de calorique. Dans ces conditions, on peut se demander comment la température très élevée nécessaire serait compatible avec la vie de la cellule à l'intérieur de laquelle elle serait libérée. C'est en vain qu'à l'appui de cette opinion, on voudrait invoquer l'existence de thermo-catalyseurs puissants. Nous avons vu, dans les chapitres précédents, qu'il est nécessaire de concrétiser la notion de catalyse; dans l'espèce, l'intervention d'un catalyseur ne ferait que déplacer le problème, car on serait bien obligé, en dernière analyse, d'invoquer l'énergie lumineuse pour expliquer l'action du thermo-catalyseur.

367. *Le rôle de l'absorption sélective.* — C'est donc bien la lumière qui entre directement en jeu, et nous avons montré plus haut que, presque seuls, les rayons d'une longueur d'onde très limitée, comprise entre 6750 Å et 6350 Å, jouissent de la propriété de provoquer le phénomène chlorophyllien. Ainsi, c'est une très faible partie du spectre, qui est utilisable pour la fixation du carbone et l'on ne comprend guère le procès qu'engage contre la chlorophylle un auteur habituellement mieux inspiré, Jacques Duclaux, lorsqu'il lui reproche de ne transformer en énergie utilisable que 1 pour 100 de l'énergie solaire. Si l'on considère, en effet, que la chlorophylle ne peut utiliser que l'énergie, absorbée par elle, et que sa bande spécifique d'absorption ne représente qu'une partie infime du spectre, on peut au contraire, regarder le rendement de 1 pour 100 comme satisfaisant.

L'électivité de l'absorption de la lumière par la chlorophylle doit s'expliquer par le fait, examiné plus haut, de la diversité des actions chimiques, provoquées par des rayons de longueurs d'onde différentes. Nous avons vu que, suivant la fréquence des vibrations, la lumière impressionne ou désimpressionne la plaque photographique, forme ou décompose l'eau oxygénée, etc. (§ 349). La fonction chlorophyllienne aboutit évidemment à une action élective de ce genre, et la bande d'absorption détermine l'isolement des rayons actifs.

Cet isolement peut se faire de deux manières. Ou la bande a pour effet d'enlever aux faisceaux lumineux les rayons nuisibles à l'action chimique et elle fonctionne comme un écran, ou son action consiste en l'absorption directe des rayons actifs et elle fonctionne comme un sensibilisateur.

368. *Théorie de l'écran.* — La première théorie a été soutenue par Pringsheim. Pour cet auteur, le protoplasma incolore ou, plus spécialement, une substance à laquelle il donne le nom d'hypochlorine est susceptible à la fois de produire et de décomposer l'acide carbonique. La chlorophylle a pour fonction de dépouiller le faisceau lumineux des rayons excitant la respiration et de rendre possible ainsi la dissociation de l'acide carbonique et la mise en liberté de l'oxygène. Cette théorie est en contradiction absolue avec tous les faits expérimentaux et ne mérite la discussion qu'en raison de la grande valeur scientifique de son auteur.

En premier lieu, la production de l'oxygène par le protoplasma incolore n'a jamais été constatée. D'autre part, les rayons absorbés par la chlorophylle n'ont nullement le pouvoir de modérer plus spécialement le pouvoir respiratoire des végétaux. Enfin et surtout, d'après la théorie de Pringsheim, des plantes, vertes ou non, placées derrière un écran de chlorophylle, devraient former une quantité plus considérable d'oxygène; l'expérience démontre au contraire, comme nous l'avons vu plus haut (§ 353), que lorsque la lumière est privée des rayons actifs, elle devient complètement incapable de produire le phénomène chlorophyllien. L'hypothèse de l'écran est donc manifestement erronée.

369. *Théorie du sensibilisateur.* — On est ainsi amené à conclure, avec Timiriazeff, que la chlorophylle agit comme un sensibilisateur. Nous avons déjà dit (§ 328) ce que l'on doit comprendre avec Vogel sous le nom de sensibilisateurs optiques. La chlorophylle semble bien agir comme telle et peut être comparée aux substances ajoutées à la plaque photographique pour la rendre sensible à certaines radiations qui, sans cette adjonction, seraient sans action sur elle.

Nous avons rapporté plus haut l'expérience de E. Becquerel qui montre directement l'analogie complète entre la chlorophylle et les sensibilisateurs optiques.

Le rôle de la chlorophylle est donc bien défini. Elle absorbe l'énergie lumineuse des rayons de longueur d'onde de 6700 Å à 6350 Å, pour en rendre l'énergie spéciale prête à être utilisée par un

système chimique dont elle fait partie et qui constitue le grain chlorophyllien. Pouvons-nous aller plus loin et chercher, dans ce système, quelle est la substance susceptible de transformer en énergie chimique l'énergie lumineuse ainsi mise à sa disposition?

370. *Action directe de la chlorophylle.* — On avait cru pouvoir affirmer, après les recherches de Regnard, que la chlorophylle, chimiquement isolée, est susceptible de produire la réaction chlorophyllienne. On connaît l'expérience classique de cet auteur. Des copeaux de bois sont imbibés dans l'obscurité d'une solution alcoolique de chlorophylle, puis placés dans de l'eau contenant en solution un peu d'acide carbonique et un peu de bleu Coupier préalablement décoloré par une quantité exactement suffisante d'hyposulfite de soude. Dans ces conditions, la moindre trace d'oxygène colore la solution en bleu. L'expérience montre que la liqueur reste incolore, tant qu'elle est conservée à l'obscurité, et que la couleur bleue apparaît après une courte exposition à la lumière. On est en droit d'en conclure que l'action de la chlorophylle dont sont teints les copeaux a suffi pour dissocier l'acide carbonique et dégager l'oxygène.

Cette expérience serait concluante, si le résultat lui-même n'en avait pas été mis en doute par Jodin et par Pringsheim.

On a pu penser avec Friedel, Macchiatti, à l'existence de diastases utilisant l'énergie solaire, grâce à la chlorophylle, considérée comme sensibilisatrice. Mais s'agit-il de diastases spéciales, ou, comme Mazé semble en indiquer la possibilité, de l'action réversible des diastases hydrolysantes des feuilles? Nous dirons plus loin ce que nous pensons de cette réversibilité (chap. XL), et, quant à la première hypothèse elle semble peu conforme à la suspension de la fonction chlorophyllienne par les anesthésiques, qui respectent habituellement les actions purement diastasiques.

On tire un argument, en faveur de l'action directe de la chlorophylle, des recherches d'Engelmann sur les autres chromophylles, c'est-à-dire les autres pigments, pouvant donner naissance au phénomène chlorophyllien. Parmi ces pigments, on peut distinguer ceux des algues brunes ou rouges, dont le spectre d'absorption est différent de celui de la chlorophylle et même la bactériopurpurine, qui absorbe les rayons infrarouges de $\lambda = 8000 \text{ \AA}$ à $\lambda 9000 \text{ \AA}$. Si les recherches d'Engelmann, qui ont été contestées par Reinke et Pringsheim, sont ultérieurement vérifiées, on serait conduit à admettre que l'action spécifique n'est pas strictement corrélative de la longueur d'onde absorbée, mais résulte de la transformation que lui fait subir le pigment absorbant.

371. *Transformation de la qualité des rayons lumineux.* — Nous devons maintenant étudier plus intimement cette transformation elle-même. Si les raies caractéristiques appartenaient à la région chimique du spectre, le problème serait simplement celui que nous avons effleuré à propos de l'action de la lumière ultraviolette. Mais, au contraire, ces raies se trouvent presque à la limite de la région lumineuse et de la région désignée, faute de mieux, sous le nom de région calorifique. Il est donc légitime de se demander si l'action de la chlorophylle n'a pas pour résultat de transformer la radiation absorbée en une radiation de plus courte longueur d'onde, ce qui nous ramènerait au cas précédent.

La chlorophylle est un corps fluorescent. Elle est donc capable de modifier la longueur d'onde des vibrations lumineuses qu'elle absorbe. Mais pour qu'elle fut susceptible de transformer des rayons rouges en rayons ultraviolets, il faudrait qu'elle constituât une énorme exception à la loi de Stokes. Or, nous avons vu (§ 212) que cette loi semble correspondre à la grande majorité des faits; la distance qui sépare dans le spectre les rayons, absorbés par la chlorophylle, de ceux dont D. Berthelot et Gaudechon ont étudié l'action, est trop grande pour que cette hypothèse soit même envisagée. On ne peut, en effet, supposer que les rayons absorbés éveillent dans les chloroplastes un spectre de résonance, analogue à ceux que Wood a décrits dans certaines vapeurs et qui constituent la seule dérogation bien démontrée à la loi de Stokes à laquelle le spectre de fluorescence de la chlorophylle ne fait, du reste, nullement exception. Les phénomènes de résonance ne sont produits, en effet, que par des excitations dues à des raies isolées du spectre.

372. *La résonance lumineuse.* — Les recherches de D. Berthelot et Gaudechon sur les résonateurs lumineux, tels que les sels d'urane, suggèrent l'idée d'un phénomène analogue dans l'action du pigment chlorophyllien. Mais il est nécessaire de bien définir ici ce que l'on entend par phénomène de résonance. Nous avons étudié cette notion dans un chapitre précédent (chap. xi), et nous sommes arrivés à ce résultat que l'absorption de la lumière par un corps est forcément due à une résonance réelle entre la période du rayon absorbé et celle des électrons dans la molécule ou l'atome absorbants. Ce n'est là, du reste, qu'une manière d'exprimer la loi de Kirchhoff.

Nous avons signalé plus haut que Bach avait constaté la formation d'aldéhyde formique, en faisant barboter de l'acide carbonique dans une solution d'un sel d'urane. Cette réaction ne se produisait que

sous l'influence de la lumière solaire. Cette expérience a été contestée par Euler, puis reproduite par Usher et Priestley. Il semble donc bien que les conditions expérimentales de réussite n'en sont pas encore très exactement déterminées. En tout cas, il est difficile d'admettre avec Jacques Duclaux que « le sel d'urane est là uniquement pour absorber l'oxygène, à mesure qu'il se forme », et de faire abstraction des autres propriétés des sels d'urane, au nombre desquelles il faut placer la radioactivité et la fluorescence. Il est peu probable que la première joue un rôle. Nous avons étudié au contraire, dans un chapitre précédent (§ 217) les caractères particuliers du spectre d'absorption et du spectre de phosphorescence des sels d'uranyle. C'est là, avec la chlorophylle, un point de ressemblance qui ne semble pas négligeable et les phénomènes de résonance, invoqués par D. Berthelot et Gaudechon, semblent liés probablement aux propriétés optiques si spéciales des composés d'uranyle.

Nous semblons donc ici nous rapprocher du fonds même du problème et la théorie de D. Berthelot, que nous avons signalée à propos de l'action de la lumière ultraviolette, nous paraît manquer d'objectivité. Invoquer le potentiel lumineux, fonction de la longueur d'onde et de la température absolue, définit mathématiquement le problème, mais ne le résout pas.

373. La fonction chlorophyllienne et l'effet photoélectrique. —

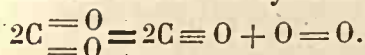
Si l'on considère les rapports étroits qui unissent la phosphorescence, la fluorescence et l'effet photoélectrique, que nous avons longuement étudiés plus haut, on est porté à penser que, dans la fonction chlorophyllienne, il faut voir la source de l'énergie nécessaire à la réaction chimique dans la mise en liberté d'électrons, dont la force vive se trouve ainsi utilisée. L'hypothèse des électrons interatomiques facilite, du reste, singulièrement la compréhension de ce phénomène; on peut invoquer également, à l'appui de cette interprétation, l'existence des perturbations électriques, se produisant dans la plante insolée et connues sous le nom de courants photo-chlorophylliens (Waller).

Si nous faisons application ici des notions que nous avons acquises en étudiant la catalyse et l'effet photoélectrique, nous sommes conduits à admettre que, dans le système chimique formé par le grain chlorophyllien, une substance, peut-être la chlorophylle elle-même qui, par sa fluorescence, indique le peu de fixité de certains des électrons entrant dans sa composition, une substance, dis-je, est susceptible d'émettre des électrons négatifs sous l'influence des rayons rouges, correspondant aux longueurs d'onde $\lambda = 6700 \text{ \AA}$ à

$\lambda = 6330$ A. Ceci nous expliquerait l'analogie qui existe entre l'action de ces rayons, aidés de la chlorophylle, et les rayons ultraviolets qui produisent un effet photoélectrique beaucoup plus généralisé. Il s'agirait là d'un effet photoélectrique sélectif, tout à fait analogue à celui que Pohl et Pringsheim ont signalé chez les métaux alcalins et dont le maximum se trouve dans la lumière visible; cet effet serait le résultat de la résonance provoquée dans la molécule chlorophyllienne par les rayons spécifiquement absorbés (§ 174).

Ces hypothèses une fois établies, les phénomènes s'expliquent facilement. La mobilisation des électrons a pour résultat un remaniement des molécules.

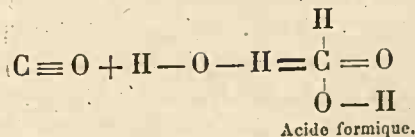
Dans ces conditions, analogues à celles de l'effluve, la molécule d'acide carbonique se trouve dissociée et l'introduction des électrons dans le système a pour résultat la réaction suivante



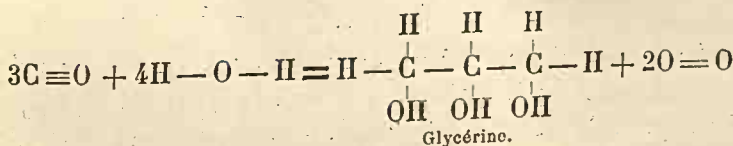
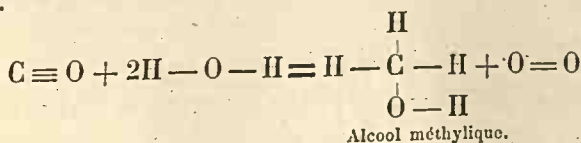
Un atome, c'est-à-dire une demi-molécule d'oxygène, sera donc mis en liberté par chaque molécule d'acide carbonique, modifiée par l'introduction d'un électron nouveau.

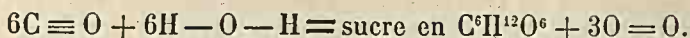
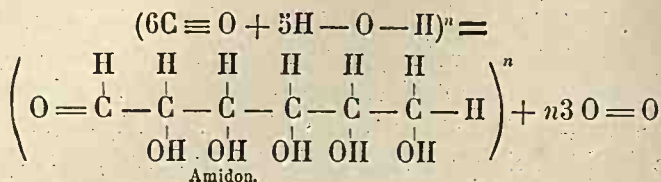
Mais la trivalence de l'oxygène n'est pas son état stable, et une molécule ainsi formée ressemble à un arc bandé. Aussi a-t-elle une tendance à revenir à un état plus stable, surtout si on la considère très peu de temps après sa formation, alors qu'elle n'a pu encore trouver son équilibre définitif; et l'on voit apparaître des combinaisons diverses par son union avec les éléments de l'eau, présents au moment de la réaction.

On peut obtenir ainsi, comme on l'obtient du reste par l'action de l'effluve :



ou encore.





Or la formation de ces corps s'accompagne, comme on le voit, de la mise en liberté d'un nombre de molécules d'oxygène, égal en général à la moitié du chiffre de molécules d'oxyde de carbone.

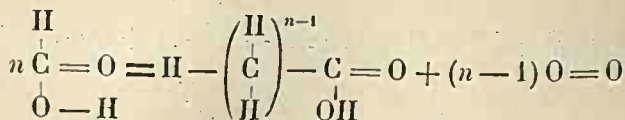
Au point de vue électronique, le système ne subit aucune modification du nombre des électrons; aussi la réaction peut-elle continuer, surtout si les produits qui en résultent sortent de la phase réagissante, comme c'est le cas pour l'oxygène gazeux et l'amidon insoluble.

En ce qui concerne le rapport $\frac{CO^2}{O}$, on voit qu'il est égal à 1, si l'on additionne l'oxygène, formé dans la réaction qui résulte de la dissociation de l'acide carbonique et dans celle qui correspond à la formation des hydrates de carbone.

L'acide formique constituerait la seule exception. Mais il est probable que, sous la même influence, les deux atomes d'oxygène de sa molécule peuvent s'unir pour former une molécule d'oxygène et un reste carboné, susceptible de constituer par sa polymérisation la chaîne ouverte des CH^2 qui caractérise les acides gras, et indirectement les graisses, par l'union de ces derniers avec la glycérine, dont nous avons étudié la formation.

Mais, pour cette formation des graisses végétales, il semble qu'il faille une intensité d'énergie radiante plus grande que pour la formation des hydrates de carbone, comme semble l'indiquer la grande richesse en matières grasses des végétaux des zones tropicales, alors que les réserves des végétaux des zones tempérées sont plutôt constituées par des amidons ou des sucres.

On a ainsi :



Dans ces conditions, on voit que le rapport $\frac{CO^2}{O}$ est sensiblement plus grand que l'unité, puisque non seulement tout l'oxygène de la molécule primitive de CO^2 est dégagé, mais encore une partie plus ou

moins grande de l'oxygène de l'eau, ayant servi à la formation de l'acide formique.

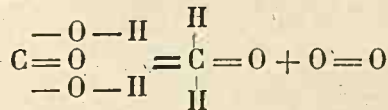
Cette conclusion se trouve d'accord, d'une part, avec les observations de Bonnier et Mangin, citées plus haut, d'autre part, avec les conclusions de Schlœsing, de Berthelot et André sur l'excès d'hydrogène dans les plantes vertes.

On voit que, dans cette hypothèse, la formation de l'aldéhyde formique aurait bien peu de chances de se produire. Il est vrai que cet excès d'oxygène peut également prendre naissance sous l'influence de la mise en liberté de l'oxygène des nitrates. Il semble, en effet, naturel que la résonance, qui agit sur les deux atomes O de l'acide carbonique, s'exerce également sur ceux qui entrent dans la constitution de l'acide nitrique et s'y trouvent à l'état de groupement instable, comme l'indiquent les tendances explosives du radical AzO^3 .

Néanmoins, si l'on veut rester fidèle à la théorie de Bayer, on peut, tout en appliquant notre hypothèse de l'effet photoélectrique, envisager les choses d'une manière différente, mais qui nous semble moins objectivement vraisemblable. Ce ne serait plus l'anhydride carbonique CO^2 qui servirait de point de départ à la réaction : ce

serait l'acide carbonique CO^2H^2 , de forme
$$\begin{array}{c} -O-H \\ C=O \\ -O-H \end{array}$$
 . Sous l'influence

spécifique des radiations, absorbées par la chlorophylle, on peut très bien admettre un ébranlement des deux électrons-liaisons, qui relie les deux ions OII à l'atome de carbone. De cet ébranlement, résulterait leur union pour la formation d'une molécule d'oxygène par un processus analogue à celui que nous venons d'indiquer pour l'acide formique. On aurait :



L'aldéhyde formique pourrait produire ensuite, par polymérisation, les hydrates de carbone, ainsi que nous en avons discuté plus haut la possibilité.

374. *L'origine de l'énergie dans la fonction chlorophyllienne.*

— Nous avons étudié ainsi les corps dont la formation est possible, suivant l'hypothèse des électrons interatomiques. On pourra objecter que ces réactions ne sont pas absolument d'accord avec les données thermodynamiques. Mais il faut bien se persuader que, la réaction finale étant endothermique, les réactions intermédiaires sont forcées

ment contraires aux principes thermodynamiques, l'absorption de la lumière compensant, dans une certaine mesure, l'absorption de chaleur. Or, dans l'effet photoélectrique, l'énergie des électrons libérés paraît supérieure à la quantité d'énergie des rayons lumineux, qui en détermine la libération et une partie du travail produit peut être dû à l'action de l'énergie intraatomique ou du moins intramoléculaire, ce qui s'expliquerait par le départ d'électrons, doués d'une certaine vitesse et leur retour à leur position d'équilibre avec une vitesse moindre ou nulle. C'est ainsi que la fonction chlorophyllienne constituerait un des plus remarquables obstacles à la dégradation continue de l'énergie.

Quant à la probabilité de la formation de tel ou tel corps, il est évident que, si la réaction se passait dans des conditions analogues à celles de nos laboratoires, elle serait principalement déterminée par la loi du hasard des chocs moléculaires. Mais il apparaît bien que, suivant les espèces végétales, tel résultat est obtenu de préférence à tel autre. La nature vitale de la réaction est donc caractérisée par une coordination dans ces chocs moléculaires et leur utilisation dans un sens déterminé. L'essence même du phénomène physico-chimique n'étant nullement modifiée, c'est dans les facteurs de cette coordination que réside probablement le mystère de la vie.

BIBLIOGRAPHIE

- SHNEBIER. *Recherches sur l'influence de la lumière solaire*, Genève, 1733.
 PELLETIER et CAVENTOU. *Journ. Pharmacie*, 1817, t. 3, p. 486.
 MACAIRE PRINCEP. *Ann. chim. et phys.*, 1828, série II, t. 38, p. 415.
 BERZELIUS. *Ann. d. Pharm.*, 1828, t. 27, p. 296.
 MULDER. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1844, t. 33, p. 479.
 PFLAUNDLER. *Ann. Chem. und Pharm.*, 1860, t. 115, p. 37.
 VERDEIL. *C. R. Acad. sciences*, 1851, t. 33, p. 689.
 MOROT. *Ann. Sciences naturelles*, série III, 1849, t. 13, p. 160.
 FREMY. *Ann. chim. et phys.*, série IV, 1866, t. 7, p. 78.
 LIEBERMANN. *Sitzungsbericht Wiener Akademie*, 1876, t. 72, p. 599.
 FILHOL. *Ann. chim. et phys.*, série IV, 1868, t. 14, p. 332.
 MULLER. *Poggend. Annal.*, 1871, t. 142, p. 615.
 GERLAND et RAUWENHOFF. *Poggend. Ann.*, 1871, t. 143, p. 231.
 ASKENASY. *Botan. Zeitung*, 1867, p. 225. *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1875, t. 18, p. 333.
 WOLHEIM. *Ann. agron.*, 1888, t. 14, p. 141.
 KRAUS. *Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe*, Th. Stuttgart, 1872, *Land. Vers. Stat.*, 1877, t. 20, p. 415.
 PRINGSHEIM. *Untersuchungen über das Chlorophyll*, Berlin, 1874-1875, *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1887, t. 10, p. 145.
 HANSEN. *Die Farbstoffe des Chlorophylls*, Darmstadt, 1889.
 HOPESEYLER. *Zeitschrift. f. physiol. chem.*, 1879, t. 3, p. 339, 1880, t. 4, p. 193, 1881, t. 5, p. 75.
 TSCHIRCH. *Ber. deutsch. chem. Gesells.*, 1883, t. 16, p. 2731. *Ber. botan. Gesellschaft*, 1896, t. 76.
 SCHEER. *Proced. roy. Society*, t. 39, p. 360.

- ETARD. *C. R. Acad. sciences*, 1892, t. 114, p. 231-364, 1116, 1894, t. 119, p. 289, 1895, t. 120, p. 328, 1896, t. 122, p. 824, 1897, t. 124, p. 1351.
- GAUTIER. *C. R. Acad. sciences*, 1879, t. 89, p. 361, *Bull. soc. chim.*, série II, t. 32, p. 499, *Revue scientifique*, 1877.
- BOUGAREL. *Bull. soc. chim.*, série II, 1877, p. 442, 481.
- MARCHLEWSKY. *Die Chemie des Chlorophylls*, Leipzig, 1895.
- EDMOND BECQUEREL. *La lumière*, t. I, p. 316, Paris, Firmin-Didot, 1867. *C. R. Ac. Sciences*, 1874, t. 79, p. 1449.
- TIMIRIAZEFF. *Jahresber. Agrik. chem.*, 1875, t. 18, p. 343, 1885, t. 8, p. 22. *Ann. chim. et phys.*, série V, 1877, t. 12, p. 355, *C. R. Acad. sciences*, 1883, t. 96, p. 375.
- BREWSTER. *Edinburgh. Transact.*, 1834, t. 12, p. 538.
- HARTING. *Poggend. Annalen*, 1853, t. 96, p. 543.
- SACHS. *Gesam. Abhandl. über Pflanzenphysiologie*, Leipzig, 1892, t. I, p. 313. *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1864, t. 7, p. 112.
- MELDE. *Poggend. Annalen*, 1865, t. 126, p. 264.
- STOKES. *Poggend. Annalen*, 1865, t. 126, p. 619.
- HAGENBACH. *Poggend. Annalen*, 1870, t. 141, p. 245.
- LOMMEL. *Poggend. Annalen*, 1871, t. 143, p. 563.
- SORBY. *Proced. Roy. soc.*, 1873, t. 21, p. 442.
- KUNDT. *Poggend. Annalen*, Jubelband. 1874, p. 615.
- CHAUTARD. *Ann. chim. et phys.*, série V, 1874, t. 3, p. 5. *C. R. Acad. sciences*, t. 76, p. 1031-1066, t. 77, p. 596, t. 78, p. 414.
- GERLAND. *Poggend. Annalen*. 1871, t. 143, p. 585.
- WIESNER. *Poggend. Annalen*, 1874, t. 152, p. 496 et 153, p. 622. *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1877, t. 20, p. 229.
- RUSSELL ET LAPRAIK. *Journ. chem. Society*, 1882, t. 44, p. 334.
- ENGLMANN. *Ann. agron.*, 1889, t. 8, p. 463, t. 9, p. 78. *Forschungen der agrik. Physik.*, t. 6, p. 305. *Jahresber. Agrik. Chemie*, 1882, t. 5, p. 177.
- REINKE. *Ann. Agron.*, 1884, t. 10, p. 38-136, 1885, t. 2, p. 231. *Jahresber. Agrik. Chemie*, 1883, t. 6, p. 126.
- STENGER. *Ann. agron.*, 1887, t. 13, p. 175.
- BONNET. *Recherches sur l'utilité des feuilles*, 1762.
- PRIESTLEY. *Philosop. trans.*, 1772, t. 62, p. 168.
- SCHÉELE. *Chemisch. Abhandl. von d. Luft.*, 1777.
- INGENHOUZ. *Recherches sur les plantes*, 1779.
- BOUSSINGAULT. *Agronomie. Chimie agricole. Physiologie*, t. 4, p. 317, Paris, 1868. *Economie rurale*, 1851.
- BONNIER ET MANGIN. *C. R. Acad. sciences*, 1885, t. 101, p. 1303, 1886, t. 102, p. 123. *Ann. sciences natur.*, sér. VII, 1886, t. 3, p. 5.
- MANGIN. *C. R. Acad. sciences*, 1887, t. 110, p. 879, 1888, t. III, p. 771.
- WOLKOFF. *Jahresber. agrik. Chem.*, 1875, t. 18, p. 345.
- FAMINTZIN. *Jahresber. Agrik. chem.*, 1869, t. 11, p. 308, 1880, t. 3, p. 222-240. *Ann. sciences naturelles*, 1880, série VI, t. 10, p. 63.
- PFEFFER. *Poggend. Annal.*, 1873, t. 148, p. 36. *Jahresber. Agrik. chem.*, 1870, t. 13, p. 178.
- PAUL BERT. *C. R. Acad. sciences*, 1870, t. 70, p. 118, 1871, t. 73, p. 1444, 1878, t. 87, p. 695.
- REGNARD. *Ann. Institut agronom.*, 1880, t. 3, p. 87, *C. R. Acad. sciences*. 1885, t. 101, p. 1293. *Ann. Agron.*, t. 12, p. 140.
- FLAMMARION. *C. R. Acad. sciences*, 1895, t. 121, p. 957.
- FLAHAUT. *Ann. Sciences naturelles. Botan.*, France, 12 mars 1880.
- D'ARBAUMONT. *Bull. soc. bot. France*, 12 mars 1880.
- GRIFFON. *Assim. chlorophyllienne et structure des plantes. Scientia-Biologie*, 10, Paris, Gauthier-Villars.
- DE HUMBOLDT. *Greens. Journ. de Phys.*, 1792, p. 196.
- BOUILHAC. *C. R. Acad. sciences*, nov. 1897, 31 mai 1898.
- DUFOUR. *Ann. Scienc. naturelles*, 1887, série VII, t. 5, p. 311.
- GÉNEAU DE LAMARLIÈRE. *Revue génér. botanique*, 1892.
- DAUDÉNY. *Phil. trans.*, 1836, p. 153.
- GARDNER. *Philos. Magaz.*, 1844, t. 24, p. 7.
- GUILLEMIN. *C. R. Acad. Sciences*, 1857, t. 45, p. 62-453.
- WIESNER. *Die Heliotropischen Erscheinungen*, 2 vol. 1878-1880. *Bibliographie*.
- TEODORESICO. *Ann. scienc. nat. Botan.*, série VIII, t. 10, p. 141.
- COSSA. *Jahresber. Agrik. chem.*, 1874, t. 17, p. 168.

- BOEHM. *Jahresber. Agrik. chem.* 1866, t. 9, p. 151, 1877, t. 20, p. 233.
- DE SAUSSURE. *Recherches chimiques sur la végétation*, Paris, 1804.
- COUERBE. *Journ. Pharmacie*, 1840, t. 26, p. 121.
- BUNSEN. *Ann. Chir. und Pharm.*, 1853, t. 93, p. 20.
- DE KHANIKOFF et LONGUINE. *Ann. chem. Pharm.*, série IV, 1867, t. 11, p. 412.
- NACCARI et PAGLIANI. *Gazzet. chim. Ital.*, 1880, p. 119.
- BACH. *Arch. scienc. phy. natur.*, série IV, t. 5, p. 401.
- LIEBEN. *Monatsch. Chem.*, t. 19, p. 333.
- BERTHELOT. *C. R. Acad. sciences*, 1899, t. 128, p. 1366.
- BACH et CHODAT. *Ber. deuts. Chem. Gesells.*, 1902, t. 35, p. 2466.
- PFLÜCKER. *Poggend. Ann.*, 1858, t. 105, p. 67.
- BUFF et HOFFMANN. *Ann. Chem. pharm. Lieb.*, 1860, t. 113, p. 129.
- JEAN. *C. R. Acad. sciences*, 1873, t. 76, p. 1013, 1082, 1203.
- P. et A. THÉNARD. *C. R. Acad. sciences*, 1873, t. 76, p. 517, 983, 1048.
- DIXON et LOWE. *J. Chem. Societ.*, 1885, t. 47, p. 571.
- LOSANITCH et JOVITSCHICHT. *Ber. Chem. Gesells.*, 1897, t. 30, p. 135.
- COLLIE. *Journ. Chem. Soc.*, 1901, t. 79, p. 1063.
- A. THÉNARD. *C. R. Acad. sciences*, 1872, t. 74, p. 1280; t. 75, p. 118.
- BRODIE. *Philos. trans.*, 1874, t. 164, p. 83.
- CHAPUIS et HAUTEFEUILLE. *C. R. Acad. sciences*, t. 91, p. 228, 817.
- WARBURG. *Ann. d. physik.*, *passim*, 1900, 1908.
- NODA. *Ann. d. physik.*, 1906, série IV, t. 19, p. 1.
- HOLT. *J. chim. societ.*, 1909, t. 95, 96.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *C. R. Acad. sciences*, 1863, t. 56, p. 195, 729; 1865, t. 60, p. 317.
- MALLARD et CHATELIER. *C. R. Acad. sciences*, 1881, t. 93, p. 1076.
- ANDRÉ BERTHELOT et GAUDECHON. V. chap. précédent.
- BOTTOMLEY et JACKSON. *Chem. New.*, 1903, t. 88, p. 1.
- SABATIER et SANDERENS. *C. R. Acad. sciences*, 1902, t. 134, p. 514.
- NAQUET. *C. R. Acad. sciences*, 1864, t. 58, p. 381 et 675.
- HAYES. *Philos. Magaz.*, 1888, série V, t. 25, p. 221.
- WALDEN. *Ber. Chem. Gesell.*, 1902, t. 35, p. 1764.
- KANNONIKOFF. *J. pharm. chim.*, Russe, 1901, *passim*.
- KEHRMANN. *Ber. Chem. Gesell.*, 1899, t. 32, p. 2601.
- O. GREEN. *Ber. Chem. Gesell.*, 1899, t. 32, 3155.
- BRUHL. *Ber. Chem. Gesell.*, 1900, t. 33, p. 1709.
- RAMSAY. *La chimie moderne*, t. 2, p. 126, Paris, Gauthier-Villars, 1911.
- MELDOLA. *Philos. Magaz.*, t. 162, p. 403.
- COLLIE et DICKLE. *Proced. Chem. Soc.*, 1899, t. 15, p. 148.
- CLOES et GRATIQUET. *Ann. chim. et phys.*, série III, 1851, t. 32, p. 41.
- DEHÉRAIN et MAQUENNE. *Ann. agron.*, 1879, t. 5, p. 401.
- CLAUDE BERNARD. *Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux*, 1878-1879.
- BAYER. *Ber. deut. Chem. Gesell.*, t. 3, p. 63.
- MAQUENNE. *Ann. agron.*, 1886, t. 12, p. 113. — *Liebigs Ann. d. Chem.*, t. 120, p. 295.
- BOUTLEROW. *C. R. Acad. sciences*, t. 53, p. 145.
- LOEW. *Ann. agron.*, 1883, t. 9, p. 87; 1886, t. 12, p. 332; 1891, t. 17, p. 14.
- TOLLENS. *Ber. deutsch. Chem. Gesells.*, 1882, t. 15, p. 1629; 1883, t. 16, p. 919; 1886, t. 19, p. 2133.
- FISCHER. *Ber. deutsch. Chem. Gesells.*, 1888, t. 21, p. 988.
- LOEW et BOKORNY. *Ann. agron.*, 1882, t. 8, p. 473.
- BOKORNY. *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1888, t. 11, p. 98; 1892, t. 15, p. 122. — *Land. Vers. Stat.*, 1889, t. 36, p. 229.
- USHER et PRIESTLEY, EULER, cités par Jacques Duclaux. *La chimie de la matière vivante*, Alcan, 1910, p. 68.
- SCHIMPER. *Jahresber. Agrik. Chemie*, 1885, t. 8, p. 128. — *Ann. agron.*, 1885, t. 12, p. 127.
- WEHMER. *Ann. agron.*, 1888, t. 14, p. 40.
- BOEHM. *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1883, t. 6, p. 124. — *Ann. agron.*, 1883, t. 9, p. 182.
- A. MEYER. *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1886, t. 9, p. 80. — *Ann. agron.*, 1886, t. 12, p. 209.
- LAURENT. *Ann. agron.*, 1888, t. 14, p. 273.
- ASSFAHL. *Ann. agron.*, 1894, t. 20, p. 496. — *Bot. Centralblatt*, 1894, t. 55, p. 148.
- LIEDIG. *La chimie dans ses rapports avec l'agriculture*, etc., 1840.

- STUTZER. *Ber. deutsch. Chem. Gesell.*, 1876, t. 9, p. 1395, 1570. — *Jahresber. Agrik. Chem.*, 1877, t. 20, p. 201.
- BRIOSI. *Jahresbericht Agrik. Chemie*, 1872, t. 16, p. 279.
- HOLLE. *Jahresbericht Agrik. Chemie*, 1877, t. 20, p. 233.
- PÉLIGOT et SOTSMANN, cités par Mazé. *Évolution du carbone et de l'azote dans les végétaux. Scientia*. Paris, Gauthier-Villars.
- KAYSER. *Landw. Versuch.*, t. 29, p. 461.
- AIMÉ GIRARD, cité par Mazé.
- BROWN et MORRIS. *Journ. Chem. Soc.*, 1890, t. 57, p. 458.
- MEYER et JACOBSON. *Lehrb. d. organ. Chem.*, 1893, t. 1, p. 579, 902.
- ERLENMEYER. *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.*, 1877, t. 10, p. 634.
- SCHOENBEIN. *Jahresbericht Chem.*, 1868, p. 179.
- DE CLERMONT. *C. R. Acad. sciences*, 1875, t. 80, p. 1591.
- GRIESMAYER. *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.*, 1876, t. 9, p. 835.
- BELLUCCI. *Gazzet. chim. Ital.*, 1878, t. 8, p. 302. — *Ber. deut. Chem. Ges.*, 1879, t. 12, p. 136.
- PFEFFER. *Physiol. végét.*, trad. Friedel, Steinheil, 1906, t. 1. — *Z. Kenntniss d. Oxydations vorgänge in lebenden Zellen*, 1889, p. 430.
- WÖHLER. *Liebigs Annalen*, 1851, t. 49, p. 361.
- BRODIE. *Liebigs Annal.*, 1860, t. 113, p. 358.
- LERCH. *Liebigs Annal.*, 1872, t. 124, p. 20.
- KÜNHEMAN. *Jahresber. Chem.*, 1864, p. 180.
- FROEHLICH et LOOS. *Lieb. Annal.*, 1880, t. 202, p. 288.
- POESTCH. *Lieb. Annal.*, 1883, t. 218, p. 56.
- LIEBEN. *Beiblatt. z. d. Annal. Phys. und Chemie*, 1895, t. 19, p. 463.
- BALLO. *Ber. Chem. Gesell.*, 1889, p. 750.
- M. BERTHELOT. *C. R. Acad. sciences*, 1891, t. 112, p. 329.
- R. MAYER. *Bemerkungen über das mechanische Equivalent der Wärme*, Heilbronn, 1851.
- JACQUES DUCLAUX. *La chimie de la matière vivante*, Paris, Alcan, 1910, chap. iv.
- VOGEL. *Wiedem. Annal.*, 1891, t. 43, p. 449.
- JODIN. *C. R. Acad. sciences*, 1886, t. 102, p. 264. — *Ann. agron.*, t. 12, p. 141.
- FRIEDEL. *C. R. Acad. sciences*, 1900, t. 133, p. 840.
- MAZÉ. *Évolution du carbone et de l'azote chez les végétaux. Scientia*, Paris, Gauthier-Villars.
- SCHLOESING. *C. R. Acad. sciences*, 1885, t. 100, p. 1236.
- BERTHELOT et ANDRÉ. *Ann. chim. et phys.*, 1887, série VI, t. 10, p. 85.
- WALLER. *Centralbl. f. Physiol.*, 1901, t. 15, p. 480.
- POHL et PRINGSHEIM. V. chap. xv.

CHAPITRE XXIII

ACTION CATALYTIQUE DE LA CHALEUR

375. *Accélération des réactions chimiques par la chaleur.* — Nous serons bref sur l'action de la chaleur dans les phénomènes catalytiques. C'est, en effet, une banalité que de signaler l'influence primordiale de la température sur la production ou la marche d'une réaction. Néanmoins, si le fait en lui-même a été connu de tout temps, on n'a pu donner des mesures exactes de cette action que depuis l'étude plus approfondie de la vitesse des réactions. Vant'Hoff, qui a étudié particulièrement cette accélération de vitesse sous l'influence de la chaleur, a constaté qu'en règle générale, une élévation de température de 10° rend la vitesse de réaction de deux à trois fois plus grande. On peut donc considérer que l'action de la chaleur sur les réactions chimiques est soumise à une loi exponentielle. (Vant'Hoff, Kooj, Arrhénius.) Mais la difficulté commence lorsqu'on cherche à pénétrer le mécanisme intime de l'influence calorifique.

376. *Action de l'augmentation de l'énergie moléculaire.* — La première solution qui se présente à l'esprit est d'attribuer l'augmentation de vitesse des réactions à l'augmentation de l'énergie moléculaire, qui est, comme on sait, proportionnelle à la température absolue. Cette augmentation d'énergie se traduit par une accélération du mouvement moléculaire et il en résulte une augmentation du nombre des collisions des molécules entre elles. Il est incontestable que, partiellement au moins, la chaleur agit de cette manière sur les réactions chimiques. Néanmoins, la vitesse moyenne des molécules dans les gaz, et probablement aussi dans les liquides, est proportionnelle à la racine carrée de la température absolue suivant les formules élémentaires suivantes où m désigne la masse, v la vitesse, w l'énergie moléculaire,

T la température absolue, α la constante d'énergie moléculaire, égale à $\frac{3R}{2N}$ constante des gaz parfaits : $\frac{1}{2} m v^2 = w = \alpha T$,

d'où
$$v = \sqrt{\frac{2\alpha T}{m}}$$

En pratique, à la température ordinaire, l'accélération de vitesse du mouvement moléculaire n'augmente guère que de 1/6 p. 100 par degré, ce qui est peu comparable à la formule exponentielle de l'accélération de vitesse des réactions chimiques. C'est pour tourner cette difficulté que Goldschmidt a émis une hypothèse suivant laquelle les seules molécules pouvant réagir sont celles dont la vitesse dépasse une valeur moyenne extrêmement élevée.

377. L'action de la chaleur et l'instabilité moléculaire. — Une explication analogue a été donnée par Krüger, qui suppose que, dans les molécules d'un corps composé, les divers atomes peuvent être animés de vitesses différentes.

Euler, Kullgren ont modifié cette hypothèse en substituant la notion d'ions à celle de molécules; mais il ne semble pas que cette modification suffise à donner une base stable à cette théorie.

Trautz a cherché à en perfectionner l'analyse mathématique et a déterminé les constantes thermodynamiques, susceptibles de figurer dans la formule, qui exprime l'action de la chaleur sur la vitesse des réactions chimiques : mais ces résultats ont été récemment critiqués par Berthoud. Ce dernier auteur conclut à l'insuffisance de ces diverses théories, et admet que « dans les réactions chimiques, les molécules se trouvent à un moment donné dans un état d'équilibre instable, qui, sous l'action des forces chimiques, se transforme en régénérant les substances initiales ou en formant de nouveaux produits ».

La vitesse de réaction serait sensiblement proportionnelle à la concentration de ces molécules instables, concentration qui varie avec la température.

378. L'action catalytique des corps chauds. — Ces contradictions proviennent probablement d'une certaine différence entre les conditions théoriques et celles qui se présentent pratiquement dans les expériences. Dans tous les travaux précédents, il est principalement tenu compte de la chaleur rayonnante, alors que, le plus ordinairement, les réactions sont conditionnées par un contact immédiat avec un corps chaud.

En particulier, les dissociations calorifiques, obtenus tant avec la sphère de platine chauffée de W. R. Grove qu'avec les tubes de porcelaine de Sainte-Claire Deville, Debray, Hautefeuille, Ditte, Moutier; etc., se produisent toujours au contact de surfaces relativement grandes, portées à une température élevée. Le plus souvent même, la surface est encore augmentée par l'adjonction de fragments de la substance constituant le tube; bien que la température soit la même dans les deux cas, la présence de ces fragments solides augmente sensiblement la dissociation. Nous aurons à revenir sur ce véritable phénomène catalytique à propos des corps poreux et de l'influence de la nature des vases où se passe la réaction. Mais nous devons signaler ici le rôle probable des électrons dans la genèse de ces phénomènes.

Nous avons indiqué plus haut, d'après les expériences de Dufay, E. Becquerel, Blondlot, Guthrie, Elster et Geitel, Branly, Edison, Richardson, J.-J. Thomson, Moreau, Williamson, etc. (v. *Bibliographie*, chap. XII), que beaucoup de corps sont susceptibles d'acquérir des charges électriques, lorsqu'on les chauffe. Alors que, dans le vide, cette charge est toujours positive par suite de l'expulsion d'électrons négatifs, elle est, au contact de l'air, due d'abord à l'émission d'ions positifs, puis, à une température plus élevée, à une émission d'électrons négatifs.

Reboul et de Bollemont, qui ont étudié récemment de très près ce phénomène, en attribuent la genèse à l'occlusion de gaz à la surface ou dans les couches superficielles du corps chauffé. Si, comme nous le pensons, cette occlusion est due à l'attraction de l'atome du corps solide pour les électrons interatomiques du corps gazeux, attraction pouvant aller jusqu'à la dislocation de la molécule du gaz, on conçoit facilement que les débris de la molécule après arrachement d'un ou de plusieurs électrons, constituent des ions positifs. Cette libération des gaz occlus peut même, dans certains cas, et en présence d'hydrogène, donner lieu à de véritables petites explosions superficielles et s'accompagner de véritables projections matérielles d'atomes du métal, ainsi que l'a montré Reboul (§ 168).

Néanmoins, le rôle le plus important semble dû à l'émission des électrons négatifs, comme nous l'avons vu à propos de l'effet Edison et des recherches fondamentales de Richardson (§ 166). La mesure des courants de saturation a permis à cet auteur de constater que le nombre des électrons, émis par des corps chauds, tels que le charbon, le platine, le sodium, croît suivant une formule exponentielle. Si, d'autre part, l'on tient compte de ce que la vitesse avec laquelle ils quittent le corps, est aussi considérablement augmentée

par la chaleur, on est en droit de se demander si cette action électronique ne doit pas être substituée à l'hypothèse de Goldschmidt sur la vitesse des molécules, et n'explique pas, mieux que celle-ci, la formule exponentielle de l'accroissement de l'action chimique sous l'influence de la température.

Un exemple fera mieux saisir la vraisemblance de cette explication. Nous savons que, lorsqu'on chauffe inégalement un conducteur, la partie la plus chaude devient cathode par rapport à la partie la plus froide, c'est-à-dire que la partie chauffée tend à émettre des électrons et la partie froide à en absorber. D'autre part, l'absorption d'électrons par le phosphore jaune (rayons cathodiques, rayons β du radium) a pour effet de le transformer en phosphore rouge. Or, si on chauffe inégalement un tube contenant du phosphore, on peut constater, d'après Hittorf, Troost et Hautefeuille, Lemoine, que le phosphore rouge vient se condenser dans la partie la plus chaude et le phosphore jaune dans la plus froide.

379. *Chocs et frottements.* — Comme nous venons de le voir, Reboul et de Bollemont auraient volontiers attribué l'émission de particules électrisées par les corps chauffés à des explosions superficielles, constituant des ruptures de surface. Cette explication semble intéressante à rapprocher de la théorie inverse, suivant laquelle l'action de la chaleur serait la cause des actions chimiques, dues au frottement et aux chocs.

Un certain nombre de substances explosives détonent mieux sous l'influence du choc que sous l'action d'une élévation thermique : Berthelot, qui a étudié d'une manière toute spéciale la stabilité chimique de la matière soumise à des vibrations sonores, a reconnu que l'énergie acoustique n'exerce aucune influence chimique et n'est capable de produire aucune réaction.

Le choc et le frottement s'accompagnent au contraire de rupture de surface, pouvant déclencher l'effondrement d'un édifice électronique instable. Nous avons vu que bien des cas d'ionisation doivent s'expliquer par de telles ruptures (§ 162). L'activation des gaz après le barbotage peut être considérée comme un exemple des actions chimiques dues au frottement. Quant à l'ionisation par chocs, nous renvoyons à l'étude que nous avons faite des travaux de Townsend et de ses successeurs pour en apprécier l'importance. De même les effets chimiques peu étudiés de la trituration, du broyage, etc, semblent bien liés aux libérations d'électrons, qui se produisent sous l'influence des ruptures de surface. Ici encore, éclate le parallélisme que l'étude de l'électricité et celle de la chaleur font apparaître entre

l'action chimique des agents physiques et leur action sur les électrons, participant à la constitution des molécules.

BIBLIOGRAPHIE

- VANT'HOFF. *Études de dynamique chimique*, Amsterdam, 1884.
 KOIJ. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1893, t. 12, p. 155.
 ARRHÉNIUS. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1889, t. 4, p. 226.
 H. GOLDSCHMIDT. *Physik. Zeitschr.*, 1907, t. 10, p. 206. — Th. Breslau, 1907.
 KRÜGER. *Nachr. des k. Ges. d. Wiss., Göttingue*, 1908.
 EULER. *Zeits. f. phys. Chem.*, t. 36, p. 644; t. 47, p. 353.
 KULLGREN. *Zeits. f. phys. Chem.*, t. 43, p. 701; t. 51, p. 108.
 TRAUTZ. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1908, t. 64, p. 53; 1909, t. 66, p. 496; t. 67, p. 93; 1910: t. 68, p. 295 et 637; 1911, t. 76, p. 129.
 BERTHOUD. *Journ. de chimie physique*, 1912, t. 10, p. 573.
 R. GROVE, 1847.
 SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Leçons sur la dissociation*, Paris, 1864.
 DEBRAY. *C. R. Acad. sciences*, t. 64, p. 603 et t. 66, p. 194.
 TROOST et HAUTEFEUILLE. *C. R. Acad. sciences*, t. 73, p. 563.
 DITTE. *C. R. Acad. sciences*, t. 74, p. 980.
 MOUTIER. *C. R. Acad. sciences*, t. 70, p. 759.
 REBOUL et DE BOLLEMONT. *Radium*, 1911, t. 8, p. 406.
 RICHARDSON. *Philos. Trans.*, 1903, t. 201, p. 497. — *Ions, électrons, corpuscules*, t. 2, p. 581.
 SCHRÖTTER. *Pogg. Ann.*, 1850, t. 81, p. 276.
 HITTORF. *Pogg. Ann.*, 1865, t. 126, p. 193.
 TROOST et HAUTEFEUILLE. *Ann. chim. et phys.*, 1876, t. 2, p. 156.
 BERTHELOT. *C. R. Acad. sciences*, 1881, t. 93, p. 18. — *Ann. chim. et phys.*, 1891, série VI, t. 23, p. 485.

CHAPITRE XXIV

ACTION CATALYTIQUE DES RADIATIONS ÉMANANT DES CORPS RADIOACTIFS

380. *La catalyse et l'action chimique des rayons émanant des corps radioactifs.* — Pour bien faire comprendre combien il est difficile d'établir une distinction entre la catalyse physique et la catalyse chimique, il suffit de se demander comment on serait amené à qualifier les effets chimiques du radium et des autres corps radioactifs, dans le cas où la nature intime des phénomènes de radioactivité ne nous serait pas connue. Il est hors de doute, en effet, que, si l'ionisation gazeuse intense, qui a pour cause première l'extrême vitesse des particules constituant les rayons α et β , ne permettait pas de déceler la nature du rayonnement actif, les actions chimiques que l'on peut observer, soit au contact immédiat, soit au voisinage des corps radioactifs, auraient été comprises dans les actions catalytiques chimiques proprement dites.

Changement de coloration. — Les premiers effets chimiques, constatés sous l'influence du rayonnement du radium, ont été observés par Pierre et Marie Curie en 1899 et consistent en changements de coloration des corps solides, modifications analogues à celles que nous avons étudiées plus haut à propos des rayons cathodiques. Les verres alcalins ou plombeux prennent des colorations allant du violet au brun et au noir. Giesel a signalé la même altération des sels haloïdes alcalins (sel gemme, sylvine). Le sulfate de potassium donne également une belle coloration vert bleu. Le quartz ou, du moins, certains échantillons un peu impurs de quartz (D. Berthelot) présentent après une exposition prolongée au rayonnement radique l'apparence du quartz enfumé naturel. Le diamant et divers corindons voient également leur coloration modifiée sous l'action des rayons du radium.

Ces colorations disparaissent sous l'influence de la lumière et de la chaleur, et sont liées, d'après Elster et Geitel, à l'ionisation des composés salins. Elles se rapprochent donc de celles que nous avons étudiées à propos des rayons cathodiques.

Par un examen attentif, on peut différencier les colorations, dues aux rayons α , qui sont toujours superficielles, de celles qui sont produites par l'action des rayons β ; celles-ci intéressent toute l'épaisseur de la substance en raison de la plus grande pénétrabilité du rayonnement.

Cette action peut s'exercer sur les composés radifères eux-mêmes, qui sont susceptibles d'être décomposés par leur propre rayonnement (Marie Curie). Les halos pléiochromiques que présentent certains cristaux (biotite, cordiérite, muscovite) sont dus, d'après Joly, à l'action de certains cristaux radifères sur la substance environnante.

Modifications allotropiques. — Les rayons du radium transforment l'oxygène en ozone, ainsi que l'ont vu d'abord Demarçay, puis Pierre Curie. Néanmoins il est nécessaire qu'il y ait contact direct entre l'air et le sel de radium; l'émanation ozonise l'air, alors que les rayons pénétrants qui sortent de l'ampoule ne produisent pas d'ozone dans l'air qu'ils traversent.

Les rayons β ne sont pas, néanmoins, incapables de produire des changements dans l'état allotropique des corps. Henri Becquerel a, en effet, pu constater, sous leur influence, la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge.

Action sur l'eau. — La décomposition de l'eau par le radium est certainement le phénomène radiochimique qui a été le plus soigneusement étudié. Giesel avait montré, en 1902, qu'une solution de bromure de radium dégage d'une manière continue un mélange d'oxygène et d'hydrogène, dont la composition est voisine de celle de l'eau. Ce dégagement explique les explosions, qui peuvent se produire, lorsque l'on scelle en ampoules des sels de radium, insuffisamment desséchés (Marie Curie, Abbe). La quantité de gaz dégagée par gramme de radium et par heure a été évaluée par Pierre Curie à $0 \text{ cm}^3,2$; par Ramsay de $0 \text{ cm}^3,2$ à $0 \text{ cm}^3,4$; par Debierne à $0 \text{ cm}^3,54$.

Ramsay a réalisé la décomposition de l'eau par l'action de l'émanation du radium. Pour cela il scella un ballon, ne contenant que de l'eau et de l'émanation, et le conserva un mois en l'agitant fréquemment. On serait donc en droit d'attribuer aux rayons α seuls cette décomposition.

Néanmoins les rayons β sont, eux aussi, capables de produire, quoiqu'à un moindre degré la même réaction. C'est ce qui résulte de la très remarquable expérience de Debierne qui, ayant placé dans

de l'eau distillée une ampoule scellée, contenant une quantité importante de chlorure de radium et renfermée elle-même dans un tube de verre, observa un dégagement gazeux constant, représentant le centième environ de ce qu'il aurait été pour la solution du bromure de radium. Les rayons pénétrants, qui avaient traversé le verre de l'ampoule, étaient donc encore susceptibles de provoquer la décomposition de l'eau.

Une différence, néanmoins, peut être observée entre la composition des gaz produits, suivant que la décomposition est obtenue à l'aide de l'émanation ou par l'action des rayons β . Dans le premier cas, on trouve de l'oxygène et de l'hydrogène, comme dans la dissociation de l'eau par la chaleur (Giesel). Néanmoins, on observe toujours un excès d'hydrogène, s'élevant de 3 à 14 p. 100 (Ramsay). Dans le second cas, au contraire, on ne trouve que de l'hydrogène; l'oxygène est complètement absent du mélange gazeux. Ce dernier gaz a servi à la formation d'une certaine quantité d'eau oxygénée (Kernbaum). La décomposition s'est donc faite sous l'influence des rayons β de la même manière anormale que sous l'action de l'effluve (Kernbaum), des rayons cathodiques (Bose), de la lumière ultraviolette (V. Henri, Tian, etc.).

Autres actions chimiques provoquées par les rayons du radium. — Les rayons β du radium sont également susceptibles de provoquer, comme la lumière, la formation d'acide chlorhydrique dans un mélange d'hydrogène et de chlore (Jorissen et Ringer), la mise en liberté de l'iode dans une solution chloroformique d'iodoforme (Hardy et Miss Wilcock), la décomposition des acides iodique et azotique (M. Berthelot), etc. L'émanation du radium a également, dans les expériences de MM. Ramsay et Cameron, provoqué un grand nombre de réactions chimiques, telles que : décomposition de l'acide carbonique en carbone, oxygène et oxyde de carbone, décomposition de l'oxyde de carbone en carbone et oxygène avec formation d'acide carbonique, décomposition du gaz ammoniac en azote et hydrogène, décomposition de l'acide chlorhydrique en chlore et hydrogène. En présence de l'air, et, probablement par suite de la production d'ozone, l'émanation produit des effets oxydants énergiques. Le mercure, le cuivre, les matières organiques sont rapidement oxydés.

381. Action physiologique du rayonnement des corps radioactifs. — C'est probablement à ces phénomènes de décomposition chimique qu'il faut attribuer les effets physiologiques bien connus du radium, dont certains ont été utilisés dans un but thérapeutique. Signalés par Walkloff, puis par Giesel, H. Becquerel, Pierre

Curie, ils consistent en brûlures véritables, présentant une gravité toute particulière par suite de la lenteur de leur cicatrisation. L'action produite est certainement complexe. L'action destructive sur les tissus animaux et les feuilles des plantes peut être rapprochée de l'action du radium sur le papier, qui noircit, s'altère, devient fragile et s'effrite peu à peu. Elle peut être due partiellement aussi à la coagulation des colloïdes, qui a été observée par Hardy, V. Henri et Mayer, sous l'action du radium. Enfin l'analogie de certains effets avec ceux résultant des rayons X, doit faire supposer que les rayons exercent également une action, soit directement, soit plus probablement en produisant dans l'intérieur des tissus des rayons secondaires.

Mais nous ne saurions insister ici sur ces phénomènes biologiques, dont la bibliographie est déjà considérable et dont l'étude, même abrégée, nous entraînerait trop loin de notre sujet.

382. *Transformations atomiques sous l'action du rayonnement radique.* — Doit-on borner à ces réactions déjà nombreuses, les phénomènes chimiques dus au rayonnement radique? Ramsay, encouragé par sa belle découverte de la production de l'hélium par l'émanation du radium, est allé plus loin et a prétendu, en collaboration avec Cameron, que les rayons du radium sont capables de produire, non seulement des transformations moléculaires, mais encore des transformations atomiques. D'après ces auteurs, l'émanation aurait le pouvoir de produire du lithium en faible quantité dans une solution de sel de cuivre. Mais les observations de M^{lle} E. Gleditch et de Marie Curie semblent établir que le lithium provient de l'attaque des vases de verre sous l'influence de l'émanation. De même, la formation de carbone, d'argon et de néon sous l'influence de l'émanation se heurte à des objections analogues, soulevées par MM. Rutherford et Royds. L'hypothèse des transformations atomiques, sous l'influence des corps radioactifs, ne repose donc encore sur aucun fait incontesté.

383. *Corps radioactifs autres que le radium.* — Les radiations émanant des corps radioactifs autres que le radium n'ont pas encore été très étudiées au point de vue de leur action chimique, soit en raison de la rareté de ces substances, soit par suite de la faible intensité de leur rayonnement. Nous devons néanmoins signaler ici que l'uranium et le thorium, ainsi que leurs oxydes, sont souvent employés comme catalyseurs chimiques et que le potassium, qui émet spontanément des rayons β en petite quantité, se trouve au premier rang des métaux susceptibles de présenter l'effet photoélectrique.

BIBLIOGRAPHIE

- PIERRE CURIE. *C. R. Acad. sciences*, 1899, t. 129, p. 823.
 GIESEL. *Soc. allemande de physique*, janvier 1900. — *Ber. d. deut. Chem. Gesell.*, 1902, t. 23.
 M. BERTHELOT. *C. R. Acad. sciences*, 1907.
 ELSTER et GEITEL. *V. Effet photoélectrique*. Chap. XIII.
 JOLY. *Phil. Magas.*, 1910.
 H. BECQUEREL. *C. R. Acad. sciences*, 1901.
 MARIE CURIE. Thèse de doctorat, Paris, 1903. — *Traité de radioactivité*, vol. II, p. 242.
 Paris, Gauthier-Villars, 1910.
 ABDE. *Medical Record*, 1904.
 RAMSAY. *Soc. chim.*, Londres, 1907.
 DEBIERNE. *C. R. Acad. sciences*, 1909.
 KERNBAUM. *C. R. Acad. sciences*, 1909. — *Radium*, 1909, t. 6, p. 225.
 BOSE. *Physik. Zeitschrift*, 1904, t. 5, p. 329.
 V. HENRI. *V. Lum. ultraviolette*. Chap. XXIII.
 TIAN. *V. Lum. ultraviolette*. Chap. XXIII.
 JOHNSSEN et RINGER. *Ber. d. deut. Chem. Gesell.*, 1905, p. 38, p. 899; 1906, t. 39, p. 2098.
 HARDY et MISS WILCOCK. *Proc. Roy. Soc.*, 1903.
 BERTHELOT. *C. R. Acad. sciences*, 1901, t. 133, p. 659, 973. *Ann. chim. et phys.*, 1902, série VII, t. 15, p. 452.
 RAMSAY et CAMERON. *Proc. Chem. Soc.*, 1907. — *Nature*, 1907.
 WALKOFF. *Phot. Rundschau*, 1900.
 HARDY. *Proc. phys. Soc.*, 1903.
 V. HENRI et MAYER. *Rev. gén. des sciences*, 1904, t. 15.
 MAC COY. *Nature*, 1907, t. 77, p. 79.
 Mlle GLEDITSCH. *C. R. Acad. sciences*, 1907, 1908. — *Rad.*, 1908, t. 5, p. 33.
 MARIE CURIE et Mlle GLEDITSCH. *C. R. Acad. sciences*, 1908. — *Rad.*, 1908, t. 5, p. 224.
 RUTHERFORD et ROYDS. *Philos. Magas.*, 1908.

CHAPITRE XXV

LA CATALYSE CHIMIQUE EN MILIEU HÉTÉROGÈNE

384. *Action de contact des métaux.* — Il n'est pas besoin de forcer les analogies pour retrouver, dans les actions de contact des métaux, des phénomènes comparables à ceux produits par le radium.

Avant d'étudier l'action du platine, laquelle a toujours été considérée comme le type le plus parfait des actions catalytiques de cet ordre, nous devons dire quelques mots de l'action des métaux sur l'eau, ce qui nous permet un rapprochement plus immédiat avec les actions chimiques étudiées précédemment.

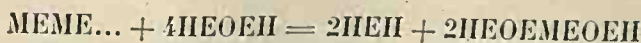
On sait que les métaux décomposent l'eau, les uns à froid, les autres à des températures plus ou moins élevées. Lorsqu'il s'agit d'un métal alcalin, on peut représenter la réaction de la manière suivante, si l'on désigne par E les électrons interatomiques formant les liaisons moléculaires :



ou plutôt



Si au contraire il s'agit d'un métal polyvalent, c'est-à-dire présentant plusieurs surfaces de combinaison (§ 84), nous nous trouvons en présence de la même formule, modifiée de la manière suivante :



Kernbaum a étudié récemment la réaction du zinc métallique sur l'eau, réaction qui peut rentrer dans cette formule. Traube avait recherché, après Rocques, L'Hôte, Regnault, Sainte-Claire Deville, le

mode de décomposition de l'eau par le zinc et avait vu qu'en agitant la poudre de zinc dans l'eau, en présence de l'air, on obtient un dégagement d'hydrogène et la formation d'une petite quantité d'eau oxygénée; mais cette réaction, d'après Traube, ne se produit pas en l'absence d'oxygène libre. Kernbaum, reprenant ces expériences, a pu établir que, contrairement à l'opinion de Traube, l'eau est décomposée par le zinc à froid avec dégagement d'hydrogène, mais que la présence d'oxygène est nécessaire à la formation d'eau oxygénée. La nature de la décomposition anormale de l'eau est donc, dans ce cas, différente de celle que cet auteur avait signalée dans l'action du radium et de l'effluve électrique, et que nous avons développée plus haut (§ 317).

La dissociation de l'eau par le zinc peut ainsi être rapprochée de l'ionisation par les métaux que nous avons étudiée (§ 165) et semble due à la mobilisation des électrons métalliques. L'action dissociante des autres métaux à chaud, et même des autres corps incandescents, peut s'expliquer par le même phénomène; nous avons, en effet, décrit (§ 166) l'émission d'électrons sous l'influence de la chaleur, connue sous le nom de phénomène de Richardson. A l'appui de cette interprétation, on peut, comme l'indique du reste Kernbaum, invoquer le fait connu que la chaleur rayonnante n'exerce aucune action chimique et que celle-ci ne se manifeste qu'au contact avec un corps chaud. Dans ce cas, en effet, les mouvements moléculaire, atomique et électronique ont subi une telle accélération du fait de l'énergie thermique, qu'un certain nombre d'électrons peuvent s'écarter assez de leur centre d'attraction pour s'échapper du système, comme nous l'avons vu plus haut (§ 166).

Il ne s'agit du reste pas là d'une simple hypothèse, puisque Fredenham et Haber et Just ont observé directement l'émission de corpuscules négatifs au cours de la réaction.

Cette manière de comprendre la décomposition de l'eau par les métaux permet de la rapprocher des actions catalytiques, étudiées plus haut; mais au lieu d'un apport d'électrons comme dans le cas de l'effluve ou de la radioactivité, nous assistons à un simple déplacement d'électrons, comme dans l'électrolyse; c'est pourquoi la décomposition de l'eau revêt la forme ordinaire au lieu de la forme anormale de Kernbaum.

Si cette nouvelle conception de la catalyse par mobilisation des électrons interatomiques ou par addition d'électrons nous a donné jusqu'ici l'explication simple d'un certain nombre de phénomènes, il semble que le phénomène inverse, c'est-à-dire la modification chimique par arrachement des électrons formant liaisons entre

les atomes, ne soit pas moins fréquent dans les actions catalytiques chimiques.

385. *Les phénomènes d'occlusion gazeuse.* — Prenons un métal, le platine, par exemple, dont l'atome semble plus avide d'électrons que l'hydrogène. Ce corps cherchera à absorber non seulement les électrons libres, mais encore les électrons formant les liaisons des molécules, situées dans son voisinage immédiat. Voyons si cette hypothèse explique d'une manière satisfaisante l'action catalytique du platine et des métaux analogues.

Et d'abord, il est nécessaire qu'elle donne l'explication d'un phénomène qui semble corrélatif des phénomènes catalytiques, nous voulons parler de l'occlusion des gaz. Nous ne nous étendrons pas ici sur les phénomènes d'adsorption que nous étudierons à propos des colloïdes (chap. XXIX). L'occlusion des gaz en présente un cas particulièrement intéressant. On sait que le platine a le pouvoir de fixer une certaine quantité d'hydrogène et que cette quantité varie suivant l'état physique du métal. Le platine en lames fixe de 0,8 à 1,5 de son volume, la mousse de platine de 15 à 49 volumes, le noir de platine 118 volumes environ. Cette énorme différence, suivant l'étendue plus ou moins grande de la surface métallique, montre qu'il s'agit d'une fixation tout à fait superficielle. Néanmoins, en ce qui concerne le palladium, la pénétration de l'hydrogène semble se faire plus profondément, à tel point que le métal augmente de volume, sans perdre néanmoins ses autres caractères extérieurs. Dans ce cas, grâce à cette pénétration, la quantité d'hydrogène fixée par le palladium est beaucoup plus considérable et peut atteindre jusqu'à 1 000 volumes environ à 10°.

Sous quelle forme se trouve l'hydrogène à la surface du platine ou dans l'épaisseur d'une lame de palladium? Cette occlusion est-elle un alliage, une solution ou une combinaison? Les trois hypothèses ont été émises. La formation d'hydrure, soutenue par Sabatier et Sanderens, Matignon, etc., a pour elle la grande quantité de chaleur, développée dans la fixation de l'hydrogène; mais on peut lui objecter l'absence de proportions définies et la conservation des qualités physiques du métal.

Depuis que les notions d'adsorption se sont précisées avec les travaux de Van Bemmelen, Freundlich, Bodenstein, Fink, etc., (v. chap. XXIX) il semble beaucoup plus vraisemblable qu'il s'agit là d'un phénomène d'adsorption, c'est-à-dire d'un accolement étroit de deux molécules, sans qu'il y ait une combinaison chimique véritable et la formation d'une molécule unique.

L'avidité de l'atome de platine ou de palladium pour les électrons pourrait expliquer facilement l'attraction, exercée sur les molécules d'hydrogène par les atomes ou les molécules de platine, qui chercheraient à arracher l'électron formant la liaison entre les deux atomes d'hydrogène.

386. *Formation de l'hydrogène actif.* — La molécule d'hydrogène se trouve donc fixée à la surface métallique par sa liaison H-H ou HEH, et le système devient temporairement $\text{H} \underset{\text{Pt}}{\text{E}} \text{H}$. Il s'agit là

d'une combinaison d'adsorption, relativement instable et n'ayant pas le caractère définitif d'une combinaison chimique. En effet, tantôt la molécule d'hydrogène peut reprendre sa liberté tout en restant intacte: tantôt, au contraire, elle cède son électron à l'atome de platine et les deux atomes d'hydrogène, désormais sans liaison, deviennent libres. C'est sous cette forme que l'atome, dénué d'électron négatif, c'est-à-dire possédant ce qu'on est convenu d'appeler une charge positive, présente une affinité toute spéciale, correspondant à $\overset{+}{\text{H}}$, qui représente l'hydrogène actif des anciens auteurs. C'est à la production de cet ion $\overset{+}{\text{H}}$, qu'aboutit l'échange d'électrons ainsi effectué; et les phénomènes catalytiques d'hydrogénation, dus au platine, semblent corrélatifs de cette activation de l'hydrogène.

387. *Cas du nickel et du cobalt.* — Ce que nous venons de dire du platine peut s'appliquer également au palladium. Le cas de l'hydrogénation par le nickel et le cobalt, qui a donné entre les mains de Sabatier et ses collaborateurs Sanderens, Mailhe, de si merveilleux résultats, est un peu plus complexe et ses particularités mêmes sont en faveur d'une interprétation analogue. On sait en effet (Raoult) que le nickel et le cobalt fondus n'ont pas la propriété d'occlure l'hydrogène. Pour leur communiquer cette propriété, on est obligé, soit de se servir du métal comme cathode d'un voltamètre, soit de se servir de métal réduit de l'oxyde à chaud dans un courant d'hydrogène. Dans un cas comme dans l'autre, nous pouvons facilement concevoir, conformément à ce que nous avons vu plus haut, que le nickel perd, dans ces conditions, des électrons négatifs et, par cela même, présente une disposition toute spéciale à en emprunter aux molécules ambiantes. L'occlusion de l'hydrogène s'explique donc facilement. Quant au nickel et au cobalt fondus, c'est-à-dire en état d'équilibre électronique, leur tension de polarisation (v. chap. XLI) est un peu

supérieure à celle de l'hydrogène et l'occlusion de l'hydrogène ne se produit pas.

L'hypothèse de l'occlusion ou de l'adsorption de l'hydrogène, par suite d'une tendance de l'atome métallique à adsorber les électrons libres ou les électrons-liasons, est donc d'accord avec les faits.

388. *Formation de l'oxygène actif.* — On peut interpréter de même l'adsorption de l'oxygène par le platine. Il semble en effet inexplicable, si l'on ne fait pas intervenir les données électroniques, que le même métal soit susceptible de produire indifféremment l'hydrogénation ou l'oxydation des corps ambiants. Si, au contraire, l'on admet que l'avidité de l'atome de platine pour les électrons est telle, qu'elle le rende susceptible de disputer aux atomes d'oxygène les électrons qui forment la double liaison de la molécule, le phénomène se conçoit facilement. L'oxygène est fixé par adsorption d'après mécanisme analogue à celui qui a été décrit pour l'hydrogène. Si les électrons de la molécule $O=O$ se portent sur l'atome de platine, les deux atomes O^{++} deviennent libres et recherchent d'autres électrons, susceptibles de les fixer à une autre molécule. C'est là l'oxygène actif absolument différent de l'ozone $O=O=O$, mais produisant des effets analogues de fixation de l'atome O dans les autres molécules, par un processus intime diamétralement opposé.

Le même phénomène ne se produit, ni pour le palladium, ni pour les autres métaux hydrogénants, qui ne semblent pas à même de disputer à l'oxygène ses électrons-liasons.

Nous pensons avoir démontré que l'on peut sans difficulté expliquer d'une manière satisfaisante l'activation de l'hydrogène et de l'oxygène occlus et ainsi les actions catalytiques, liées à cette véritable ionisation. Mais notre hypothèse ne pourra prétendre à une portée un peu générale, que si elle explique également les autres actions chimiques se produisant au contact du platine.

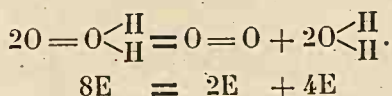
389. *Décomposition de l'eau oxygénée.* — Au premier rang, se place la décomposition de l'eau oxygénée qui est, parmi les actions catalytiques, une des mieux étudiées depuis les travaux de Thénard.

Nous avons vu plus haut que la formation d'eau oxygénée correspond à une augmentation du nombre des électrons dans la molécule d'eau (§ 317); de même sa décomposition peut être liée à la disparition d'un certain nombre d'électrons-liasons.

Le formule de l'eau oxygénée H^+O^2 ne semble pas devoir, en effet, être développée, suivant le mode $OH-OH$, mais bien suivant le

mode $O=O\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$, dans lequel nous voyons un atome d'oxygène devenir quadrivalent. Les raisons qui militent en faveur de cette formule de constitution, sont nombreuses. En dehors de l'analogie avec l'ozone, on peut rapprocher la formule de constitution de l'eau oxygénée de celle du bioxyde de baryum. Si l'on admettait la formule $O=Ba=O$, il faudrait supposer que le baryum peut devenir quadrivalent, ce que rien ne vérifie, tandis que la formule $O=O=Ba$, analogue à celle proposée pour H_2O^2 , semble beaucoup plus vraisemblable.

Étudions donc les modifications qui se produisent dans le nombre des électrons-liaisons, au cours de la décomposition de l'eau oxygénée en eau et en oxygène. Nous avons l'équation :



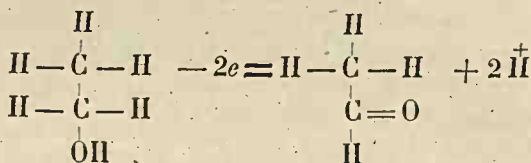
Si nous comptons le nombre de liaisons dans le premier membre, nous trouvons $2 \times 4 = 8$; dans le second membre au contraire, nous avons $2 + 2 \times 2 = 6$. Nous voyons donc que le nouvel équilibre ne peut être acquis que grâce à la disparition de deux électrons : ou, sous une autre forme, la disparition de deux électrons a pour résultat de faire cesser l'équilibre du premier système et de lui substituer le second. Comme l'oxygène a plus de tendance à être bivalent que quadrivalent, le système eau oxygénée n'est pas très stable et cède facilement les deux électrons, dont la disparition rend possible le deuxième équilibre plus stable. On comprend ainsi que tout corps, avide d'électrons, peut facilement produire une décomposition de l'eau oxygénée et que cette dissociation est une décomposition catalytique, puisque le corps, ayant absorbé les électrons, ne paraît pas dans l'équation finale. L'instabilité du système cédant les électrons fait que cette réaction est des plus faciles à obtenir et peut être provoquée par la majeure partie des catalyseurs agissant par absorption d'électrons.

Nous n'insisterons pas sur la combinaison catalytique de l'hydrogène avec l'oxygène, le chlore, etc., en présence du platine. La formation de l'hydrogène actif rend suffisamment compte de ces réactions.

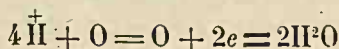
390. *Expérience de la lampe sans flamme.* — Parmi les actions catalytiques du platine, une des plus caractéristiques est l'expérience bien connue de la lampe sans flamme, dans laquelle l'alcool éthylique est transformé au contact de l'air et de la mousse

de platine, en aldéhyde ou en acide acétique, suivant le degré d'oxydation. Si nous étudions le nombre des liaisons existant dans l'alcool et dans les produits formés, nous devrions également trouver, d'après notre hypothèse, une quantité moindre d'électrons-liaisons dans le second terme que dans le premier. Or il n'en est rien, ce qui, au premier abord, semblerait décevant. Mais il faut se souvenir qu'ainsi que l'a montré Richardson (§ 166), le platine porté à une certaine température, émet des électrons négatifs. Les électrons libres peuvent alors s'unir aux $\overset{\dagger}{\text{H}}$, formés dans la première réaction et rentrer dans le cycle en formant de l'eau :

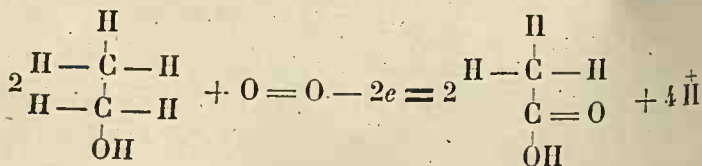
Le première partie de la réaction : transformation de l'alcool éthylique en aldéhyde, pourrait s'effectuer de la manière suivante :



On a ensuite la réaction supplémentaire.



Quant à l'acide acétique, il peut se produire grâce à la substitution de l'hydroxyle de l'eau à $\overset{\dagger}{\text{H}}$ qui, s'unissant à un autre hydroxyle de l'eau, ramène l'électro-neutralité de la solution et permet l'ionisation d'une autre molécule d'eau. Il pourrait également se produire directement, en présence d'oxygène actif, résultant de la disparition des deux électrons liant la molécule O.



Ces quelques exemples suffisent à montrer la vraisemblance de cette hypothèse des électrons-liaisons dans les actions catalytiques, dues à des actions de contact. Nous ne pouvons, à notre grand regret, développer plus longuement ce chapitre; mais nous aurons à revenir encore souvent sur la probabilité de cette explication.

391. *Étendue de la surface de contact.* — On comprend facilement, — et du reste le mot d'action de contact l'indique suffisam-

ment, — que l'activité du catalyseur est proportionnelle, non pas à sa masse, mais à sa surface réagissante. Or, le rapport entre la surface et la masse d'un corps est évidemment d'autant plus grand que ce corps est plus divisé. L'état physique joue donc un rôle très important, ainsi que l'on peut facilement le constater en ce qui concerne le platine. Une molécule-gramme de ce métal aura une action catalytique très variable, suivant qu'elle sera sous forme de lingot, de lame, de limaille, de feuille, de mousse, de noir de platine ou de platine colloïdal.

392. *Métaux colloïdaux.* — C'est sous cette dernière forme en effet que les corps présentent le maximum d'intensité. A la concentration d'un atome gramme de platine pour 70 millions de litres d'eau, Bredig a montré que la solution colloïdale est encore nettement active sur l'eau oxygénée. On comprend ainsi l'analogie qui existe entre les solutions métalliques colloïdales et les diastases. L'extrême accroissement de la surface exagère un pouvoir catalytique, qui n'était pour ainsi dire pas sensible pour un plus petit rapport de la surface à la masse. Aussi le platine colloïdal peut-il, en milieu neutre, exercer de véritables actions diastasiques, telle que l'interversion du sucre de canne.

L'introduction des métaux colloïdaux dans la thérapeutique a attiré tout spécialement l'attention sur leur préparation, leurs actions chimique et physiologique. La littérature sur cette question est déjà considérable et une revue même très incomplète nous entraînerait trop loin. En dehors du remarquable ouvrage de Bredig sur les ferments inorganiques, où l'action des métaux colloïdaux est surtout étudiée au point de vue théorique, on trouvera une mise au point de nos connaissances dans la thèse de Pierre Sée, dans celle de Stodel, dans le traité d'Albert Robin.

L'argent colloïdal a été le plus étudié et le plus employé des métaux colloïdaux. On a ensuite expérimenté l'or, le platine, le cadmium, le mercure, le palladium, le manganèse, le cuivre.

Cette méthode thérapeutique, qui est loin d'avoir dit son dernier mot, n'est autre chose qu'une utilisation physiologique des effets catalytiques en milieux hétérogènes, dont l'action des métaux colloïdaux ne constitue qu'un chapitre.

393. *État physique de la surface.* — La netteté de la surface métallique n'est pas moins importante que son étendue. L'effet ne peut avoir lieu que grâce à un contact immédiat entre l'atome de platine et la molécule sur laquelle il agit. On comprend donc que

toute altération de cette surface a pour effet de diminuer ou d'anéantir le pouvoir catalytique. On peut interpréter ainsi l'action d'un certain nombre de substances que l'on a, par une analogie qui ne semble pas être seulement superficielle, qualifiées de toxiques pour les solutions colloïdales. De ce nombre sont l'acide cyanhydrique, le cyanure de mercure, le phosphore, l'hydrogène arsénié, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène sulfuré, l'oxyde de carbone, le chlorure mercurique, l'iodure de cyanogène, etc. Tous ces corps sont susceptibles de donner avec le platine des composés relativement stables et, soit par combinaison superficielle, soit par adsorption, protègent le métal contre le contact direct avec la molécule capable d'échanger des électrons avec lui.

Il est probable que c'est de la même manière qu'il faut interpréter la diminution de pouvoir catalytique de la mousse du platine, laissée longtemps au contact de l'air. Le chauffage au rouge lui rend ses propriétés premières, soit en détruisant la petite quantité de matière organique qui avait pu se déposer à sa surface, soit en chassant quelques électrons dont le départ détruit l'équilibre électronique du métal et rend plus grande son avidité pour les électrons.

Nous ne parlerons pas pour le moment des autres corps solides, susceptibles de produire des phénomènes catalytiques, analogues à ceux du platine; le plus souvent du reste leur action est moins intense et moins permanente, en raison de leur plus grande altérabilité (or, argent, palladium, rhodium, etc.).

394. *Catalyse par les oxydes.* — En dehors des métaux, d'autres corps solides peuvent agir comme catalyseurs; nous regrettons de ne pouvoir que rappeler ici les beaux travaux de Sabatier, Sandereus, Mailhe, etc., sur la catalyse par les oxydes métalliques. L'oxyde de thorium, d'uranium, le titane, la bioxyde de manganèse peuvent, tout en restant à l'état insoluble, exercer de nombreuses actions de contact, qui ont été le point de départ de méthodes nouvelles de préparation d'un grand nombre de produits organiques. Or, il ne faut pas oublier qu'en dehors de certains de ces corps qui sont naturellement radioactifs, comme l'oxyde d'uranium ou la thörine, d'autres cèdent avec la plus grande facilité leurs électrons. Nous avons, en effet, vu plus haut (§ 165) les travaux de Jentsche et Wehnelt sur les cathodes à oxydes métalliques et principalement les cathodes à la chaux, qui abaissent considérablement le potentiel de la décharge disruptive dans les tubes à vide, c'est-à-dire émettent des électrons pour des différences de potentiel beaucoup moindres que ne le font les cathodes ordinaires. Le rôle

des électrons dans les actions catalytiques des oxydes semble donc au moins probable.

395. *Rôle des parois du vase.* — A ces actions de contact, se relie naturellement l'influence des parois des vases dans lesquels se passe la réaction; ce facteur intervient probablement dans beaucoup de cas pour rétablir l'équilibre électronique.

La nature des vases n'est en effet pas indifférente aux réactions, même lorsque, chimiquement, la matière dont ils sont formés ne semble jouer aucun rôle. Par exemple, ainsi que Brugelmann l'a montré, la forme cristalline de l'hydrate de baryum varie suivant que le creuset, dans lequel se fait la cristallisation, est en platine ou en graphite. De même, Marchis a établi que, suivant la nature du vase, certaines réactions peuvent être obtenues à une température plus ou moins élevée.

Konovalow et Mentschutkine ont prétendu que les corps dissociables se décomposent plus facilement par la chaleur dans un vaisseau à paroi rugueuse que dans un vase à paroi lisse. Le même phénomène se manifeste quand on augmente les surfaces chaudes par l'adjonction d'asbeste. Bien que ce fait n'ait été vérifié ni par Meyer et Pond, ni par Alexejew, Konovalow en affirme la réalité, au moins en ce qui concerne l'acétate d'amyle. Trillat a également insisté, à plusieurs reprises, sur l'action activante des parois du foyer dans l'oxydation de diverses vapeurs en présence de l'air.

Action catalytique du verre. — Le rôle catalytique du verre est extrêmement important à étudier puisque la plupart des réactions de laboratoire se passent dans des récipients formés de cette substance. On a montré depuis longtemps que les corps anguleux et irréguliers, comme le verre pilé, possèdent un pouvoir catalytique plus grand que les corps arrondis, tels que les perles de verre. Spring a constaté que les fentes ou aspérités du vase jouent un rôle dans la vitesse de la réaction. Eckstädt a plus spécialement noté ce fait en ce qui concerne la réaction entre l'acide azotique et l'acide iodhydrique et, depuis 1852, Corenwinder avait vu que les corps poreux accélèrent la formation des acides hydrogénés. Lemoine a signalé également l'influence de la forme et de l'épaisseur du vase.

Le verre présente bien, du reste, des phénomènes d'occlusion gazeuse, analogues à ceux que nous avons signalés chez les métaux de la famille du platine. Bodenstein, Richardson, Beilby, Melander, Freundlich ont rapporté des observations précises de ce fait. Krause et Victor Meyer ont invoqué cette action de surface pour expliquer la combinaison du gaz tonnant dans les vases de verre et Lockermann,

étudiant la dissociation de l'hydrogène arsénieux, a établi qu'en augmentant les points de contact, par l'usage du coton de verre par exemple, la réaction est notablement accélérée.

Certains auteurs veulent voir dans cette propriété du verre une action de l'acide silicique colloïdal (Landstein et Jagic). Ainsi Kuspert a signalé que l'or et l'argent colloïdaux flocculent plus rapidement dans les flacons, formés d'un verre insuffisamment alcalin. Urech avait fait une observation analogue sur la rapidité relative de la précipitation de l'oxydure de cuivre, dans la réduction de liqueur de Fehling : d'après lui, cet oxydure se précipite plus ou moins rapidement suivant la nature du verre constituant le récipient.

396. *Action des radiations très pénétrantes.* — D'un autre côté, les recherches de Patterson, d'Elster et Geitel, de Wilson, etc. (§ 44) sur l'ionisation en vase clos ont suggéré à Findlay l'idée d'attribuer cette ionisation à la radioactivité des parois du vase. Ce que nous avons dit plus haut (§ 38) sur la radioactivité vraie et les émissions d'électrons sous des influences diverses, nous montre qu'il ne s'agit pas de radioactivité au sens propre du mot; mais nous pouvons nous rallier à l'opinion de Findlay, si le mot est pris dans le sens plus large de libération d'électrons.

Les recherches récentes doivent du reste faire considérer l'action des parois du vase, comme se rapportant à deux phénomènes distincts. Nous avons vu comment Elster et Geitel, Campbell, Wulf ont établi que, même en vase clos, l'air devient conducteur par ionisation. La cause de cette ionisation réside dans une radiation très pénétrante, provenant des quantités très faibles de matières radioactives, existant dans le sol et appartenant à la série du radium (Rutherford et Allan, Bumstead, Whelher, Dadourian) ou du thorium (Blanc).

La paroi du vase peut donc exercer une influence sur la réaction soit en émettant ou en récupérant des électrons, qui entrent ainsi dans le cycle chimique, soit en protégeant plus ou moins complètement les corps en présence contre les influences ionisantes du milieu extérieur. Cette dernière éventualité n'a jamais été expérimentalement étudiée.

Si donc on peut regarder une réaction chimique comme se passant dans un système isolé au point de vue des variations dans la quantité de matière, il est difficile de la considérer le plus souvent comme telle au point de vue électronique; la forme, l'épaisseur, la nature des parois du vase doivent être prises en considération et jouent un rôle dans la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- RAMSAY. *La chimie moderne*, Paris, Gauthier-Villars, 1909.
- KERNBAUM. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1668.
- ROUPE. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, 1882, t. 15, p. 659.
- ROQUES. *Bull. Soc. Chim.*, 1880, t. 33, p. 499.
- L'HOTE. *C. R. Acad. sciences*, 1885, t. 101, p. 1153.
- REGNAULT. *Ann. chim. et phys.*, 1836, série II, t. 62, p. 350.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Ann. chim. et phys.*, 1853, série III, t. 43, p. 477.
- FREDENHAGEN. *Physik. Zeitschrift*, 1911, t. 12, p. 398.
- HÄBER et JUST. *Ann. d. Physik.*, 1909, t. 30, p. 411.
- SABATIER et SANDERENS. *C. R. Acad. sciences*, 1900, t. 131, p. 187, 267 et *passim* depuis 1900.
- MATIGNON. *Notice sur travaux scientifiques*, Paris, 1907, p. 21.
- SANDERENS. *B. Soc. chim.*, 1899, sér. II, t. 21, p. 530.
- MAILHE. *C. R. Acad. sciences*, 1909, 1912, *passim*.
- RAOULT. *C. R. Acad. sciences*, 1869, t. 69, p. 826.
- THÉNARD. *Traité de chimie*, Paris, 1816.
- RICHARDSON. *Phil. Trans.*, 1903, A, t. 201, p. 497, et *Ions, électrons, corpuscules*, t. II, p. 581.
- BREDIG et collaborateurs. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1899, t. 31, p. 253; 1901, t. 37, p. 1 et 323.
- JENTZ et WEHNELT. *Verh. d. deutsch. Physik. Gesell.*, 1908, t. 10, p. 605 et 398.
- BRUGELMANN. *Zeitsch. f. anal. Chem.*, 1890, t. 29, p. 183.
- MARCHIS. *Journ. de Phys.*, 1901, série III, t. 10, p. 525.
- KONOVALOW. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1887, t. 1, p. 63 et 1888, t. 2, p. 6.
- MENTSCHUTKINE. *C. R. Acad. sciences*, 1882, t. 95, p. 648.
- MEYER et POND. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, 1885, t. 18, p. 1623.
- ALEXEJEW. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, 1886, t. 19, p. 812.
- TRILLAT. *Bull. Soc. chim. de Paris*, 1903, t. 29, p. 939. — *Ann. Inst. Pasteur*, 1905, t. 19, p. 718.
- CORENWINDER. *Ann. chim. et phys.*, 1852, série III, t. 34, p. 77.
- LEMOINE. *C. R. Acad. sciences*, 1891, t. 112, p. 992.
- SPRING. *Bull. Acad., Belgique*, 1895, série III, t. 30, p. 32. — *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, 1895, t. 10, p. 161.
- ECKSTÄDT. *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, 1901, t. 20, p. 51.
- BODENSTEIN. *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 1897, t. 22, p. 1.
- RICHARDSON. *Rep. Brit. Associat.*, Nottingham, 1893, p. 381.
- BEILBY. *Chem. News.*, 1904, t. 90, p. 180.
- MELANDER. *Boltzmann, Festschrift*, 1904, p. 789.
- FREUNDLICH. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1906, t. 57, p. 385, 451; 1908, t. 51, p. 249.
- KRAUSE et VICTOR MEYER. *Ann. Chem.*, 1891, t. 264, p. 85.
- LOCKEMANN. *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1905, t. 18, p. 416 et 491.
- LANDSTEIN et JAGIC. *Beit. z. Chem. Physiol. und Pathol.*, 1903, t. 3, p. 372.
- KUSPERT. *Ber. d. deut. Chem. Gesells.*, 1902, t. 35, p. 4066.
- URECH. *Ber. d. deuts. Chem. Gesells.*, 1882, t. 15, p. 2687.
- PATTERSON. *Phil. Mag.*, 1903, série VI, t. 6, p. 231.
- ELSTER et GEITEL. *Phys. Zeitschrift*, 1904, t. 5, p. 11.
- GEITEL. *Radium*, 1905, t. 2, p. 193.
- WILSON. *Proceed. Camb. Soc.*, 1900, 1902, 1903.
- FINDLAY. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1905, t. 50, p. 505.
- CAMPBELL. *Phil. Magaz.*, 1906. — *Radium*, 1906, t. 3, p. 33.
- WULF. *Phys. Zeit.*, 1909, t. 10, p. 152.
- RUTHERFORD et ALLAN. *Phil. Magaz.*, 1902, t. 4, p. 352.
- BUNSTEAD. *Amer. Journal of science*, 1904, t. 18, p. 1.
- BUNSTEAD et WEHLER. *Amer. Journal of science*, 1904, t. 27, p. 97.
- DADOURIAN. *Amer. Journal of science*, 1905, t. 19, p. 16.
- BLANC. *Phys. Zeitschrift*, 1908. — *Philos. Magaz.*, 1907, t. 13, p. 378. — *Rad.*, 1909, t. 6, p. 306.

CHAPITRE XXVI

LA CATALYSE CHIMIQUE EN MILIEU HOMOGÈNE

397. *Catalyse en milieu homogène.* — Nous avons étudié jusqu'à présent la catalyse dans des systèmes réagissants de nature hétérogène, c'est-à-dire formés de plusieurs phases. Lorsque nous voyons une action chimique apparaître au contact d'un liquide et d'une ampoule contenant un sel de radium, ou encore à la surface d'une lame métallique ou d'un corps poreux, la multiplicité des phases est bien évidente et il s'agit d'un système macrohétérogène. Le fait est moins net, lorsqu'une des phases est extrêmement divisée, par exemple dans les solutions métalliques colloïdales; mais nous avons vu que la différence n'est qu'apparente au point de vue qui nous occupe et se réduit à l'augmentation de la surface par rapport à la masse de la phase solide catalysatrice.

Ce milieu microhétérogène, suivant l'expression de Victor Henri et Mayer (chap. XXIX), forme une transition naturelle entre les phénomènes catalytiques que nous avons étudiés jusqu'ici et les réactions de même ordre, se passant en milieu homogène, c'est-à-dire entre substances dissoutes dans un même solvant.

398. *Les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overset{-}{\text{OH}}$.* — Nous avons vu, à propos de l'ionisation, que les corps dissous se résolvent en ions, c'est-à-dire en particules provenant d'une division de la molécule en deux parties, chargées d'électricité de nom contraire (chap. VI). L'eau peut s'ioniser en ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overset{-}{\text{OH}}$ très petits et relativement mobiles. Cette ionisation est favorisée par la présence de substances en solution, les acides produisant la prédominance des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et les alcalis celle des ions $\overset{-}{\text{OH}}$. La plupart des réactions catalytiques en milieu homogène étudiées

sont celles qui se passent en présence de l'eau comme solvant; ce sont évidemment celles qui offrent pour le biologiste le plus grand intérêt.

Or, ce sont les ions H^+ et OH^- , les premiers surtout, qui semblent exercer les actions catalytiques les plus importantes; cette proposition peut être déduite facilement des recherches d'Ostwald sur l'action comparée des acides. L'action de ces corps, indépendante le plus souvent du radical positif résultant de l'ionisation, est proportionnelle à l'intensité de leur dissociation, c'est-à-dire du nombre d'ions H^+ qui sont mis en liberté, ainsi que l'indique le tableau suivant :

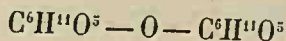
| ACIDES | CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE | INTERVERSION DU SACCHAROSE | SAPONIFICATION DE L'ACÉTATE DE MÉTHYLE |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|--|
| Chlorhydrique | 100 | 100 | 100 |
| Bromhydrique | 100,1 | 111 | 98 |
| Azotique | 99,6 | 100 | 92 |
| Sulfurique | 65,1 | 73,2 | 73,9 |
| Trichloracétique | 62,3 | 75,4 | 68,2 |
| Dichloracétique | 25,3 | 27,1 | 23 |
| Monochloracétique | 4,9 | 4,8 | 4,3 |
| Acétique | 1,4 | 0,4 | 0,34 |
| Formique | 1,7 | 1,5 | 1,3 |
| Propionique | 0,32 | — | 0,30 |
| Lactique | 1,04 | 1,07 | 0,9 |
| Butyrique | 0,32 | — | 0,30 |
| Oxalique | 19,7 | 18,6 | 17,6 |
| Malonique | 3,1 | 3,1 | 2,9 |
| Succinique | 0,58 | 0,55 | 0,50 |
| Malique | 1,3 | 1,3 | 1,2 |
| Tartrique | 2,6 | — | 2,3 |
| Citrique | 1,7 | 1,7 | 1,6 |
| Phosphorique | 6,2 | 6,2 | — |
| Arsénique | 5,4 | 4,8 | — |

Examinons si la théorie que nous avons donnée des actions de contact, peut s'appliquer aux phénomènes catalytiques, dits d'hydrolyse qui sont manifestement placés sous la dépendance des ions constitutifs de l'eau.

399. *L'inversion du saccharose.* — Le type le mieux étudié et, en apparence du moins, le plus simple de ces phénomènes d'hydrolyse est l'inversion du sucre de canne par les acides. Comme on le sait, la molécule de saccharose $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ se trouve transformée, grâce à l'addition des éléments de l'eau H^2O , en deux molé-

cules $C^6H^{12}O^6$, appartenant, l'une au type glycose, l'autre au type lévulose.

Au début de la réaction, nous nous trouvons en présence d'un système homogène, composé d'eau non dissociée formant solvant, d'ions H^+ , du radical négatif de l'acide, qui ne semble nullement prendre part à la réaction, et de molécules de saccharose, non dissociées et présentant, d'après Fischer, une formule développée que l'on peut résumer de la manière suivante :



Il est facile de se rendre compte que les électrons-liaisons les moins solidement fixés, sont ceux qui reliaient à l'oxygène les deux groupes plus volumineux $C^6H^{11}O^5$.

Si, au cours de l'agitation moléculaire qui, comme nous le verrons à propos du mouvement brownien, est un fait objectivement incontestable, la molécule de saccharose rencontre un ion H^+ libre, ce dernier, venant s'unir à l'électron-liaison qui suit $-O-$, donne une première molécule $C^6H^{12}O^6$, correspondant au premier groupe : le reste $C^6H^{11}O^5$ n'a donc plus d'électron-liaison et devient ainsi positif; s'il rencontre un ion OH^- , ce dernier se portera sur le point de rupture qu'il cicatrisera pour ainsi dire. Il se formera ainsi un second groupe $C^6H^{12}O^6$ qui, comme il est facile de le comprendre, ne possédera pas la même structure moléculaire que le premier. L'un sera le glucose et l'autre le lévulose, sinon immédiatement, du moins après que chacune des molécules nouvellement formées sera parvenue à un état d'équilibre stable. On comprend que les chances de rencontre entre les ions H^+ et les molécules de saccharose, seront d'autant plus grandes que l'un et l'autre seront plus nombreux dans le solvant. La vitesse de la réaction sera donc, comme nous le verrons plus loin, proportionnelle à l'acidité libre et à la concentration en saccharose.

400. *L'éthérification.* — Un exemple souvent cité depuis les travaux fondamentaux de Berthelot et Péan de Saint-Gilles est celui de l'acétate d'éthyle, qui présente cette particularité que la réaction reste incomplète et qu'elle peut être réversible; c'est-à-dire que, si d'une part, l'acide acétique et l'alcool, en présence de l'eau, donnent naissance à l'acétate d'éthyle, ce dernier, dissous dans l'eau, se transforme à son tour en acide acétique et alcool, la réaction s'arrêtant au même point, qu'elle se dirige dans un sens ou dans l'autre. Cette réaction s'explique facilement, si l'on admet que

l'acide acétique et l'alcool sont susceptibles de s'ioniser faiblement, mais néanmoins plus que l'eau. On a donc dans la liqueur les ions suivants, $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$, H , C^2H^5 , OH ; le mode d'ionisation montre quelles sont les liaisons les moins solides, ce qui fait que les chocs des ions et des molécules auront à peu près les mêmes effets que les chocs entre ions.

La rencontre de l'ion $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ avec C^2H^5 aura pour résultat la formation d'une molécule d'acétate d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^3\text{O} - \text{O} - \text{C}^2\text{H}^5$, il en sera de même de la rencontre d'un ion $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ avec la molécule $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{OH}$, et dans ce dernier cas il y aura production d'un ion OH . Le choc de C^2H^5 contre la molécule d'acide acétique donnera également naissance à une molécule d'éther acétique et à un ion H . Les plus grandes chances de formation de ce dernier corps se trouvent ainsi réunies.

Mais, à mesure que des molécules d'acétate d'éthyle s'accumulent dans le liquide, d'autres possibilités apparaissent. Le choc des ions H contre les molécules $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$ a pour effet de substituer H au second membre et de reformer l'acide acétique $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$; de même, l'union des ions OH au deuxième membre a pour effet de régénérer l'alcool. Au fur et à mesure que la concentration en molécules d'acétate d'éthyle augmente, les chances de chocs avec H ou OH deviennent plus grandes, et il arrive un moment où les chances de destruction de l'acétate d'éthyle sont égales à celles de sa formation; il se constitue alors un état d'équilibre dynamique, résultant de la formation et de la destruction simultanée du même nombre de molécules d'éther acétique.

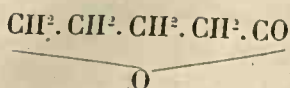
401. *Le cas de l'éther sulfurique ou éthylo-éthylique.* — La nécessité d'une combinaison intermédiaire ne semble donc pas être nécessaire à la formation des éthers. Néanmoins elle peut parfois se montrer utile, ainsi que l'a constaté, depuis longtemps, Williamson à propos de la formation de l'acide sulfovinique au cours de l'éthérification de l'alcool par l'acide sulfurique. Ce cas, qui constitue plutôt une exception qu'une règle, peut facilement s'expliquer de la manière suivante.

L'acide sulfurique a une tendance à s'ioniser en SO^4H et H ou en $\text{SO}^3 + 2 \text{H}$, l'alcool en C^2H^5 et OH . La rencontre d'un ion SO^4H avec

$C^{\ddagger}H^{\ominus}$ a pour résultat la formation d'une molécule d'acide sulfovinique constituée de la manière suivante $SO^2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ O - C^{\ddagger}H^{\ominus} \end{matrix}$.

Le choc de cette molécule avec un ion $\bar{O}H$ produit la régénération de l'acide sulfurique $SO^2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ et la mise en liberté d'un ion $C^{\ddagger}H^{\ominus}O$, qui, lorsqu'il rencontre un ion \bar{H} régénère l'alcool, mais qui, venant au contact de $C^{\ddagger}H^{\ominus}$, donne l'éther éthylo-éthylique $C^{\ddagger}H^{\ominus} - O - C^{\ddagger}H^{\ominus}$; ce corps étant volatil à la température de la réaction, sort du système à mesure qu'il se forme; il échappe ainsi aux chances de destruction qui limitent la réaction de l'éther acétique, ainsi que nous l'avons vu plus haut. Le radical $SO^{\ddagger}H$ entre donc momentanément dans la réaction; car la production directe de l'éther éthylo-éthylique semble impossible, l'ion $C^{\ddagger}H^{\ominus}O$ n'ayant aucune tendance à se former dans l'ionisation spontanée. Mais il faudrait se garder de vouloir, comme on l'a fait trop souvent, transformer en règle cette exception.

402. *Autocatalyse.* — On peut également comprendre, par cette théorie, les phénomènes curieux, étudiés par Hjelt, Henry et Collan sous le nom d'autocatalyse. L'exemple le plus frappant de cet intéressant phénomène est la transformation des oxyacides en lactones en présence de l'eau. Prenons par exemple l'acide oxyvalérique que l'on peut considérer comme ayant la composition suivante : $OH - (CH^{\ddagger})^2 - COOH$. Sous l'influence ionisante de l'eau, il laisse échapper un ion \bar{H} et devient négatif. Si un des ions \bar{H} ainsi formés entre en collision avec un reste de molécule, il peut, au lieu de se fixer à COO pour reconstituer l'acide oxyvalérique, s'unir à la liaison peu fixée OH et donner de l'eau. L'électron, ainsi soustrait à la molécule, la rend de nouveau neutre et l'électron-liaison, qui se trouve en trop dans le groupe COO , vient se fixer au point abandonné par le groupe $\bar{O}H$ que le choc avec l'ion \bar{H} a détaché et donner ainsi la valérolactone dont la formule peut se représenter de la manière suivante :



Des réactions analogues ont été signalées par Blanksma, Nernst et Hohmann, Menstchuthine, Konowalow. Toutes peuvent s'expliquer

par la mise en liberté d'un ion, agissant comme catalyseur sur le reste de la molécule et apportant des modifications dans sa constitution. Nous pensons que cette facilité d'adaptation à des phénomènes, aussi dissemblables au premier abord, est une preuve, meilleure que toute considération théorique, en faveur de la solidité de notre hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE

- VICTOR HENRI et MAYER. *V. Colloïdes*.
OSTWALD. *Abrégé de chimie générale*, trad. française, Carré, 1893, p. 410.
FISCHER. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, 1893, t. 26, p. 2400.
BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. *Ann. chim. et physique*, 1862, série V, t. 65, p. 585; t. 66, p. 5 et 1863, t. 68, p. 225.
WILLIAMSON. *Journ. f. prakt. Chem.*, 1852, t. 55, p. 257.
HJELT. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, 1891, t. 24, p. 1236; 1892, t. 25, p. 3173.
COLLAN. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1892, t. 10, p. 130.
BLANKSMA. *Rec. travaux chimiques des Pays-Bas*, 1903, t. 22, p. 290.
NERNST et HOHMANN. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1893, t. 11, p. 352.
MENSCHUTRINE. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, 1877, t. 10, p. 1898. — *Ann. chem.*, 1879, t. 197, p. 193.
KONOWALOW. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1887, t. 1, p. 63, et 1888, t. 2, p. 380.

CHAPITRE XXVII

LES LOIS DE LA CATALYSE

403. *La vitesse de réaction.* — Nous nous proposons d'être relativement bref sur les lois qui régissent les actions catalytiques. D'une part, nous ne voulons pas entrer dans des développements mathématiques qui sortiraient du cadre de cet ouvrage et, d'autre part, nous aurons à revenir sur ces données avec plus de détails, lorsque nous nous occuperons des lois de l'action diastasique.

Si l'on veut soumettre au calcul la marche d'une réaction, on a deux éléments fournis par l'expérience : d'une part, à l'aide de réactifs appropriés, on peut mesurer la quantité de substance transformée; d'autre part, on peut évaluer exactement le temps qui a été nécessaire à cette transformation. Le rapport qui existe entre cette quantité et ce temps, constitue ce que l'on appelle la vitesse de la réaction. Néanmoins, cette définition ne correspond qu'à une moyenne : car, comme nous allons le voir, la vitesse change continuellement; si donc on veut énoncer une loi générale, il faut considérer un moment infiniment bref de la réaction, pendant lequel est transformée une quantité infiniment petite de substance. Ces quantités infiniment petites sont ce que l'on nomme en mathématiques les différentielles de la fonction et sont désignées par le symbole d . Leur rapport porte le nom de dérivée.

Si donc nous cherchons à déterminer la vitesse v d'une réaction, nous verrons qu'elle constitue la dérivée de la quantité de matière transformée (x) par rapport au temps (t), c'est-à-dire que $v = \frac{dx}{dt}$.

404. *La loi des masses.* — Nous venons de dire que la vitesse de réaction change à tout moment; il est nécessaire de donner, dès maintenant, l'explication de ce fait, qui résulte d'une des lois fonda-

mentales de la chimie physique, la loi d'action des masses, découverte par Berthollet et plus connue sous le nom de loi de Guldberg et Waage, du nom des savants qui l'ont, les premiers, soumise au contrôle d'expériences précises.

Cette loi peut s'énoncer de différentes manières; la plus simple consiste à dire que l'action chimique d'un corps est proportionnelle à sa concentration. Si l'on désigne par K la constante d'affinité entre deux substances considérées, A et A_1 , dans des conditions définies de chaleur, de lumière, de pression, etc., et par a et a_1 leur concentration, on a :

$$v = Kaa_1$$

D'autre part, au fur et à mesure que, de cette réaction, naissent deux nouveaux corps, B et B_1 , ils tendent à produire une réaction contraire, suivant une constante d'affinité K_1 et proportionnellement à leurs concentrations, b et b_1 . Cette réaction aura, comme mesure de sa vitesse, $v_1 = K_1bb_1$; l'équilibre sera atteint lorsque les deux vitesses seront égales, c'est-à-dire lorsque $Kaa_1 = K_1bb_1$. Si K_1 est très petit, K_1bb_1 n'atteint jamais la valeur de Kaa_1 ; au lieu d'aboutir à un équilibre, la réaction se poursuit pratiquement jusqu'au bout. Il s'agit alors d'une réaction complète.

405. *Les réactions monomoléculaires.* — Ceci posé, examinons ce qui se passe dans une réaction catalytique en prenant le cas le plus simple, c'est-à-dire celui où la réaction ne porte que sur un seul corps (réaction monomoléculaire) et ne tend pas vers un équilibre.

Dans ces conditions, au début de la réaction, la vitesse est égale à Ka , a étant la concentration du corps. Mais dès que la réaction a commencé, une quantité de matière x s'étant transformée, la concentration ne sera plus égale qu'à $a - x$, on aura donc :

$$v = K(a - x)$$

ou encore, en remplaçant v par sa valeur :

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)$$

Cette équation, contenant des quantités infiniment petites, ne peut être appliquée à des vérifications expérimentales; mais, à l'aide du calcul intégral, on peut obtenir une formule ne contenant que des quantités facilement mesurables et l'on aboutit à la relation :

$$\frac{1}{t} \log. \text{ nat. } \frac{a}{a-x} = \text{constante.}$$

C'est là la formule la plus simple de la vitesse de réaction; elle correspond à la loi que Wilhelmy avait assignée, dès 1850, à la marche de l'interversion du sucre par les acides, réaction qui, malgré quelques difficultés relevées par F. Meyer, peut être considérée comme un excellent type de réaction monomoléculaire. En effet, la concentration en saccharose varie seule, puisque la formation du glucose et du lévulose s'opère par hydratation, mais dans des conditions telles, que la concentration en eau peut être considérée comme constante.

La décomposition de l'eau oxygénée par le platine ou les corps poreux fournit également un bon exemple de ce genre de réaction.

406. *Les réactions bimoléculaires.* — Si la concentration de plusieurs corps est modifiée au cours de la réaction, la formule devient plus compliquée, il faut alors tenir compte de la concentration b du second corps, et l'on a $\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$ dont l'intégration donne $\frac{1}{t(a-b)} \log. \text{ nat. } \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \text{constante}$. Si la concentration des deux corps est égale, on a $a=b$, et la formule se simplifie de la manière suivante :

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2, \text{ dont l'intégration donne } \frac{x}{t(a-x)a} = K$$

Il est à remarquer qu'entre les réactions monomoléculaires et les réactions bimoléculaires, il existe une différence essentielle. La constante des premières est indépendante des unités de concentration choisies, tandis que les constantes des réactions bimoléculaires changent suivant ces unités.

En effet, si, au lieu de a , on a na , la formule des réactions monomoléculaires devient.

$$\frac{1}{t} \log. \text{ nat. } \frac{na}{na-nx} = K \text{ d'où } n \text{ disparaît complètement par réduction.}$$

La formule des réactions bimoléculaires prend au contraire la forme $\frac{1}{tn(a-b)} \log. \text{ nat. } \frac{nb(a-x)}{nan(b-x)} = \text{constante}$, qui garde après simplification un facteur n au dénominateur. La constante des réactions bimoléculaires varie donc avec la concentration.

On peut arriver à des formules plus compliquées, s'appliquant à des réactions tri ou quadrimoléculaires; mais ces cas sont exception-

nels dans les réactions ordinaires, et plus encore dans les réactions catalytiques. Si, en effet, le processus chimique met en jeu plus de deux corps, il ne le fait habituellement que d'une manière successive; la réaction peut alors se ramener à une suite de réactions bimoléculaires.

407. *La catalyse et la loi des masses.* — Ces notions un peu arides une fois établies — et leur étude est devenue une nécessité, ces formules étant d'un usage constant dans tous les travaux modernes, portant sur des réactions catalytiques ou diastasiques, — les lois de l'action catalytique en découlent naturellement. On pourrait même, comme nous le verrons à propos des actions diastasiques, les déduire de calculs moins compliqués.

En tout cas, on voit que le rôle le plus important appartient à la concentration de la matière transformée; la loi fondamentale de la catalyse est que les réactions de cet ordre sont soumises à la loi de l'action des masses, c'est-à-dire que la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration de la ou des substances qui subissent la transformation.

C'est à cette loi que les réactions diastasiques semblaient faire exception et, dans ce cas, elles auraient dû être complètement distinguées des actions catalytiques. Nous verrons plus loin que, d'après nos recherches, en tenant compte de la viscosité, facteur négligé jusque-là, l'action des diastases apparaît, au contraire, comme soumise à la loi d'action des masses, au même titre que les actions catalytiques ordinaires.

408. *Concentration du catalyseur.* — En dehors de la concentration de la substance transformable, l'élément le plus important de la réaction est constitué par le catalyseur lui-même. L'action de ce dernier est absolument différente, suivant que la transformation chimique s'opère en milieu homogène ou a lieu sur une surface de contact. Dans le premier cas, en effet, il y a lieu de tenir compte de la concentration ou de la masse du catalyseur; dans le second, au contraire, le facteur actif est constitué par l'étendue de la surface de contact.

En milieu homogène, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du catalyseur. Mais il est nécessaire de bien préciser la nature même de ce catalyseur. Ainsi, lorsqu'il s'agit de la catalyse par un acide ou une base, ce n'est pas la concentration réelle de l'acide et de la base qu'il faudra considérer. Ces corps n'agissent qu'une fois dissociés; ce sont donc les ions H^+ ou OH^- qui sont les

véritables catalyseurs. C'est la concentration de ces ions qui constitue le facteur réel, dépendant du degré de dissociation électrolytique de la base ou de l'acide utilisé. Ce degré de dissociation varie avec la dilution, avec la température, etc. Il faudra donc tenir compte de ces modifications, si l'on veut soumettre l'action du catalyseur au calcul.

Les deux lois précédentes sont parfaitement d'accord avec la théorie que nous avons donnée des actions catalytiques en milieu homogène. Les chocs moléculaires, susceptibles d'amener un changement dans la distribution des électrons par suite de la rupture au point le plus faible de la molécule du corps transformable, sont évidemment d'autant plus nombreux que, d'une part, les molécules de ce dernier, d'autre part les ions actifs sont en grand nombre dans le solvant; la proportionnalité directe entre l'action chimique et la concentration du catalyseur et du catalysé n'est que l'expression de la rencontre de ces probabilités.

409. *Surface de contact.* — Il n'en est plus de même lorsque la réaction se passe en milieu hétérogène, c'est-à-dire lorsque la transformation du corps catalysé a lieu sur une surface de contact.

Les chocs des molécules contre cette surface sont d'autant plus nombreux que le corps transformable est plus concentré dans la phase liquide et que la surface de contact est plus étendue. Aussi, pour une même masse de catalyseur, l'action est d'autant plus grande que ce corps est plus divisé, c'est-à-dire que le rapport de sa surface à son volume est plus grand. Un bon exemple est fourni par le platine qui agit faiblement sur l'eau oxygénée à l'état de lame et dont l'action augmente énormément, lorsqu'il est utilisé sous forme de mousse de platine, de noir de platine, et surtout sous la forme extrêmement divisée, qui correspond au platine colloïdal. Les expériences qui ont été faites à ce sujet, ont montré que, pour une même masse de platine, l'action catalytique est, en une première approximation, sensiblement proportionnelle à la surface.

410. *La diffusion et la loi de Nernst-Brunner.* — La vitesse de la réaction dépend donc du nombre de contacts moléculaires entre les deux phases considérées. Ici intervient un facteur dont nous n'avons pas à nous occuper dans les milieux homogènes. On comprend que, sur une surface de contact, il n'y a place, pour ainsi dire, que pour un nombre limité de molécules. Si donc les molécules adsorbées à ce niveau devaient y séjourner un temps appréciable pour y effectuer leur transformation, il y aurait lieu de tenir compte de ce temps.

pendant lequel aucune autre molécule ne pourrait entrer en contact avec le catalyseur.

D'après les recherches de Nernst et Brunner, on peut considérer comme instantanée la transformation chimique au niveau des surfaces mêmes de contact. La vitesse de la réaction dépend donc uniquement de la rapidité avec laquelle se renouvellent les molécules qui entrent dans cette zone de réaction. En dehors de la concentration des molécules de la matière transformable dans le solvant, il faut faire entrer comme facteur la vitesse de diffusion de ces molécules. Les paramètres qui apparaissent dans la mesure de la diffusion, figureront donc dans la formule de la vitesse de la réaction en milieu hétérogène.

Einstein a montré que le coefficient de diffusion D peut être obtenu à l'aide de la formule suivante :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi a \zeta}$$

dans laquelle R est la constante du gaz, T la température absolue, N la constante d'Avogadro, a le diamètre des molécules en suspension, ζ le coefficient de viscosité du liquide.

On voit donc que la réaction sera fonction de la grosseur des molécules et de la viscosité du milieu dans lequel se passe la réaction. Ce sont deux éléments nouveaux, dont il est nécessaire de tenir compte.

Si le milieu est macrohétérogène, c'est-à-dire se compose d'une phase liquide et d'une phase solide volumineuse, la diffusion est le seul élément de renouvellement des molécules au niveau de la surface de contact, et la vitesse de réaction se trouve complètement sous son influence.

Si le milieu est homogène, c'est-à-dire si le catalyseur et le corps catalysé se trouvent l'un et l'autre dissous dans un même solvant, le mouvement d'agitation moléculaire présente une intensité suffisante, de part et d'autre, pour que, dans le phénomène, il n'y ait pas à s'occuper de la surface de contact, mais seulement de la fréquence des chocs.

Entre ces deux extrêmes, se trouvent les milieux microhétérogènes, dans lesquels la phase solide est constituée par des granules très petits et qui forment, sans solution de continuité, une transition entre les milieux homogènes et les milieux hétérogènes.

Ces petits granules ne sont pas immobiles, comme la phase solide des systèmes hétérogènes, mais sont continuellement agités d'un mouvement, que nous étudierons plus loin sous le nom de mouve-

ment brownien (chap. xxxi). Ce mouvement assure un brassage continu du milieu et constitue, pour la diffusion, une aide aussi efficace que le serait l'agitation continue d'un système macrohétérogène. On comprend donc que tout ce qui agit sur le mouvement brownien pour le ralentir, retentit sur la vitesse de réaction. Or, la viscosité du milieu liquide est un des facteurs les plus importants de ralentissement de ce mouvement. Il en résulte qu'en milieu microhétérogène, les variations de viscosité doivent avoir une influence considérable sur la réaction, puisqu'elles agissent à la fois sur la vitesse de diffusion de la substance dissoute qui est habituellement le corps transformable, et sur l'agitation brownienne du granule colloïdal qui représente le catalyseur.

411. *Chaleur et catalyse.* — L'étude intime de ces phénomènes nous explique également comment il est difficile de trouver une formule simple de l'action de la chaleur dans la catalyse. Son action est, en effet, multiple, tout en étant toujours dirigée dans le sens de l'accélération; en supposant, bien entendu, qu'aucun des deux corps en réaction ne soit modifié par la chaleur. Nous avons vu, en effet, qu'elle augmente la liberté des électrons; qui constitue à notre avis la base même de la catalyse; mais, en outre, elle accroît la dissociation, accélère la diffusion, augmente le mouvement brownien et diminue le coefficient de viscosité. Ces actions multiples auraient pour résultat l'apparition du facteur température avec de nombreuses constantes dans une formule de réaction, qui voudrait être complète. Aussi, en admettant comme une notion banale que l'élévation de température a pour résultat un accroissement de la vitesse des réactions catalytiques, il semble bien difficile de déterminer théoriquement les modalités mathématiques de cette action.

BIBLIOGRAPHIE

- BERTHOLLET. *Essai d'une statique chimique*. Paris, 1803.
 GULDBERG et WAAGE. *Études sur les affinités*, 1867. — *Journ. f. prakt. Chem.*, 1879, t. 19, p. 69.
 F. MEYER. *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 1908, t. 62, p. 59.
 ACHALME et BRESSON. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1328, 1420, et Achalme, *id.*, p. 1621.
 NERNST et BRUNNER. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1901, t. 47, p. 52.
 EINSTEIN. *Ann. d. der Phys.*, 1906, p. 551.

QUATRIÈME PARTIE

LES ACTIONS DIASTASIQUES

CHAPITRE XXVIII

LA NATURE CHIMIQUE DES DIASTASES

412. — En commençant la dernière partie de ce livre, nous n'insisterons pas à nouveau sur l'importance capitale de l'étude des ferments solubles aux points de vue biologique et philosophique. On ne peut, sur ce sujet, rien écrire de mieux que les pages magistrales de Claude Bernard dont nous citons les conclusions en tête de notre introduction. Si vraiment, comme l'affirme le grand physiologiste français, la connaissance du mécanisme des actions diastasiques contient le secret de la vie, comment expliquer l'indifférence relative du monde savant vis-à-vis de cette question, sinon par l'influence stérilisante de la théorie régnante?

Nous ne voulons pas non plus refaire ici un historique de la découverte des enzymes, historique que l'on peut trouver dans tous les traités généraux ou spéciaux, traitant des diastases. Néanmoins, il est nécessaire de signaler ici avec quelle facilité — que nous ne saurions supposer volontaire — les auteurs étrangers oublient de mentionner les grands noms français, qui ont marqué pour ainsi dire toutes les étapes de cette histoire. Prenons, par exemple, la table des auteurs cités dans un traité des plus récents et des plus complets sur cette question : *Allgemeine Chemie der Enzyme* par Hans Euler. On peut, à bon droit, s'étonner de n'y trouver : ni Réaumur, à qui l'on doit la première expérience sur l'action chimique du suc gastrique; ni Dubrunfaut, qui a fait la première étude méthodique de l'amylase, à peine entrevue par Kirchoff; ni Berthelot,

qui, le premier, en 1860, a rapproché les actions de contact des fermentations et a donné de ces dernières une vue physicochimique d'ensemble; ni Claude Bernard, qui s'était fait pour ainsi dire l'apôtre — et quel apôtre! — du rôle prédominant des diastases dans la genèse des phénomènes vitaux. Le travail fondamental de Payen et Persoz est à peine mentionné; etc.

On voit, par cet exemple, à quelles injustices envers les savants français seraient entraînés ceux qui, comme on a de plus en plus de tendance à le faire, se contenteraient de reproduire un historique emprunté aux ouvrages étrangers afin de s'épargner un travail que le manque de recueils spéciaux et d'organisation bibliographique rend si difficile en France.

413. *Recherches directes sur la nature chimique des diastases.* — Avant d'étudier l'action des diastases, c'est-à-dire leur physiologie, est-il possible d'avoir sur leur anatomie, c'est-à-dire sur leur composition élémentaire et leur structure moléculaire, des renseignements suffisamment précis pour nous guider ensuite dans l'étude des modifications de la matière, qui résultent de leur action?

Ici une question préalable se pose. La première condition d'une analyse chimique, si l'on veut employer la méthode directe, est d'opérer sur un corps à l'état de pureté. Or, quel est le critérium d'après lequel on peut affirmer qu'un enzyme est obtenu à l'état de pureté?

D'une part, en effet, les diastases ne peuvent se définir que par leur action sur d'autres substances et, d'autre part, la méthode de leur préparation par précipitation a forcément pour effet l'intervention de substances étrangères, se précipitant en même temps qu'elles. Quels que soient les soins employés, il est pratiquement impossible d'arriver à une constance des résultats qui, seule, pourrait faire supposer que l'on se trouve en présence d'une substance, sinon pure, du moins portée à un haut degré de purification. En effet, si l'on opère en entraînant la diastase par un précipité inorganique, le phosphate de chaux, par exemple, méthode qui, seule, permettrait une analyse élémentaire organique, on observe d'abord une augmentation graduelle de l'action zymotique par rapport à la quantité de matière organique présente, laquelle diminue de plus en plus; mais il arrive bientôt que, la proportion de matière organique demeurant constante et minime, l'action diastasique s'affaiblit et disparaît au cours des manipulations, sans que l'on se soit, à aucun moment, trouvé en présence d'une relation constante, permettant d'affirmer que l'on a fixé sur le précipité l'enzyme et l'enzyme seul.

D'autre part, il faut observer que, d'après les chiffres donnés, par

Soxhlet, par exemple; pour la présure, le maximum relatif d'activité coïncide avec un appauvrissement déjà considérable en matière organique, ce qui a pour résultat de rendre l'analyse immédiate presque impossible au moment où, physiologiquement, on pourrait espérer se trouver en présence d'une diastase, sinon à l'état de pureté, du moins à son maximum de concentration.

Si, au lieu d'avoir recours à une précipitation par accolement à une substance inorganique, on se contente de produire des coagulations successives dans le liquide actif, l'analyse des substances obtenues est encore plus sujette à critique.

En effet, les objections que l'on peut faire à la méthode précédente persistent intégralement; bien plus, étant donné que, jamais par ce mode d'isolement, on n'atteint un rapport aussi élevé que par le précédent, entre l'activité diastasique et la quantité de matière organique présente, il faut admettre que l'entraînement de la diastase s'est fait par l'intermédiaire d'un précipité de nature albuminoïde; la présence de ce dernier est forcément un obstacle absolu à toute tentative d'analyse élémentaire.

Nous voyons, par ces quelques aperçus, quel degré de confiance il faut accorder aux chiffres obtenus par les différents chimistes qui ont affronté la détermination de la composition chimique des diastases. Nous ajouterons que, si même nous supposons cette partie du problème résolue, la question physiologique n'en resterait pas moins entière. En effet, entre une diastase active et une diastase tuée par la chaleur, les procédés chimiques sont impuissants à établir une différence de composition. Il resterait donc à expliquer comment l'action diastasique qui, après tout, est le seul fait objectif, existe dans un cas et non dans l'autre.

Et d'abord, des analyses élémentaires les plus dignes de confiance, peut-on dégager un caractère général, capable d'établir une parenté moléculaire entre les enzymes et permettant d'en former un groupe chimique, aussi homogène que leur groupement physiologique? Voici quelques chiffres qui nous montreront l'inanité de cet espoir :

| AUTEURS | DIASTASE | C | H | AZ | S | CENDRES |
|---------------------|----------------------|-------|------|-------|------|---------|
| Læw | Pancréatine. | 52,75 | 7,51 | 16,55 | | |
| Wurtz | Papaïne. | 52,60 | 7,25 | 16,50 | | 3,50 |
| Huefner | Pancréatine brute. | 41 | 6,9 | 13,50 | | 8,22 |
| — | — pure. | 43 | 6,8 | 13,80 | 0,88 | 7,04 |
| Donath | Invertine de levure. | 40,5 | 6,8 | 9,40 | 0,63 | 20 |
| Lintner | Amylase du malt. | 46,66 | 7,35 | 10,41 | 1,12 | 4,79 |
| Zulkowski | Amylase du malt. | 47,57 | 6,49 | 5,14 | | 3,16 |

On pourrait multiplier les exemples, si rien n'était plus fastidieux que l'énumération de résultats négatifs, n'éveillant aucune idée de concordance. On est, en effet, frappé des énormes différences dans la teneur en azote, que présentent ces diverses analyses.

Bien plus, on a étudié des substances organiques, jouissant de propriétés diastasiques et totalement dépourvues d'azote. Hirschfeld considérait l'amylase du malt comme un hydrate de carbone, se rapprochant du pentosane. Roger cite le nom d'un grand nombre d'auteurs, ayant réussi à obtenir des liquides diastasiques ne présentant aucune des réactions des matières albuminoïdes. Lui-même a réussi à mettre en évidence les propriétés saccharifiantes de l'extrait étheré de jaune d'œuf et a rapproché des lipoïdes la matière active obtenue.

Pour certains auteurs mêmes (Wroblewski, Osborne), la matière organique est une impureté et la partie active est une substance inorganique. Ceci nous ramène à l'analogie physiologique frappante, qui existe entre les diastases et certains colloïdes minéraux et que nous aurons à étudier plus loin en nous plaçant, non plus au point de vue chimique pur, mais au point de vue physicochimique.

Pour le moment, il nous semble inutile d'insister sur le manque de base de toute théorie voulant expliquer le mode d'action des diastases par leur composition chimique élémentaire, cette dernière ayant échappé et ayant des chances d'échapper longtemps encore à notre investigation directe.

414. *Recherches indirectes sur la nature chimique des diastases. La labilité.* — Nous ne devons pas néanmoins passer sous silence une théorie qui est due à Lœw et Pozzi Escot et qui apporte plutôt un mot nouveau que des faits nouveaux dans le débat.

D'après ces auteurs, l'action des diastases s'expliquerait par leur labilité, qui correspondrait à un état d'équilibre moléculaire instable. Il en résulterait une grande facilité à entrer en réaction avec d'autres composés, plus ou moins labiles eux-mêmes, et à former avec eux des produits, isomères ou polymères, moins labiles, c'est-à-dire plus stables. Cette conception, qui découle, au fond, de la doctrine de Claude Bernard sur le perpétuel devenir de la matière vivante, nous semble, telle qu'elle est formulée par Lœw et Pozzi Escot, constituer une simple tautologie. Il est bien évident que les diastases exercent leur action sur des corps chimiques relativement instables et que cette instabilité de la substance passive se trouve à la base de tout phénomène diastasique. Mais de ce que le corps sur lequel agit l'enzyme est nécessairement plus ou moins labile, il ne résulte nulle-

ment que le corps actif ait une structure semblable. L'hypothèse de Lœw et Pozzi Escot est donc purement gratuite.

415. *La structure stéréochimique des diastases.* — C'est également en se basant sur le mode d'action des diastases que Fischer a cru pouvoir émettre une théorie, sinon sur leur composition élémentaire, du moins sur la constitution stéréochimique de leur molécule. En raison de la grande valeur scientifique de son auteur, cette hypothèse a trouvé de nombreux échos dans le monde savant, et, illustrée par la comparaison devenue classique de la clef (molécule diastasique) s'adaptant à une serrure (molécule du corps transformé), elle a obtenu auprès des biologistes un succès qui nous semble peu en rapport avec la rigueur des faits expérimentaux.

Il faut avouer, du reste, que, si l'on s'en rapporte aux mémoires originaux de Fischer, on ne trouve pas la doctrine qui lui est attribuée, aussi schématisée que dans les travaux de ses élèves. Il est certain que, confiants dans la grande valeur expérimentale du chimiste allemand, beaucoup ont reproduit sa théorie en la formulant d'une manière de plus en plus dogmatique, sans chercher à approfondir la fragilité de sa base objective.

Voici en quelques mots comment on peut énoncer la doctrine de Fischer : 1° les diastases sont spécifiques, c'est-à-dire capables de transformer, à l'exclusion de tous autres, certains corps ou certains groupes de corps, ayant entre eux une parenté étroite au point de vue stéréochimique ; 2° les diastases doivent leur action à ce que leur molécule propre s'adapte à la molécule du corps transformé, comme une clef à une serrure, c'est-à-dire possède une structure stéréochimiquement symétrique.

Nous aurons à revenir longuement sur la première proposition dans un chapitre consacré à la spécificité des diastases (chap. XLII), notion bien antérieure aux travaux de Fischer. Mais nous avons cherché en vain les arguments de fait sur lesquels pourrait être basée la seconde affirmation. Il semble que, s'étant placé au point de vue exclusivement chimique, Fischer a été conduit à une véritable pétition de principe.

Dans les mémoires de Fischer, on sent, en effet, que, pour lui, la sucrase, la maltase, l'émulsine sont des corps chimiquement définis ; mais il ne cherche même pas à discuter cette partie du problème. Tout se borne à l'affirmation que les faits observés peuvent s'expliquer facilement, si l'on admet pour les diastases une structure moléculaire, stéréochimiquement symétrique de celle du corps transformé. Les objections que l'on peut soulever, telles que l'existence de

corps symétriques, n'ayant aucun pouvoir diastasique, le pouvoir habituellement lévogyre des solutions diastasiques, ne sont même pas abordées. Dans ces conditions, étant donné que, comme nous le verrons, les faits eux-mêmes, sur lesquels la doctrine est fondée, sont erronés, on ne peut plus accorder qu'une valeur littéraire à la comparaison classique de la clef et de la serrure.

416. *Diastases, toxines, alcaloïdes.* — Nous n'insisterons pas non plus sur l'analogie que l'on a voulu établir entre les diastases et les alcaloïdes, les toxines paraissant former un lien entre ces deux ordres de substances.

Il s'agit là d'une confusion flagrante. Il faut, en effet, établir parmi les produits toxiques microbiens une distinction catégorique, que j'ai été, je crois, le premier à formuler. On peut considérer : d'une part, les toxines diastases, produits sécrétés par les bactéries dans un but probable d'élaboration alimentaire et agissant à la manière des ferments solubles en désorganisant les éléments cellulaires qui les fixent; d'autre part, les substances toxiques d'excrétion se rapprochant des alcaloïdes, des ptomaines, des leucomaines, etc.

La comparaison avec les toxines diastases ne peut servir en rien à nous renseigner sur la nature chimique des ferments solubles; car, dans l'ignorance où nous sommes du mécanisme chimique de la lésion produite par les toxines sur le protoplasma cellulaire, il est difficile de voir comment un inconnu complet peut servir à la compréhension d'un inconnu moindre.

En ce qui concerne les alcaloïdes et les corps analogues, c'est du verbalisme pur que de vouloir comparer l'action toxique de ces corps à l'action chimique des ferments solubles, en se basant sur la disproportion entre la petitesse de la masse de l'élément actif et l'importance de l'effet produit. On ne peut voir qu'une trompeuse apparence dans le rapport entre le poids du toxique et le poids de l'animal tué; l'effet nocif ne s'exerce que sur certains éléments cellulaires, dont il est difficile de déterminer le poids; aussi l'importance plus ou moins grande de ces éléments, au point de vue physiologique, est-elle la seule cause du degré plus ou moins élevé de toxicité de la substance active. Il y a là un raisonnement analogue à celui qui voudrait établir un rapport entre le poids d'un animal et l'énergie nécessaire à le tuer par traumatisme sans vouloir tenir compte de l'organe atteint; il est pourtant bien clair que, pour un même instrument et un même effort, le choix topographique de la lésion pourra provoquer soit une piqûre insignifiante de la peau, soit une piqûre mortelle du bulbe. Il est regrettable de voir souvent

méconnaître de pareilles évidences et il ne faut pas oublier que les chiffres ne prouvent quelque chose, que lorsque tous les facteurs en jeu sont bien déterminés, ce qui est rare en biologie. Lorsque cette condition essentielle n'est pas remplie, leur abus imprudent est plus nuisible qu'utile.

417. *Les constantes chimiques minérales des diastases. Travaux de Gabriel Bertrand.* — Nous voyons donc que, soit directement, soit indirectement, nous ne possédons que des renseignements très vagues sur la composition ou la structure de la matière organique, à laquelle de nombreux auteurs attribuent les actions diastasiques. Les recherches chimiques dans ce sens semblaient avoir donné tout ce qu'on pouvait en attendre lorsque, brusquement, elles se rénovèrent en s'orientant dans une nouvelle voie.

Les travaux de Gabriel Bertrand marquent un grand pas en avant vers la connaissance de la nature des enzymes. Nous aurons à revenir fréquemment, dans cette partie de notre travail, sur les recherches de cet auteur qui, à la fragilité de la base chimique organique de nos notions sur la constitution des diastases, a substitué une base inorganique plus solide. Nous allons esquisser en quelques lignes la théorie de G. Bertrand et renverrons aux chapitres XXXVI et XXXVII pour l'étude plus détaillée de ses expériences.

Frappé d'abord de l'importance du rôle du calcium dans l'action de la pectase, G. Bertrand vit son attention attirée vers la recherche, dans les substances diastasiques, des composés métalliques qui, jusqu'alors, étaient considérés comme des impuretés. L'analyse des cendres de la laccase lui montra la présence constante, dans cette oxydase, du manganèse dont on connaît d'autre part les propriétés oxydantes. L'action de la diastase semblait intimement liée à la présence du manganèse et cette constatation était corroborée par l'augmentation considérable d'activité qui résulte de l'addition d'une faible quantité de ce métal à une oxydase, pauvre en manganèse, comme celle de la luzerne.

Cette découverte le conduisit à une conception particulière de la constitution des ferments solubles, que ses travaux postérieurs et ceux de ses élèves lui permirent de généraliser. D'après cette hypothèse, une diastase est formée d'un système où entrent en jeu deux substances complémentaires l'une de l'autre : la première, représentée dans la laccase par le manganèse et d'une manière générale par un corps inorganique simple, suffirait à produire la réaction considérée et pourrait à cause de cela être appelée la complémentaire active; l'autre, de nature organique, altérable par la chaleur, a pour effet d'augmenter

la puissance réactionnelle de la précédente : c'est la complémentaire activante.

Comme nous le verrons, la notion apportée par G. Bertrand a été exceptionnellement féconde, tant dans l'ordre théorique en aiguillant les travaux dans une voie inexplorée, qu'au point de vue pratique en devenant le point de départ de travaux agronomiques importants sur la valeur des engrais catalytiques. Le seul reproche que l'on puisse faire à cette hypothèse est d'avoir été trop exclusivement poussée du côté chimique. Il semble que, pour Bertrand, l'ion minéral entre dans la composition de la molécule diastasique qui serait ainsi un composé chimique défini. Il nous semble prématuré de vouloir ainsi préciser la nature même de l'union entre les deux complémentaires, surtout en raison de la fréquence, reconnue de plus en plus grande, des phénomènes d'adsorption dont nous étudierons plus loin les caractères et la nature.

418. *Arthus et l'enzyme propriété.* — Entre temps, la déception causée par l'insuffisance des résultats obtenus dans l'analyse immédiate des diastases, revêtait une forme encore plus radicale. Comme je l'ai rappelé dans l'introduction de ce livre, j'ai, dès 1892, formulé catégoriquement une hypothèse opposée à celle de la nature exclusivement chimique des ferments solubles. Cette manière de voir, qui peut se rapprocher de la théorie de Nægeli sur la catalyse (§ 311), fut reprise, en 1896, par Arthus, qui consacra sa thèse de doctorat à la discussion d'une hypothèse nouvelle sur la nature des enzymes. Pour ce physiologiste, les diastases ne sont pas des substances susceptibles d'être chimiquement définies, mais plutôt des propriétés de substances, propriétés, d'ordre probablement physique, comparables au magnétisme, à l'électrisation, etc.

Il faut reconnaître que les arguments d'Arthus sont plutôt d'ordre négatif et consistent surtout dans la critique des hypothèses chimiques. A l'appui de la notion de l'enzyme propriété, il apporte plutôt des analogies que des faits. Néanmoins, la thèse d'Arthus représente un courageux effort de réaction contre les idées erronées qui régnaient alors.

En somme, de l'ensemble de recherches que nous venons de passer en revue, un seul fait objectif demeure : c'est la notion, due à G. Bertrand, d'un couplage actif entre une substance organique et un corps inorganique.

419. *Les enzymes sont des catalyseurs colloïdaux.* — Nous devons nous demander maintenant à quelle forme de réactions chi-

miques appartiennent les phénomènes diastasiques. Ici la réponse ne saurait être douteuse. Étant données l'intensité de l'action des ferments solubles par rapport à leur masse, leur intégrité à peu près complète à la fin de la réaction, etc., il est évident que les diastases agissent comme des catalyseurs, permettant aux transformations chimiques de se produire dans des conditions de durée (catalyseurs d'Ostwald), ou de température (thermocatalyseurs de Solvay), compatibles avec le maintien des autres propriétés essentielles de la matière vivante.

Dès à présent, nous connaissons suffisamment les actions catalytiques pour pouvoir pousser l'analyse plus loin et pénétrer plus profondément le mécanisme des transformations diastasiques. Dans ce but, il est nécessaire de bien préciser les conditions de milieu dans lequel se passent les phénomènes. Nous avons vu en effet l'importance de la distinction entre les milieux homogènes et les milieux hétérogènes.

Les recherches fondamentales de Bredig sur les ferments inorganiques ont précisé les propriétés catalytiques des substances minérales insolubles, très divisées et présentant une surface énorme par rapport à leur volume. Dans le pouvoir d'action d'un corps, on doit donc cesser de considérer exclusivement que sa composition chimique, mais accorder une importance non moindre à l'état physique sous lequel il se présente. Les travaux qui se sont multipliés depuis dix ans sur les particularités réactionnelles liées à l'état colloïdal, eurent bientôt leur répercussion sur les études biologiques.

La première hypothèse sur la nature colloïdale des diastases fut formulée par Victor Henri, que ses intéressants travaux sur les actions diastasiques d'une part, sur les colloïdes d'autre part, avaient spécialement préparé à ce rapprochement. On trouve cette notion brillamment développée dans la thèse de son élève, M^{lle} Philoche, qui l'a cristallisée d'une manière précise par la définition suivante : *Les diastases sont des catalyseurs colloïdaux, spécifiques.*

De fait, les diastases présentent le phénomène du transport électrique (M^{lle} Cernovodeanu, V. Henri, Bierry, Schæffer, Grubler); leurs solutions contiennent toujours des granules visibles à l'ultramicroscope (Behring, Michaëlis, Gaïdukow); enfin elles présentent des phénomènes d'adsorption variés et précipitent par la chaleur, par les électrolytes et par les autres colloïdes. Nous verrons, dans les chapitres suivants, que ces diverses propriétés permettent de classer les solutions diastasiques parmi les solutions colloïdales.

Il est vrai, comme l'indique Thomas, que la présence constante des colloïdes organiques ne permet pas d'affirmer d'une manière

absolue que la diastase elle-même est de nature colloïdale; mais — et pratiquement, c'est là l'essentiel — il est incontestable que les actions diastasiques se passent toujours dans un milieu colloïdal, c'est-à-dire micro-hétérogène : c'est pourquoi, il faut avant d'aller plus loin, que la constitution même des colloïdes nous soit devenue une chose familière, car il est impossible que ce fait général n'imprime pas un caractère commun à cette classe de phénomènes catalytiques.

BIBLIOGRAPHIE

- CLAUDE BERNARD. *Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux*, Paris, 1878, t. 1, p. 160 et suiv.
- EULER. *Allgem. Chem. der Enzyme*, Wiesbaden, Bergmann, 1910.
- RÉAUMUR. *Mém. Académ. sciences*, 1752, p. 266 et 461.
- DUBRUNFAUT. *Bull. Soc. Agriculture*, Paris, 1824.
- KIRCHHOFF. *Journ. phys. et chim.*, 1812, t. 74, p. 199.
- BERTHELOT. *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris, 1860, t. 2, p. 534 et suiv.
- PAYEN et PERSOZ. *Ann. chim. et physique*, 1833, série II, t. 53, p. 73.
- SOXHLET. *Munch. med. Wochenschrift*, 1893, t. 40.
- LOEW. *Pflügers Archiv.*, t. 27, p. 203.
- WURTZ. *C. R. Acad. sciences*, t. 91, p. 787.
- HUEFNER. *Jour. f. prak. Chem.*, t. 5, p. 372.
- DONATH. *Ber. d. deut. Chem. Gesell.*, t. 8, p. 795.
- LUITNER. *Jour. f. prakt. Chem.*, t. 34, p. 378. — *Pflügers Archiv.*, t. 40, p. 311.
- ZULKOWSKI. *Acad. Wien.*, t. 77, p. 547.
- HIRSCHFELD. *Pflügers Archiv.*, 1886, t. 39, p. 499.
- ROGER. *Digestion et nutrition*, Paris, Masson, 1910, p. 8.
- WROBLENSKI. *Ber. deuts. Chem. Gesells.*, 1897, t. 30, p. 2289.
- OSBORNE. *Chemical News.*, 1899, n° 79, p. 277.
- LOEW et Pozzi ESCOT.
- FISCHER.
- G. BERTRAND.
- ACHALME. *Immunité dans les maladies infectieuses*, Rueff. Paris, 1893.
- ARTHUS. Thèse de doctorat en médecine, Paris, 1896.
- BREDIG.
- VICTOR HENRI.
- M^{lle} PHILOCHE. Th. doct. sciences, Paris, 1908. — *Journ. chimie physique*, 1908, t. 6, p. 212 et 355.
- M^{lle} CERNOVODEANU et V. HENRI. *C. R. Soc. Biol.*, 1907, t. 62, p. 669.
- BIERRY, V. HENRI, SCHÆFFER. *C. R. Soc. Biol.*, 1907, t. 63, p. 226.
- GRÜBLER, cité par M^{lle} Philoche, *Journ. chim. phys.*, 1908, t. 6, p. 221.
- MICHAELIS. *Bioch. Zeits.*, 1908, t. 7, p. 488; 1909, t. 16, p. 81, 486; t. 17, p. 231; t. 19, p. 181.
- BEHRING, cité par Siedentopf, *Zeits f. Koll.*, 1906, p. 173.
- GAIDUKOW. *Centralbl. f. Bakter.*, II, 1906, t. 26, p. 667.
- P. THOMAS. *Bull. Institut Pasteur*, 1909, t. 7, p. 41, 89 et 137.

CHAPITRE XXIX

L'ÉTAT COLLOÏDAL. CARACTÈRES GÉNÉRAUX. ADSORPTION

420. *Caractères généraux des colloïdes.* — L'état colloïdal de la matière a été pour la première fois étudié par Graham : de 1850 à 1860, il entreprit de différencier les substances qui se présentent sous cet aspect spécial et qu'il désigne sous le nom de colloïdes, des corps cristalloïdes, caractérisés par des propriétés opposées.

Des travaux des auteurs nombreux qui ont suivi Graham dans cette voie féconde, on peut déduire les caractères principaux qui permettent de distinguer une solution colloïdale d'une solution vraie.

1° Lenteur de la diffusion. Si l'on place au-dessus du colloïde une couche de solvant pur, le mélange ne se fait qu'avec une extrême lenteur.

2° Impossibilité de traverser les membranes dialysantes. Cette propriété permet de séparer, au moins en grande partie, les colloïdes des substances cristalloïdes à l'état de solution vraie, pouvant se trouver en mélange avec eux.

3° Pouvoir osmotique faible et, corrélativement, points de congélation et d'ébullition voisins de ceux du solvant pur.

4° Propriétés optiques spéciales, telles que diffusion et polarisation de la lumière, phénomènes de Kerr, etc.

5° Conductibilité électrique faible et s'effectuant par un transport en masse d'un pôle à un autre.

6° Coagulation possible, c'est-à-dire séparation du colloïde et du solvant sous l'influence d'actions physiques, telles que modifications de la température, addition d'électrolytes, influence des radiations et principalement de celles émanant des corps radioactifs.

7° Propriétés chimiques spéciales et modifications spontanées sous l'influence du temps.

Ces propriétés sont caractéristiques lorsqu'elles existent toutes ensemble; mais aucune d'elles, comme nous le verrons en les étudiant en détail, ne peut être considérée comme absolument spécifique de l'état colloïdal. Voyons si nous pouvons trouver dans la constitution même du colloïde des éléments de différenciation plus nets.

421. *Insolubilité de la phase solide dans le solvant.* — Jacques Duclaux a le premier bien mis en relief un des caractères les plus importants des colloïdes. Malgré les transitions qui établissent une continuité entre les solutions vraies et les solutions colloïdales, ces dernières sont toujours formées d'un mélange hétérogène, constitué par un solvant et par un autre corps insoluble dans ce solvant et disséminé dans sa masse sous forme de particules extrêmement ténues mais excédant néanmoins de beaucoup la grosseur moléculaire. Cette insolubilité est une condition nécessaire de l'état colloïdal et le raisonnement indique bien cette nécessité, puisque, si cette condition disparaissait, on se trouverait en présence d'une solution vraie.

L'insolubilité dans le solvant peut être absolue ou du moins aussi complète que possible, car l'on sait qu'il n'y a pour ainsi dire pas d'insolubilité absolue. C'est le cas le plus fréquent et Jean Perrin a mis en évidence cette propriété en observant directement que, dans une solution colloïdale de sulfure d'arsenic, on peut ajouter une quantité d'eau considérable sans obtenir le moindre indice de disparition des grains en suspension.

Néanmoins, dans certains cas, l'insolubilité peut n'être que relative, c'est-à-dire dépendre des conditions de température ou de concentration du milieu. Le premier cas est celui des liquides opalescents étudiés par Ostwald, Konovalow, et que Victor Henri a fait rentrer dans les solutions colloïdales. La solution de l'acide phénique dans l'eau en fournit un bon exemple. La miscibilité, incomplète au-dessous d'une certaine température critique, se traduit par une opalescence qui décroît et tend à disparaître à mesure que la température s'élève.

Dans un second ordre de faits, se rangent les précipitations de corps, incomplètement solubles dans le milieu où ils ont pris naissance. Rafo, puis Svedberg et Oden ont étudié avec soin la suspension du soufre, préparée en versant goutte à goutte une solution concentrée d'hyposulfite dans de l'acide sulfurique concentré. Le précipité est en partie soluble, en partie insoluble; la proportion de la partie soluble augmente avec la température et celle de la partie

insoluble, sous l'influence de l'addition de faibles proportions d'un électrolyte étranger.

422. *Solutions colloïdales et solutions vraies.* — De telles substances permettent d'explorer la frontière qui sépare les pseudo-solutions colloïdales des solutions vraies. Dans ces dernières, la division des corps dissous est telle que les particules qui les composent sont de l'ordre moléculaire et que le liquide nous semble homogène. Mais il est hors de doute cependant que, si nos moyens d'investigation étaient suffisants, les solutions elles-mêmes nous apparaîtraient comme discontinues et hétérogènes. Certains faits mêmes justifient cette manière de voir. Jacques Duclaux, puis Lobry de Bruin ont montré qu'en centrifugeant longtemps des solutions salines, on peut produire de fortes différences de concentration entre les couches supérieures et les couches inférieures, ce qui ne peut s'expliquer que par l'action de la force centrifuge sur les molécules, libres dans le solvant. De même Lobry de Bruin et Wolff ont constaté que des solutions véritables de substances à poids moléculaire élevé, semblables en cela aux liquides colloïdaux, diffusent de la lumière partiellement polarisée. On peut donc constater toutes les transitions entre les solutions vraies et les solutions colloïdales.

423. *Solutions colloïdales et suspensions.* — Il semble également n'y avoir qu'une question de degré entre certaines solutions colloïdales et les suspensions grossières que l'on peut obtenir en mélangeant un liquide avec un solide finement pulvérisé. Aucune propriété physique ne peut servir à les différencier les unes des autres. La réversibilité des suspensions, invoquée par Zsigmondy, peut être observée dans des solutions colloïdales; inversement on peut éprouver de réelles difficultés à mettre de nouveau en suspension une poudre qui a été précipitée et lavée. Pour Arrhénius, il n'y a aucune différence : dans une conférence récente, il désigne sous le nom de suspensions colloïdales les colloïdes inorganiques, composés de granules ultramicroscopiques, et réserve le nom de colloïdes proprement dits aux substances organiques, ainsi qu'aux corps inorganiques à structure réticulaire.

424. *Différentes espèces de colloïdes.* — En somme, il est extrêmement difficile de caractériser un colloïde. Il nous semble que la meilleure définition est la plus générale et que l'on peut considérer qu'un colloïde est un système se composant de deux

phases, dont l'une est divisée à un haut degré¹. Il y aura donc des colloïdes solides, des colloïdes liquides et des colloïdes gazeux. Si le solvant est solide, la deuxième phase peut être solide, comme dans les verres à l'or, les sels alcalins soumis aux rayons cathodiques, ou se présenter, comme dans certains quartz, sous forme d'inclusions liquides ou gazeuses.

Si le solvant est liquide et que la deuxième phase soit solide, il s'agit des colloïdes proprement dits et des suspensions colloïdales. Si cette deuxième phase est liquide, le colloïde devient une émulsion et une mousse si elle est gazeuse.

Enfin, si le solvant est un gaz, on ne peut considérer que deux cas : soit une suspension solide ou fumée, soit une suspension liquide que l'on nomme brouillard ou nuage.

Il est certain que cette manière d'envisager l'état colloïdal permet de grouper des systèmes de corps en apparence très disparates, qui présentent néanmoins des propriétés communes, soit au point de vue optique, soit au point de vue cinétique. Nous ne nous occuperons ici que des colloïdes proprement dits, c'est-à-dire de ceux qui sont formés d'un solvant liquide et d'une phase solide et nous allons passer rapidement en revue les propriétés générales du mélange des deux phases; puis nous étudierons l'action isolée de chacune d'elles et les conditions de leur équilibre.

425. *Propriétés physiques des colloïdes.* — Si l'on examine les modifications que l'addition d'une deuxième phase imprime à un milieu liquide, on voit que certaines propriétés physiques ne sont que peu ou pas modifiées.

Point de congélation. — Un grand nombre d'auteurs ont cherché à déterminer par la cryoscopie le poids moléculaire de la phase solide des colloïdes. Parmi eux, nous citerons Picton et Linder, Gladstone et Hibbert, Brown et Morris, Paterno, Sabanejew et Alexandrow, Sabanejew, Bugarsky et Liebermann. Il résulte de leurs travaux que le point de congélation des colloïdes est extrêmement voisin de celui du solvant. L'abaissement, lorsqu'il existe, peut être partiellement attribué aux électrolytes, restant en solution dans la liqueur. Si l'on compare toutefois le point de congélation du solvant isolé par un filtre de collodion et celui du colloïde total, on arrive à des poids moléculaires très élevés, oscillant entre 4 000 et 10 000 pour les colloïdes inorganiques et entre 15 000 et 20 000 pour les colloïdes organiques.

1. Le vocable allemand, *dispersoide*, correspond assez bien à cette notion.

Tension de vapeur. — Bien qu'elle soit beaucoup plus faible que pour les solutions de cristalloïdes, une diminution appréciable de la tension de vapeur a été observée par Tammann et par Lüdeking.

Tension superficielle. — Zlobicki a étudié les modifications de la tension superficielle dans les suspensions. Il a vu qu'elle est sensiblement égale à celle du solvant. Si l'on ajoute du chlorure de sodium ou un autre électrolyte à une suspension aqueuse, on constate que la tension augmente jusqu'à un maximum; il se produit alors une précipitation, suivie d'un abaissement de tension et ainsi de suite jusqu'à la précipitation complète.

Iscovesco a récemment repris l'étude de la tension superficielle des colloïdes et a montré que, si les conclusions de Zlobicki sont vraies pour les colloïdes inorganiques, il n'en est pas de même en ce qui concerne les colloïdes hydrophiles ou lyophiles (§ 464) qui, à l'exception de l'albumine pure dialysée, diminuent fortement la tension superficielle. Le même auteur a insisté sur l'abaissement considérable produit par les lipoides et en tire d'intéressantes déductions, d'une part sur la régulation de la tension superficielle dans l'organisme, d'autre part sur l'importance de l'isostalagmie des liquides injectés dans l'organisme vivant, importance qu'il juge au moins égale à celle de leur isotonie.

Pression osmotique. — On a pu considérer l'absence de pression osmotique comme un des caractères des colloïdes. Néanmoins, J. Duclaux, Cotton et Mouton, Malfitano ont réussi à mettre en évidence l'existence de cette pression dans certains hydrosols. Cette étude leur a permis de constater que les lois qui régissent habituellement les variations de la pression osmotique due aux corps dissous, ne sont pas applicables aux colloïdes et que, chez ces derniers, la pression osmotique diminue beaucoup plus vite que la concentration.

Viscosité. — La viscosité d'un colloïde présente quelques particularités que nous étudierons avec plus de détails au chapitre xxxiii.

LA PHASE LIQUIDE DU COLLOÏDE

426. — On peut isoler les deux phases d'un colloïde en le filtrant à travers une paroi présentant des orifices suffisamment petits pour s'opposer au passage de la phase solide. J. Duclaux, Malfitano, Bechold ont montré que le collodion ou les bougies gélatinisées peuvent être utilisés pour la séparation, sous pression, de la phase solide et du solvant; les parois du filtre sont toutefois elles-mêmes des colloïdes et, par suite des phénomènes d'adsorption, on ne peut affirmer que

le liquide filtrant est de tout point semblable au liquide intergranulaire. Néanmoins, il s'en rapproche assez pour que ce soit ce liquide qui doit être employé à diluer le résidu n'ayant pas traversé le filtre, si l'on veut remettre ce dernier en suspension dans des conditions d'étude identiques à celles du liquide primitif. On s'étonne de voir, dans certains travaux, négliger ce mode expérimental si simple, que l'on peut comparer à la remise en suspension de globules sanguins dans le sérum du sang dont ils ont été extraits.

427. *Nature chimique.* — Tous les liquides peuvent servir à préparer des solutions colloïdales, à condition, d'après J. Perrin, de posséder un pouvoir d'induction spécifique élevé, c'est-à-dire, d'après la règle de J.-J. Thomson et Nernst, d'être bons ionisants.

On a pu ainsi obtenir des colloïdes où le solvant est représenté par l'acide sulfurique, la glycérine, l'alcool méthylique ou éthylique, l'acétone (J. Perrin), les alcools butylique et propylique (Svedberg). Ce dernier auteur a réussi à obtenir des solutions colloïdales de métaux alcalins dans les liquides peu dissociants, comme l'éther, le pentane, le méthane liquide; mais ces solutions ne peuvent être obtenues qu'à basse température et se montrent particulièrement instables. Nous ne nous occuperons ici que des hydrosols, c'est-à-dire des colloïdes dont l'eau constitue le solvant. Les glycérosols, alcoolosols, etc., ne présentent, en effet, pour le biologiste qu'un intérêt théorique.

428. *Pureté du liquide intergranulaire.* — En dehors de sa nature, l'état de pureté du solvant présente un intérêt qui a été mis en évidence par les travaux de Svedberg. D'après cet expérimentateur, chaque système, quelle que soit sa composition, aurait une stabilité qui ne persisterait pas au-dessus d'une certaine température critique. Ce point critique, qui s'abaisse lorsque la concentration de la suspension augmente, se trouve toujours élevé par l'addition d'une petite quantité de substance étrangère non colloïdale. Inversement, il s'abaisse considérablement lorsque le solvant devient très pur. On peut donc supposer que, pour une pureté parfaite, le point critique deviendrait tellement bas que le système serait instable à toute température; en pratique, la présence d'une faible ionisation du milieu liquide semble donc une condition nécessaire de la stabilité de la solution colloïdale. Cela s'explique, du reste, facilement par le rôle de l'électrisation de contact, que nous aurons à étudier plus loin.

429. *Viscosité du liquide intergranulaire.* — La viscosité du liquide n'a, d'après Svedberg, qu'une faible influence sur la stabilité du système. Tel n'est pas l'avis des autres expérimentateurs.

Il faut, en effet, tenir compte de ce facteur aussi bien que du facteur densité, si l'on veut apprécier l'obstacle plus ou moins grand qu'oppose le liquide à la séparation des deux phases sous l'influence de la pesanteur. La loi de Stokes étant, d'après les travaux de J. Perrin, applicable aux particules de très faibles diamètres, il est probable que, dans l'équilibre qui correspond à la stabilité de la solution, la viscosité, qui apparaît dans la formule de Stokes, ne saurait être complètement négligée.

Il est vrai que son action dans ce sens peut être partiellement neutralisée par son influence empêchante sur le mouvement brownien qui, lui, agit dans le sens de la stabilisation (chap. xxxi).

430. Tension superficielle du liquide intergranulaire. — Quelques travaux ont eu pour but l'étude de la tension superficielle des granules ou des colloïdes entiers; mais nous ne connaissons aucune recherche sur le rôle de la tension superficielle du solvant.

Les quelques expériences que nous avons faites à ce sujet, nous ont montré que l'abaissement de la tension superficielle par l'addition d'un liquide miscible, doué d'un pouvoir stalagmométrique très faible, a pour résultat de rendre la solution colloïdale plus instable. Il ne faut pas oublier, en effet, que la tension superficielle a pour effet d'amener une diminution de surface, c'est-à-dire l'accolement et même la fusion, si elle est possible, des granules colloïdaux; d'autre part, la tension superficielle à la surface des deux liquides est égale à la différence des deux tensions propres des liquides. On voit donc que, lorsqu'il s'agit de substances solides, la tension à la surface de chaque granule est diminuée de la valeur de la tension propre du milieu intergranulaire et que, par cela même, la force qui agit dans le sens de la cohésion de ces granules est d'autant plus faible que l'indice stalagmométrique du solvant est plus grand. C'est ce qui explique en grande partie la plus grande stabilité des hydrosols, l'eau étant le liquide ionisant présentant la tension superficielle la plus élevée.

431. Conductibilité du liquide intergranulaire. — Le liquide intergranulaire est électriquement neutre (Cotton et Mouton) et, d'autre part, sa conductibilité est, en général, différente de celle du colloïde total. Jacques Duclaux, opérant avec un liquide pauvre en électrolytes, a trouvé que le colloïde est plus conducteur que le liquide intermicellaire; Malfitano a obtenu le même résultat, mais a constaté un rapport inverse du précédent, lorsque l'on opère avec des liquides riches en électrolytes.

LA PHASE SOLIDE DU COLLOÏDE

432. — Lorsque la phase solide a été complètement séparée du solvant, soit par filtration, soit par coagulation, elle apparaît comme une substance pâteuse ou mucilagineuse, qui ne cristallise pas par dessiccation, mais se présente à l'état sec sous forme de poussière granulée ou de masse cornée.

Avant l'invention de l'ultramicroscope, on en était réduit à des suppositions sur les dimensions des particules qui entrent dans la constitution des solutions colloïdales. A partir du moment où, grâce aux travaux de Siedentoff et Zsigmondy, suivis de ceux de Cotton et Mouton en France, l'éclairage latéral recula les limites de la visibilité des petits objets, on s'aperçut vite que les liquides les plus limpides en apparence contiennent, pour la plupart, des particules en suspension. De même qu'à moins de précautions spéciales, l'air contient toujours des poussières, qui s'illuminent sur le trajet d'un rayon lumineux, de même l'obtention de liquides optiquement vides n'a pu être réalisée par Spring, Lobry de Bruin, Biltz, qu'à l'aide de précipitations soigneuses à l'abri de l'air ou de filtrations répétées sur porcelaine ou sur collodion. Néanmoins, ces particules sont relativement peu nombreuses lorsqu'il s'agit d'eau distillée et ne peuvent nuire à l'étude des corps colloïdaux.

433. *Colloïdes résolubles.* — Ces derniers peuvent se distinguer en colloïdes résolubles et en colloïdes irrésolubles. A l'examen ultramicroscopique des premiers, les particules qui diffractent fortement la lumière, agitées de mouvements d'autant plus rapides que leurs dimensions sont plus petites, présentent à l'observateur l'aspect d'un fourmillement intense absolument caractéristique, dont la description sera plus à sa place à propos du mouvement brownien.

Lorsqu'il s'agit de granules opaques, comme ceux de la plupart des suspensions inorganiques, le pouvoir résolutif des nouveaux appareils est tel que l'on peut apercevoir, à la lumière solaire, des particules dont les dimensions n'excèdent pas quelques millièmes de millimètre, alors que le microscope ordinaire ne permet pas de distinguer un objet dont les dimensions sont inférieures à $0\ \mu$, 2. A l'aide de procédés indirects, et notamment en se basant sur la numération et la distance moyenne des granules d'une solution colloïdale d'or à titre déterminé, Siedentoff et Zsigmondy en ont pu évaluer le diamètre de 20 à 80 $\mu\mu$ dans l'or colloïdal électrique de Bredig. Dans les solutions d'argent, préparées par le procédé électrique, les dimensions

des particules ont été trouvées voisines de 60 $\mu\mu$. Le calcul de la grandeur des molécules a donné pour l'acide carbonique un chiffre voisin de 0,29 millionième de millimètre, soit 0 $\mu\mu$, 29 (Nernst). On voit donc que l'ultramicroscope a permis de voir des particules matérielles, dont le diamètre est seulement 20 fois plus grand que celui de certaines molécules relativement simples.

434. *Colloïdes irrésolubles.* — On comprend donc qu'entre la division de la matière en particules encore visibles à l'ultramicroscope et les solutions vraies, qui correspondent à la dissociation de la phase solide en molécules et même en ions, il existe un domaine intermédiaire auquel appartiennent des pseudo-solutions, microscopiquement irrésolubles et formées néanmoins par la suspension d'agrégats moléculaires et non de molécules isolées. Ces colloïdes forment une classe de colloïdes ultramicroscopiques irrésolubles, dans laquelle l'invisibilité des granules est due à leurs trop faibles dimensions.

Comme l'ont montré Cotton et Mouton, ces pseudo-solutions, soumises aux conditions qui provoquent leur coagulation, peuvent se transformer en colloïdes résolubles par l'augmentation du volume des granules.

Une seconde classe de colloïdes irrésolubles est constituée par les suspensions dans lesquelles la phase solide ne se distingue pas suffisamment de la phase liquide par ses propriétés optiques. Il est bien évident que l'ultramicroscope ne peut déceler par diffraction que des corps ayant un pouvoir d'absorption ou un indice de réfraction différent de celui du milieu dans lequel il se trouve; car, comme l'a montré Christiansen, aucun procédé ne permettrait de mettre en évidence l'hétérogénéité du liquide si l'identité des propriétés optiques de la phase liquide avec celles du milieu ambiant était complète. Aussi, la plupart des colloïdes organiques, comportant une phase solide transparente, semblent homogènes à l'examen ultramicroscopique. On ne saurait donc conclure, comme l'ont fait trop vite certains auteurs, de l'irrésolubilité d'un colloïde, à la dispersion de sa phase solide sous forme de granules d'un diamètre inférieur à la visibilité ultramicroscopique.

435. *Diffraction et polarisation de la lumière.* — On peut néanmoins, par l'étude des propriétés optiques du liquide colloïdal, déceler sa constitution hétérogène dans bien des cas où il apparaît irrésoluble à l'ultramicroscope. En premier lieu, on peut rendre manifeste cette hétérogénéité par un procédé analogue à celui par

lequel Tyndal, montre dans l'air l'existence de poussières en suspension. Si, en effet, dans une chambre noire, on fait traverser un liquide homogène par un faisceau de lumière intense, on n'aperçoit nullement le trajet du rayon à travers le liquide. S'il s'agit, au contraire, d'une solution colloïdale, la trace du faisceau lumineux à l'intérieur du liquide est nettement visible; car le colloïde diffracte de la lumière dans toutes les directions.

De plus, la lumière ainsi diffractée est polarisée rectilignement d'une façon partielle, les vibrations prédominantes étant perpendiculaires au plan de diffraction. Si, au contraire, on prend une dissolution d'un cristalloïde susceptible de fluorescence et si l'on examine la lumière qui en émane, on trouve qu'elle n'est pas polarisée; une semblable solution est optiquement homogène.

Donc, comme le fait remarquer Bredig, la question de savoir si une dissolution est ou non homogène, se résout aisément en examinant la lumière diffractée à l'aide d'un prisme de Nicol et l'on peut considérer, avec Spring, que la diffusion de la lumière avec polarisation est caractéristique des solutions colloïdales.

On a voulu utiliser cette propriété des pseudo-solutions pour obtenir des indications sur la grandeur et la forme des particules solides. On sait, en effet, que, si l'ultramicroscope indique l'existence des très petits objets, il ne peut fournir de renseignements directs sur leur morphologie. Ehrenhaft, se basant sur la mesure des angles pour lesquels avait été observé le maximum de polarisation, a cherché à rapprocher ce phénomène de la résonance électrique, étudiée par J.-J. Thomson sur de petites particules sphériques, et à déduire théoriquement les dimensions des particules de l'examen spectrophotométrique de la lumière absorbée par le liquide colloïdal. Mais ses calculs ont été critiqués par Pockels et ne sont du reste pas d'accord avec les résultats fournis par l'ultramicroscope.

436. *Double réfraction mécanique.* — D'autres phénomènes optiques assez complexes ont été observés sur les liquides colloïdaux. Il s'agit de la double réfraction accidentelle, qui peut apparaître dans le liquide sous diverses influences. Cherchant une analogie avec le phénomène observé sur une tige de verre fondu, soumise à une déformation mécanique, Maxwell, Mach, puis surtout de Metz soumettre des liquides à des alternatives de compression et de décompression ou à un cisaillement (Biernacki) et observèrent l'apparition de la double réfraction dans des liquides hétérogènes au moment et pendant la durée de la déformation. Maxwell, Kundt, de Metz, Umlauf recherchèrent l'existence du même phénomène sur des

liquides soumis à un mouvement giratoire et obtinrent des résultats positifs, toutes les fois qu'ils expérimentèrent sur des liquides colloïdaux, et négatifs, lorsqu'ils s'adressèrent à des liquides homogènes. Almy et Hill, opérant avec des appareils encore plus sensibles, ne purent non plus observer la double réfraction sur des solutions de sucre ou d'hyposulfite de soude.

437. *Phénomène de Kerr.* — Cette double réfraction par action mécanique doit être comparée au phénomène de Kerr, qui consiste dans l'apparition de la biréfringence dans des liquides, soumis à l'influence d'un champ électrostatique. D'après de Metz, il s'agit là, en effet, d'une véritable déformation électrique.

Le phénomène de Kerr se distingue néanmoins de la biréfringence mécanique, en ce qu'il est beaucoup plus général et peut être provoqué dans des liquides parfaitement homogènes. En outre, dans le phénomène de Kerr, ce sont les vibrations parallèles aux lignes de force qui sont modifiées dans leur vitesse, alors que, dans l'action mécanique, ce sont les vibrations perpendiculaires au sens de la déformation qui sont ralenties.

438. *Dichroïsme et biréfringence magnétique.* — La double réfraction accidentelle par compression ou cisaillement se rapproche encore davantage du phénomène indiqué par Kerr, puis étudié par Majorana, Schmauss, de Metz, du Pré Duming, Cotton et Mouton, Voigt, Meslin, Chaudier, sous le nom de dichroïsme et de biréfringence magnétique. Certains colloïdes, dans lesquels la phase solide est ferromagnétique, présentent une biréfringence très nette, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique puissant. Les expériences ont porté surtout sur le fer Bravais, mais ont réussi aussi avec d'autres colloïdes ferriques. Cette action est due à l'orientation des granules et cesse dès que le champ disparaît par suite des perturbations produites immédiatement sous l'influence du mouvement brownien. Néanmoins Schmauss a mis en évidence d'une manière très élégante cette orientation des granules en opérant sur un colloïde ferrique contenant de la gélatine et en faisant faire prise à la gélatine dans le champ magnétique même. La biréfringence survit alors à l'existence du champ, le phénomène étant pour ainsi dire fixé en même temps que l'orientation des particules.

Cette biréfringence magnétique, qui se transforme en dichroïsme (Meslin, Chaudier) lorsque les particules sont plus volumineuses, semble due, du moins en ce qui concerne les colloïdes ferromagnétiques, à ce que les particules ont une tendance à placer leur plus

grande dimension parallèlement aux lignes de force du champ (Braun). Cette hypothèse ne saurait néanmoins expliquer le cas où le dichroïsme et la biréfringence se produisent dans un sens opposé à celui qui correspondrait à une orientation parallèle. On ne peut admettre, en effet, que les particules, toujours supposées plus magnétiques que le milieu ambiant, puissent se mettre en croix avec le champ. On est donc amené à considérer les granules des colloïdes, offrant ces phénomènes, comme formés d'une matière anisotrope se rapprochant des cristaux, sans, pour cela, que la structure cristalline soit parfaite. Les expériences de Cotton et Mouton sur les cristaux naissants de carbonate de calcium rendent cette explication très vraisemblable.

439. *Structure des colloïdes organiques.* — Ces différentes recherches montrent qu'en dehors même de l'examen ultramicroscopique, nous pouvons nous documenter sur la nature intime de la phase solide des solutions colloïdales et élucider certains problèmes qui restent encore entiers malgré les recherches microscopiques actuelles. Au premier rang de ces problèmes, se trouve la structure des colloïdes organiques, qui se présentent le plus souvent sous la forme de colloïdes irrésolubles. Nous avons, en effet, toujours considéré jusqu'ici la phase solide comme composée de granules ou du moins de particules en suspension dans le liquide. Il semble bien certain que cette structure est celle de la majorité des colloïdes inorganiques et d'un certain nombre de colloïdes organiques. Mais l'ultramicroscope décèle presque toujours, dans ces derniers, des particules agitées d'un mouvement brownien intense. Est-il possible d'attribuer la même composition granulaire aux colloïdes organiques irrésolubles, dans lesquels on ne peut observer aucun mouvement brownien, même des particules étrangères qui se trouvent accidentellement dans le champ? Nous croyons que c'est forcer un peu trop l'analogie et que la structure de ces colloïdes doit être considérée comme plus compliquée. Nous aurons à revenir sur cette question, lorsque nous aurons pénétré plus avant dans la connaissance des propriétés des solutions colloïdales.

LE MÉLANGE DU SOLVANT ET DE LA PHASE SOLIDE

440. *Méthodes de préparation des solutions colloïdales. Précipitation.* — Le mélange de deux phases peut être effectué de différentes manières. La plus simple consiste en la formation de la phase

solide au sein du liquide par voie de précipitation. Deux cas peuvent être considérés. Ou le phénomène est purement physique et résulte de l'insolubilité du corps dans le nouveau solvant, comme cela se produit lorsque l'on mélange à l'eau une solution alcoolique de résine; ou l'action est, au contraire, d'ordre chimique et la phase solide résulte d'une réaction entre les corps en présence. Presque toutes les solutions, susceptibles de donner naissance à un précipité par leur mélange, sont capables de former une suspension colloïdale si la réaction est extrêmement sensible, c'est-à-dire si elle peut être obtenue avec des solutions extrêmement diluées. C'est ainsi que des corps très insolubles, tels que le ferrocyanure de fer, le sulfocyanure de cuivre, le sulfure d'arsenic, etc., peuvent être facilement obtenus à l'état colloïdal, parce qu'ils sont susceptibles de se former dans des liqueurs extrêmement étendues et que, dans ce cas, la petitesse des grains et la teneur du solvant en électrolytes réalisent des conditions suffisantes de stabilité. Wolf a indiqué un procédé qui permet d'obtenir sans difficulté une solution colloïdale de bleu de Prusse dans l'eau distillée; celle-ci peut se conserver sans altération pendant plusieurs années, comme je l'ai moi-même expérimenté.

Ainsi que nous l'avons vu, la densité et la viscosité du liquide ont une action sur la stabilité du colloïde. Aussi peut-on en agissant sur ces facteurs obtenir à l'état colloïdal des substances dont la suspension, en raison du volume des grains ou de leur densité, aurait été impossible sans ce subterfuge. C'est ainsi que Recour a obtenu dans un milieu glycéринé, du sulfate de baryum à l'état colloïdal.

La dialyse, le lavage (J. Duclaux) peuvent être également employés pour produire la suspension ou la stabiliser.

Pulvérisation électrique. — Bredig a, pour ainsi dire, rénové la question des colloïdes et principalement celle des suspensions métalliques, en employant la pulvérisation électrique d'un fil métallique à l'intérieur du solvant. Pour cela, il fait jaillir l'arc électrique à l'intérieur du liquide entre deux baguettes de métal; celui de la cathode est projeté en fines particules, qui se répandent dans le liquide et y restent en suspension. On peut rapprocher de cette méthode la préparation de certains colloïdes par l'action des rayons ultraviolets.

Pseudo-solution. — Enfin reste le mode de préparation, en apparence le plus simple et en réalité le plus compliqué : celui qui consiste à mettre en contact intime le liquide et le solide. On peut évidemment réaliser une suspension en agitant dans le liquide une phase solide à l'état d'extrême division et produire ainsi une solution

colloïdale par un procédé mécanique. Mais, lorsqu'il s'agit d'une masse cornée ou élastique ne pouvant être facilement pulvérisée, la question devient plus difficile et, comme il est impossible de faire intervenir la diffusion qui, comme nous l'avons vu, est extrêmement faible, on ne peut expliquer le mélange spontané des deux phases que par l'intervention d'une action moléculaire. Il nous a semblé que ce fait n'a pas été mis suffisamment en valeur par les auteurs, qui se sont occupés des colloïdes et spécialement des colloïdes organiques, et l'on paraît avoir méconnu le rôle primordial que jouent les phénomènes d'imbibition dans la formation de certaines solutions colloïdales, particulièrement intéressantes pour les biologistes.

LES PHÉNOMÈNES D'IMBIBITION

441. — « Quand on met un liquide en présence d'un solide, dit Émile Duclaux, quelque chose se produit sur la surface de contact qui n'est ni un phénomène chimique, puisqu'il n'y a aucun changement de nature et de propriétés, ni un phénomène physique, car l'action tient compte de la nature chimique des corps en présence. Quand le solide se laisse mouiller, il retient et immobilise à sa surface une couche liquide qui se trouve soustraite, par son adhésion supérieure, à son adhésion pour le reste du liquide. »

Cette adhésion de la phase solide au solvant donne lieu à des phénomènes capillaires, lorsque les interstices entre les surfaces solides sont au-dessus d'un certain ordre de grandeur; mais, lorsque le méat, par lequel pénètre le liquide, est de plus en plus étroit, on voit intervenir l'imbibition, qui ne présente du reste avec la capillarité aucune différence tranchée.

Les expériences d'Askenasy montrent bien la transition entre ces deux ordres de phénomènes. Cet auteur prend une pile de lamelles couvre-objets et en mesure soigneusement la hauteur; il ajoute alors de l'eau et constate que cette hauteur diminue lorsque le paquet est imbibé. Si on laisse l'eau s'évaporer, la hauteur diminue encore, mais reprend son second niveau, si l'on mouille de nouveau les couvre-objets. L'addition d'eau pure provoque donc, suivant les cas, tantôt une contraction, tantôt une dilatation. Voici quelques chiffres qui peuvent fixer les idées sur la grandeur du phénomène. Une pile de 20 lamelles sèches mesurait 3 660 μ : après imbibition sa hauteur était réduite à 3 517 μ et après dessiccation à 3 417 μ . L'addition d'eau la ramenait à 3 517 μ environ.

Dans l'imbibition proprement dite, il se produit donc une tendance

à l'écartement des particules ou micelles, alors qu'il y a, au contraire, rapprochement dans les phénomènes de capillarité. Si le corps imbibé est rigide, comme c'est souvent le cas lorsqu'il s'agit d'une substance minérale, son volume reste à peu près invariable; seuls, les vides préexistants semblent remplis. Mais si, au contraire, il est spongieux, l'eau en se frayant passage à travers les espaces intermicellaires, produit un accroissement notable de volume : le corps imbibé gonfle, comme c'est le cas pour la gélatine, le mucilage, l'albumine, le papier buvard, etc. Les forces d'adhésion qui sont mises en jeu dans l'imbibition, sont loin d'être négligeables; elles sont au contraire d'un ordre de grandeur inattendu. On sait, en effet, qu'un coin de bois sec introduit dans du granit, puis mouillé, produit en gonflant une force assez considérable pour faire éclater la pierre. Cette propriété était déjà mise à contribution par les anciens dans l'exploitation des mines et des carrières. Des pois secs plongés dans l'eau sont capables de soulever plusieurs centaines de kilogrammes et l'on sait que les anatomistes utilisent la pression ainsi exercée pour désarticuler les os du crâne. Tous les médecins se sont servis de l'imbibition pour la dilatation d'orifices rétrécis ou de trajets fistuleux, à l'aide de tiges de laminaire ou d'éponges comprimées. On pourrait multiplier les exemples, dont la banalité fait oublier la singularité du phénomène qui les cause.

Si l'imbibition s'accompagne d'une augmentation apparente de la phase solide du système, elle produit, au contraire, une diminution du volume total, c'est-à-dire de la somme du volume des deux phases. C'est dans cette diminution du volume qu'il faut chercher l'origine de la chaleur développée dans les phénomènes d'imbibition; car les hydratations chimiques qui peuvent se produire n'y contribuent que pour une faible part. Là encore, les chiffres décelent une intensité surprenante du phénomène. D'après Joule, en effet, il faut comprimer l'eau à 100 atmosphères environ pour l'échauffer seulement de 0°,4. Or, d'après Nægeli, l'amidon sec peut, en se gonflant d'eau, s'échauffer de 11°,6 ce qui correspondrait à la compression énorme de plus de 10 000 atmosphères.

442. Coefficient d'imbibition. — On nomme coefficient d'imbibition le rapport entre les poids du corps solide avant et après l'imbibition. Ce coefficient est très variable, suivant la nature des corps en présence; il est parfois très considérable. C'est ainsi, par exemple, qu'un fragment de vessie de porc desséchée peut, en vingt-quatre heures, absorber jusqu'à 9 fois son poids d'eau, c'est-à-dire présenter un coefficient d'imbibition de 10.

Doumer a déterminé avec soin le coefficient d'imbibition de certaines membranes, variable suivant la nature du liquide et est arrivé à des résultats intéressants. C'est ainsi qu'il a constaté que le parchemin végétal est imbibé plus facilement par l'eau pure que par diverses solutions, comme le montre le tableau suivant :

| | |
|--|------|
| Eau | 1,59 |
| Solution de carbonate de soude au 1/10 | 1,53 |
| — — — au 1/5 | 1,49 |
| — d'acide sulfurique au 1/10 | 1,56 |
| — de chlorure de sodium au 1/10 | 1,45 |
| Alcool à 85° | 1,03 |

Il en est tout autrement du parchemin animal qui absorbe, au contraire, les solutions acides plus facilement que l'eau.

| | |
|--|------|
| Eau | 2,61 |
| Solution de carbonate de soude au 1/10 | 2,19 |
| Solution d'acide sulfurique au 1/10 | 2,72 |
| — d'acide citrique au 1/10 | 6,60 |
| Alcool à 85° | 1,18 |

De même Hofmeister, puis Pascheles ont montré que la gélatine est gonflée moins facilement par l'eau pure que par des solutions moyennement concentrées de chlorures alcalins ou, mieux encore, de bromures ou de nitrates, tandis qu'au contraire les solutions de sulfates, de citrates, de tartrates sont moins absorbées que l'eau pure.

La théorie, malgré les travaux de Höber, est impuissante à donner l'explication de cette diversité dans les coefficients d'imbibition; du reste, elle ne rend compte des phénomènes d'imbibition en général que d'une manière fort imparfaite.

De toutes manières, l'imbibition tient de très près aux phénomènes osmotiques. En effet, lorsqu'un solide est plus facilement imbibé par un liquide pur, l'eau par exemple, que par une solution aqueuse, l'eau est plus rapidement absorbée que la substance saline dissoute et le liquide d'imbibition est moins concentré que la solution; par suite, le liquide qui reste après l'imbibition contient plus de sel que le liquide imbibant, ainsi que l'ont constaté Ludwig et Gunning. On a pu ainsi (E. Duclaux, Goppelsrøder) séparer des corps dont l'isolement par d'autres moyens avait été vainement tenté. De même, si l'on plonge une membrane saturée d'eau dans une solution saline pour laquelle le coefficient d'imbibition est moindre que pour l'eau, on constate une diminution de la quantité d'eau d'imbibition. L'effet aurait été inverse, si le liquide dans lequel est plongée la membrane saturée, avait présenté, au contraire, un coefficient plus élevé; une nouvelle quantité d'eau aurait été absorbée jusqu'à saturation com-

plète. D'une manière générale et toutes choses égales d'ailleurs, une élévation de température a pour résultat d'augmenter la rapidité de l'imbibition et de reculer la limite de la saturation.

Importance biologique des phénomènes d'imbibition. — Les phénomènes d'imbibition jouent un grand rôle en biologie. La tension de vapeur d'eau étant abaissée par l'adhésion moléculaire, la dessiccation des matières imbibées est moins rapide et permet la rétention de l'eau nécessaire à la vie. Si cette eau est néanmoins soustraite, la vie peut n'être que suspendue et, sous l'influence d'une nouvelle imbibition, on assiste aux curieux phénomènes de reviviscence, dont certains rotifères fournissent de frappants exemples dans le règne animal. Dans le règne végétal, la reviviscence par imbibition est encore plus fréquente et Bureau a donné la liste des plantes (mousses, hépatiques, fougères, etc.) qui peuvent se dessécher tout en restant vivantes et reprendre, lorsqu'on les humecte, les attributs de la vie.

443. *Structure réticulaire de certains colloïdes.* — Mais revenons aux colloïdes. La plupart des colloïdes organiques sont des corps susceptibles de présenter à l'état sec des phénomènes d'imbibition et de se gonfler avant de se transformer en pseudo-solutions. Il est donc permis de se demander maintenant si ces solutions colloïdales sont formées par une suspension de granules, comme dans le cas des colloïdes précédemment étudiés, ou si elles possèdent une structure réticulée et spongieuse, résultant d'une imbibition poussée à l'extrême.

Il est certain que bien des raisons plaident en faveur de cette dernière hypothèse, rarement envisagée. Si l'on examine, en effet, un colloïde naturel, le blanc d'œuf par exemple, on voit qu'il n'a qu'une faible tendance à s'étaler, comme le ferait un liquide de même viscosité; au contraire, il maintient relativement sa forme, comme s'il possédait une véritable structure, que l'ultramicroscope est toutefois impuissant à la déceler. Bütschli, en faisant sécher des colloïdes sur une lamie de verre, a cherché à pénétrer leur structure intime et à figurer les apparences obtenues. Il est hors de doute que l'on ne peut conclure du colloïde desséché à la constitution intime du colloïde complet; aussi les résultats obtenus par Bütschli ne peuvent-ils être considérés que comme une indication dans ce sens. Il en est de même de l'apparence filamenteuse ou réticulaire qui apparaît dans les solutions de mucine sous l'action des acides faibles. Nous retrouverons, à propos de la coagulation, des arguments en faveur de cette manière de voir.

Un travail récent de Bary, portant principalement sur des colloïdes organiques autres que des hydrosols, étudie également le mode de dissolution des matières colloïdales. D'après cet auteur, la dissolution du caoutchouc dans la benzine s'opère de la manière suivante :

La benzine pénètre par diffusion lente dans le caoutchouc en le gonflant; ce dernier, étant très élastique, peut augmenter considérablement de volume sans se désagréger; néanmoins sa limite d'élasticité se trouve atteinte pour une certaine augmentation de volume; à ce moment, si la benzine tend encore à pénétrer la masse solide, celle-ci se rompt en morceaux d'abord assez volumineux, puis de plus en plus petits, jusqu'à devenir invisibles à l'œil nu; on dit alors que le caoutchouc est dissous.

Si, au lieu de prendre de la benzine, nous avons employé du pétrole, nous aurions obtenu le gonflement du caoutchouc, mais sans la désagrégation; la solubilité du pétrole dans le caoutchouc est, en effet, plus faible que celle de la benzine et la résistance à l'allongement du caoutchouc est alors suffisante pour équilibrer les effets de la capillarité.

De pareilles observations peuvent être faites sur la dissolution du coton nitrique ou de la celloïdine dans le mélange alcool-éther. Il semble donc bien que les colloïdes organiques et même quelques colloïdes minéraux, tels que la silice, ne peuvent être assimilés d'une manière absolue aux suspensions; cette distinction a été établie d'une manière très nette par Arrhénius qui, dans la conférence précitée, sépare absolument les colloïdes-suspensions des colloïdes proprement dits.

Cette division ne peut être maintenue que s'il s'agit de la période de gonflement du colloïde; car, lorsque l'imbibition dépasse les limites de l'élasticité de la phase solide ou que cette élasticité se trouve diminuée, les granulations apparaissent et l'analogie avec les suspensions reparait. C'est ainsi que les solutions très diluées d'albumine sont parfois résolubles, à l'inverse des solutions concentrées.

444. *Processus de pénétration d'un liquide dans un solide insoluble.* — En somme, sous l'influence de l'attraction qui existe entre le solide et le liquide, il arrive un moment où les forces de cohésion sont équilibrées, puis débordées. Le solide se résout alors en petits agrégats distincts, distribués au sein du liquide. Si ces agrégats sont volumineux, on peut obtenir un liquide trouble présentant les caractères d'une suspension. Si les particules sont plus fines, le liquide peut être opalescent ou même clair et posséder néanmoins les diverses propriétés des pseudo-solutions colloïdales. Si ces

agrégats se résolvent à leur tour en leurs molécules constitutives, on est en présence d'une solution, qui peut même, si elle est diluée, être suivie d'une dislocation de la molécule en ses ions constitutifs.

On peut donc, avec Errera, dire que la pénétration mutuelle du solide et du liquide est de plus en plus complète et intime dans les termes successifs de la gradation suivante : capillarité, imbibition, suspension, pseudo-solution, solution concentrée, solution diluée, à laquelle vient s'ajouter éventuellement, comme dernier terme, l'ionisation dont nous avons déjà parlé. Cette gradation se présente sous la forme d'une courbe continue, présentant tous les états intermédiaires. Certains termes peuvent manquer et manquer en réalité dans la plupart des mélanges solides-liquides; mais cette manière d'élargir la question est de nature à rendre plus compréhensible l'état colloïdal, en montrant sa continuité parfaite avec deux ordres de phénomènes mieux connus : ceux de capillarité et ceux de solubilité.

L'ADSORPTION

445. *Imbibition et adsorption.* — Si l'on analyse les phénomènes d'imbibition et que l'on recherche la cause efficiente de cette attraction des tissus pour l'eau, on est amené à l'étude de la capillarité et plus généralement encore des phénomènes d'adhésion moléculaire. Ces derniers ont pris depuis quelque temps une importance toute particulière et certains cas particuliers, d'une application directe à l'étude des colloïdes, ont été décrits sous le nom de phénomènes d'adsorption. La forme un peu aride, qui a été le plus souvent donnée à ces recherches, fait que, malgré le grand intérêt qui s'y attache, cette notion ne s'est pas répandue, au moins en France, aussi généralement qu'elle le mérite.

Il est certain qu'appliquée directement aux solutions colloïdales, l'idée d'adsorption semble un peu abstraite. Mais si on l'étudie dans les suspensions, ainsi que cela semble être légitimé par la continuité des états de suspension ordinaire et de suspension colloïdale, le phénomène devient beaucoup plus objectif et l'étude en est beaucoup plus facile. C'est ce qui fait l'intérêt du remarquable travail de Gengou sur les applications biologiques de l'adhésion moléculaire.

446. *Recherches de Gengou.* — Pour ses expériences, Gengou se sert du sulfate de baryte, dont l'insolubilité et la densité rendent commode d'en étudier la sédimentation lorsqu'il a été mis en suspension dans l'eau. Il est évident que la tendance du précipité à gagner

le fond du vase est d'autant moins marquée que le diamètre des particules est plus petit et que l'adhésion entre la phase liquide et la phase solide est plus grande.

La première condition n'a pas besoin d'explication. On sait, en effet, que, par suite du frottement qui s'exerce sur sa surface libre, une sphère en suspension dans un fluide a d'autant moins de tendance à se soumettre aux lois de la pesanteur que son diamètre est plus petit, c'est-à-dire que sa surface est plus grande par rapport à son volume. C'est la loi de Stokes, que nous étudierons plus longuement à propos du mouvement brownien.

Quant à l'adhésion des phases entre elles, elle peut se ramener à la notion de l'adhésion moléculaire. Les molécules d'eau adhèrent entre elles; ce qui correspond à l'état liquide; d'autre part, les molécules de sulfate de baryte présentent également entre elles des phénomènes très marqués d'adhésivité. C'est pourquoi, lorsque dans une suspension, elles viennent au contact l'une de l'autre, elles tendent à s'accoler et la phase solide tend constamment à se séparer de la phase liquide; cette séparation correspond à un phénomène que, suivant les particularités de son aspect, on désigne sous le nom de sédimentation, floculation, coagulation, mais dont l'essence est toujours la même.

On voit de suite que la stabilité de la suspension doit être augmentée par les facteurs suivants : 1° raréfaction de la phase solide; 2° augmentation de la viscosité ou de la densité de la phase liquide; 3° diminution du diamètre des particules solides; 4° modification des phénomènes d'adhésion moléculaire. Nous passerons rapidement sur les deux premières conditions, que Gengou a vérifiées expérimentalement. Il a vu, en effet, que la sédimentation est beaucoup plus lente dans les suspensions pauvres en sulfate de baryte que dans les suspensions riches. Ce fait est facilement explicable : les chances de rencontre entre particules solides sont en effet d'autant plus faibles que ces particules sont plus clairsemées; les forces d'adhésion entre elles ont donc moins souvent l'occasion de s'exercer.

D'autre part, Gengou a vu que, dans la glycérine ou les solutions concentrées de saccharose, la sédimentation du sulfate de baryte est très lente, mais que ce retard est uniquement dû à l'augmentation de densité et de viscosité : car le sulfate de baryte, repris et lavé après la sédimentation, se comporte comme du sulfate de baryte neuf. à l'inverse de ce qui se passe dans les cas suivants.

Phénomènes d'adsorption. — Substances solubles. — Les modifications du diamètre particulaire et des forces d'adhésion moléculaire sont solidaires l'une de l'autre, et varient si l'on introduit

dans le système d'autres corps, susceptibles de se dissoudre dans la phase liquide d'une manière complète ou sous la forme colloïdale.

Dans le cas de solution vraie, les corps se comportent de deux manières différentes, suivant qu'il s'agit d'électrolytes ou de non-électrolytes. Ces derniers corps n'agissent, en effet, qu'à doses massives par leur action sur la densité, la viscosité ou la tension superficielle. Les électrolytes, au contraire, exercent le plus souvent une action à des doses faibles et leurs effets sont fonction de leur composition chimique et de leur degré d'ionisation.

Le plus grand nombre agit dans le sens d'une augmentation des forces d'adhésion entre les particules du solide en suspension et favorise la floculation. Nous y reviendrons plus loin, à propos des phénomènes de coagulation.

Quelques-uns sont indifférents; beaucoup plus rarement, l'addition d'un électrolyte agit, au contraire, dans le sens de la stabilisation.

Cas des citrates. — Les citrates alcalins appartiennent à cette dernière catégorie et leur action a été spécialement étudiée par Gengou, qui a établi les faits suivants :

L'addition d'un citrate alcalin à une suspension de sulfate de baryte en modifie l'aspect. Les grains de sulfate sont divisés en particules très fines et la suspension devient ainsi plus homogène et plus stable. Cette dissémination — suivant le vocable employé par Gengou pour caractériser ce phénomène — est consécutive à l'adsorption du citrate par le sulfate de baryte; en effet le précipité, séparé par centrifugation et lavé, a conservé le pouvoir de donner naissance à une suspension stable. Il s'est formé, suivant Gengou, entre le sulfate et le citrate un complexe d'adsorption qui peut être détruit par la chaleur ou un lavage très prolongé.

Si l'on analyse les expériences de cet auteur, on est porté à admettre que ce n'est pas le citrate entier, qui est adsorbé par la phase solide, mais bien l'ion trivalent négatif. En effet, l'action d'un champ électrique sur une suspension de sulfate de baryte dans une solution de citrate a pour effet le déplacement du précipité vers le pôle positif. Il possède donc une charge négative.

D'autre part, l'intensité du pouvoir disséminant du citrate suit une courbe dont le maximum ne correspond pas aux doses les plus fortes, mais bien aux doses moyennes. Si, au lieu d'employer le citrate de soude, on se sert de l'acide citrique, on constate que ce corps possède les mêmes propriétés disséminantes, mais que le maximum est obtenu pour des doses beaucoup plus faibles. En rapprochant ce fait des recherches de Freundlich sur l'action de l'acide picrique et de quelques bases organiques, on peut en trouver une explication dans

une influence opposée de l'anion et du cation. Le premier, représenté par l'ion citrique, favorise la dissémination à laquelle l'auteur allemand donne le nom de dispersion; le cation, au contraire, est un agent de floculation et, à ce point de vue, l'ion H^+ agit beaucoup plus fortement que l'ion Na^+ ; c'est pour cela que le sommet de la courbe correspond à des concentrations plus faibles en acide citrique qu'en citrate de soude.

Les recherches de Gengou lui ont montré que ce pouvoir de dissémination des citrates alcalins peut s'exercer sur beaucoup de corps insolubles autres que le sulfate de baryte, et spécialement sur l'alumine, l'argile, le mastic, le fluorure de calcium, etc. Pour l'alumine, ce pouvoir dispersif est tel, que l'on obtient une solution limpide, mais de nature probablement colloïdale. Quelques exceptions ont été néanmoins rencontrées; l'iodure d'amidon, par exemple, est floculé, au lieu d'être disséminé par l'addition de citrate.

Cette action stabilisatrice du citrate est très intéressante par ses applications biologiques. On sait, en effet, que les citrates s'opposent à la coagulation du sang, à celle du lait, et il est permis de supposer que leur présence normale dans le lait a pour but la stabilisation de ce liquide colloïdal.

447. *Complexes colloïdaux.* — Mais les expériences les plus développées et les plus intéressantes de Gengou ont trait à l'action des colloïdes sur la stabilité de la suspension du sulfate de baryte.

Ici, la proportion des substances floculantes ou disséminantes est inverse de celle que nous avons signalée dans les électrolytes. L'empois d'amidon, la mucine, seuls parmi les corps expérimentés, ont révélé une action agglutinante des particules solides. Au contraire, toutes les autres substances, parmi lesquelles les gommes, les dextrines, les gélatines, la gélose, les albumines ou globulines du sérum, ont manifesté des propriétés dispersives, plus marquées encore que celles des citrates. Les doses efficaces sont très faibles et ne sauraient influencer les conditions physiques du milieu (tension superficielle, densité, viscosité). Du reste la formation d'un complexe d'adsorption entre le sulfate et le colloïde est facile à mettre en évidence. Le précipité centrifugé conserve, en effet, ses propriétés de stabilité, s'il est agité à nouveau dans de l'eau distillée; inversement, si la solution colloïdale est faible, le liquide après centrifugation est dépouillé de son pouvoir disséminant. La phase insoluble a entraîné le colloïde, après l'avoir adsorbé, et le complexe formé résiste beaucoup mieux aux lavages et à la chaleur que le complexe citraté que nous avons étudié plus haut.

Gengou a également mis en lumière le fait paradoxal suivant, qui semble de nature à montrer que les phénomènes de dispersion sont sous la dépendance, plutôt de l'état physique du colloïde que de sa nature chimique. En effet la gélose en solution à 0,5 p. 1 000 dissémine le sulfate au-dessus de 37° et l'agglutine au-dessous de 20°. Inversement, le sérum sanguin disperse fortement le précipité; après chauffage au contraire, il le floccule. On peut s'assurer que le changement dans l'action est dû à une modification de l'état physique. En effet, une dilution de sérum dans l'eau distillée ne se trouble pas par le chauffage et conserve son pouvoir dispersif; au contraire, la même dilution dans la solution physiologique se trouble par la chaleur et acquiert en même temps des propriétés agglutinatives. La floculation semble donc fonction de la présence de grosses particules et la dispersion de la présence de petites. La comparaison de ce fait avec l'action de la gélose et avec d'autres expériences de Gengou, qu'il serait trop long à rapporter ici, permet de considérer ce rapport comme établi.

Cette action protectrice des colloïdes contre la floculation des précipités rend compte d'un certain nombre de faits demeurés inexplicés jusque-là.

En premier lieu, elle permet de comprendre par quel mécanisme une petite quantité d'un colloïde organique, tel que la gomme ou l'albumine, communique une stabilité appréciable à une émulsion de matière grasse, ainsi que l'a montré Quincke.

De même, on sait depuis longtemps qu'un certain nombre de réactions, devant aboutir à la formation d'un précipité insoluble, sont considérablement retardées ou même complètement empêchées par la présence d'un colloïde organique dans le liquide. Lobry de Bruyn a étudié le fait pour un grand nombre de corps (chlorure d'argent, chromate d'argent, iodure de plomb, ferrocyanure de cuivre, de zinc, sulfures de métaux lourds, etc.). Ce retard, dans ces conditions, n'est pas dû à une absence de réaction entre les sels dissous. Comme l'ont montré Cohen, Rothland, Spring, la vitesse des réactions chimiques est aussi grande dans les gelées que dans l'eau pure. Mais, par suite de l'adsorption du colloïde par les particules solides dès leur formation, le précipité a les plus grandes difficultés à apparaître et à se réunir. Lottermoser, Gutbier, Heinrich, Garbowski, Paal et Amberger, Paal et Voss, Luppó Cramer, ont même utilisé cette action pour la préparation de certaines solutions colloïdales inorganiques.

Le mélange des colloïdes organiques, ou du moins de la plupart d'entre eux, peut également servir à la stabilisation d'un colloïde

inorganique. Ainsi que nous le verrons plus loin, les sols sont en général très instables et flocculent très facilement; l'addition d'un colloïde organique a pour résultat d'augmenter considérablement leur stabilité; car chaque particule du sol est bientôt revêtue par adsorption d'une couche de colloïde organique qui les isole les unes des autres et s'oppose à leur adhésion lorsque le mouvement brownien les fait entrer en collision.

448. *Lois de l'adsorption.* — Si nous nous sommes longuement étendu sur le travail de Gengou et le rôle de l'adhésion moléculaire dans la stabilité des suspensions, c'est que les résultats de ses expériences nous semblent, mieux que tous autres, de nature à illustrer l'étude de l'adsorption, qui apparaît comme des plus difficiles, lorsqu'on la considère principalement dans le domaine de l'abstraction.

En effet, la possibilité de séparer par centrifugation les complexes formés entre la phase solide de la suspension et la substance adsorbée rend plus facile à constater la formation de ce complexe.

Freundlich a fait de l'adsorption une étude théorique très complète, à laquelle nous sommes obligés de renvoyer le lecteur. Son traité de chimie capillaire comprend un exposé si étendu des différentes formes d'adsorption qu'il est impossible d'en donner ici un résumé succinct.

Rôle de la concentration. — L'auteur est d'accord avec Van Bemmelen, Arrhénius, sur la loi qui peut servir à exprimer les variations de l'adsorption en fonction de la concentration du corps adsorbé. C'est une loi exponentielle, suivant laquelle le corps adsorbé se fixe d'abord d'une manière très intense sur le corps absorbant; puis l'adsorption devient de moins en moins marquée pour des concentrations progressivement plus fortes, jusqu'au moment où le corps absorbant est pour ainsi dire saturé, c'est-à-dire où sa capacité d'adsorption devient nulle.

Suivant Arrhénius, cette loi peut se traduire par la formule suivante :

$$a = K c^n$$

dans laquelle a représente la quantité de corps adsorbé, c la concentration du même corps dans le milieu ambiant, K et n des constantes, la constante n étant toujours inférieure à l'unité.

Cette formule ne tient pas compte de la limite maxima, qui est atteinte lorsque le corps est saturé; elle indiquerait, en effet, que a augmente continuellement en fonction de la concentration c . Aussi faut-il lui préférer la formule suivante de G.-C. Schmidt qui

introduit la valeur S , représentant la quantité adsorbée au moment de la saturation :

$$\log \frac{S}{S-a} - Aa = \frac{c}{K}$$

K et A sont des constantes. Cette formule présente la particularité suivante signalée par Arrhénius : le produit SA est à peu près constant et ne diffère pas sensiblement de 0,434, qui n'est autre que le logarithme de $\frac{1}{10}$.

Rôle de la température. — La chaleur influe sur les phénomènes d'adsorption en faisant croître la constante n de la formule $a = K c^n$ jusqu'à la limite 1 et en faisant décroître la constante K suivant une formule exponentielle que l'on peut écrire ainsi :

$$\log K^t = \log K^0 - 0,009608 t.$$

449. *Théorie de l'adsorption. Théorie chimique.* — Quel est le mécanisme intime de l'adsorption et à quel ordre de phénomènes physiques ou chimiques peut-on le rattacher? Cette question encore controversée a donné naissance à un grand nombre de théories, dont nous allons étudier les principales.

En premier lieu, il faut placer la théorie chimique.

D'après van Bemmelen, Vaubel, Arrhénius, Robertson, Reychler, les phénomènes d'adsorption ne sont autres que des combinaisons chimiques, d'une nature un peu particulière, qui aboutissent à un coefficient de partage entre la surface du corps adsorbant et le milieu ambiant. L'équilibre d'adsorption serait donc l'analogue d'un véritable équilibre chimique (Freundlich). Mais les lois qui régissent la formation des complexes d'adsorption semblent être moins rigides que celles qui président aux réactions chimiques. Entre autres, la loi des proportions définies, simples ou multiples, ne leur semble pas applicable, ce qui constitue une différence fondamentale.

En outre, la marche des phénomènes n'est pas conditionnée uniquement par la nature chimique des corps en présence; leur état physique joue un rôle au moins aussi important, comme nous l'avons vu à propos de la gélose et des sérums sanguins. La température n'agit pas sur l'adsorption de la même manière que sur les réactions chimiques ordinaires. Enfin la durée de l'adsorption a une influence considérable sur la stabilité du complexe formé. Pour l'étude détaillée de ces questions, nous ne pouvons que renvoyer à l'œuvre si complète de van Bemmelen et aux travaux de son école.

450. *Théories physiques.* — D'autre part, le rôle important de l'état physique des corps en présence a suscité des théories, tendant à expliquer les phénomènes d'adsorption en dehors de toute action chimique. Nous assistons là à une de ces batailles sur les frontières de la chimie et de la physique, qui ne sont en dernière analyse que des querelles de mots plutôt que de choses.

Certains auteurs (Quincke, Freundlich) attribuent le rôle principal à la tension superficielle. Il n'est pas douteux que certains faits bien établis, tels que la concentration des solutions à la surface de contact entre deux ou plusieurs phases, sont de nature à donner une grande vraisemblance à cette théorie.

Mais la notion de tension superficielle n'est pas une notion simple et il est difficile de la séparer des phénomènes électro-capillaires dont elle semble exprimer une des manifestations.

Aussi, depuis qu'Helmholtz et Lippmann ont montré que la tension superficielle atteint son maximum, lorsque la différence de potentiel entre les surfaces est nulle, on est fondé à rapprocher les phénomènes d'adsorption des phénomènes électriques, comme l'ont fait Bredig, Perrin, Billitzer, Lottermoser, etc.

Une étude préalable du rôle du potentiel électrique dans les suspensions, colloïdales ou non, nous permettra ensuite de pousser plus loin l'étude théorique de l'adsorption et de son rôle dans la dispersion (dissémination) ou l'agglutination (floculation, coagulation) des deux phases.

CHAPITRE XXX

L'ÉTAT COLLOÏDAL (*Suite*). ÉLECTRISATION DE CONTACT PHÉNOMÈNES DE COAGULATION

L'ÉLECTRISATION DE CONTACT

451. *Transport électrique.* — Nous avons vu que la conductibilité électrique d'un colloïde, considéré comme un liquide homogène, est extrêmement faible et semble due principalement à l'ionisation du liquide intermicellaire.

Néanmoins, bien que le colloïde lui-même, ainsi que le liquide extrait par filtration sur collodion, soient électriquement neutres, certains phénomènes ne peuvent s'expliquer que par l'existence d'une charge électrique des granules.

Au premier rang de ces phénomènes, se trouve le transport électrique, signalé pour la première fois par Picton et Linder, puis par Coehn et bien étudié, plus récemment, par Cotton et Mouton.

La réalité de ce transport peut être mise en évidence par plusieurs procédés.

Le plus simple consiste à placer la solution colloïdale dans un tube en U, dont les deux extrémités sont mises en rapport avec des électrodes de platine. Lorsque l'on fait passer un courant, on voit apparaître autour de l'un des électrodes une zone claire qui augmente peu à peu, pendant que le colloïde se concentre visiblement au voisinage de l'autre électrode.

Ce transport électrique est une des propriétés les plus caractéristiques des colloïdes. Meisser et Friedemann ont même étendu ce phénomène aux suspensions microbiennes en montrant que, dans une culture de bactéries, les microorganismes sont transportés en masse vers l'anode.

Cotton et Mouton ont appliqué à cette étude les méthodes ultramicroscopiques et ont pu, à l'aide d'un dispositif fort simple, constater directement la direction imprimée aux granules par l'action d'un courant. Néanmoins, certaines précautions doivent être prises dans cette détermination. Il est nécessaire, en effet, d'opérer sur une épaisseur suffisante de liquide. Dans ces conditions, on constate que le mouvement est uniforme, comme sens et comme rapidité, dans toutes les tranches de la préparation situées à une certaine distance de la lame et de la lamelle.

Influence des parois. — Mais il n'en est plus de même au voisinage des parois, où l'on constate la présence d'une couche, dont l'épaisseur varie suivant la nature de la lame ou de la lamelle (verre, quartz, mica, gypse), couche dans laquelle le sens du déplacement des granules est inverse de celui que l'on observe au centre de la préparation. On comprend dès lors que, sur des préparations insuffisamment épaisses, on puisse complètement méconnaître le sens du déplacement.

Vitesse de transport. — On peut, à l'ultramicroscope, observer que les granules prennent, dès le passage du courant, leur vitesse de régime et que cette vitesse est la même pour tous les granules, quel que soit leur diamètre. La rapidité du déplacement peut être facilement évaluée en mesurant le temps nécessaire à un granule pour traverser le champ du microscope. On constate ainsi que la vitesse est proportionnelle au voltage de la source dont on dispose et inversement proportionnelle à la distance entre les deux électrodes. La mobilité des granules, c'est-à-dire la vitesse par seconde qu'elles prendraient pour une chute de potentiel de 1 volt par centimètre, oscille entre 3 et $4\frac{1}{2}$. Ce chiffre est voisin de celui qu'a trouvé Quincke pour le transport électrique des poussières microscopiques, rapprochement intéressant et qui constitue un nouveau point de rapprochement entre les colloïdes et les suspensions.

452. **Courants alternatifs.** — Si, au lieu d'un courant continu, on fait passer dans les électrodes un courant alternatif, on voit les points brillants du colloïde se transformer en courtes lignes droites, plus brillantes à leurs deux extrémités. Cotton et Mouton, qui ont signalé ce phénomène en employant l'argent colloïdal, ont constaté que cette apparence est due à la vibration des granules dans le liquide, vibration dont la période est identique à celle du courant alternatif employé, et peut varier de la fréquence relativement faible des secteurs (42 périodes par seconde) à celle beaucoup plus élevée de l'arc chantant (1 280 périodes par seconde). A l'aide d'un dispositif spécial, les mêmes auteurs ont transformé ce mouvement rectiligne en mouvement elliptique en se servant d'un courant triphasé.

453. *Osmose électrique.* — L'extrême sensibilité des granules à l'action du champ électrique enlève toute valeur à une objection qui vient d'elle-même à l'esprit. On sait, en effet, que, sous l'influence d'un courant, l'eau se porte en masse vers la cathode et l'on pourrait se demander si les particules en suspension ne sont pas simplement entraînées d'une manière mécanique par le liquide.

L'observation directe des phénomènes d'osmose électrique et l'application, qui en a été faite par Jean Perrin aux substances colloïdales, montrent au contraire que les granules et le liquide dans lequel ils se trouvent en suspension sont absolument indépendants l'un de l'autre et peuvent se mouvoir en sens inverse, comme les couches voisines des parois; nous avons signalé plus haut ce cas particulier du phénomène.

Les rapports entre l'osmose électrique, l'électrisation de contact et le sujet qui nous occupe, à savoir la constitution physique des colloïdes et par cela même des liquides diastatiques, présentent un tel intérêt, que nous sommes obligé de reprendre la question dès le principe.

Théorie de Wiedemann. — Signalée par Reuss, Porret, Becquerel, Armstrong, Daniell, l'osmose électrique a été, pour la première fois, étudiée quantitativement par Wiedemann. On peut résumer ainsi, avec Jean Perrin, les résultats acquis par les travaux de Wiedemann et ceux de ses prédécesseurs.

Si l'on partage une solution aqueuse en deux régions par un diaphragme poreux, et si on crée une différence de potentiel entre ces deux régions, le liquide se met aussitôt à filtrer au travers du diaphragme.

Quand une liqueur donnée, de température fixée, filtre par osmose électrique au travers d'un diaphragme donné, le débit reste constant, tant que le champ électrique reste constant; si le champ varie, le débit varie dans le même rapport.

Pour un champ donné, le débit est indépendant de l'épaisseur du diaphragme et proportionnel à la section droite.

Tel est le sens des lois de Wiedemann, lois qui se sont trouvées exactes, bien que la théorie qu'en donnait l'auteur, n'ait pas été vérifiée.

D'après Wiedemann, en effet, l'osmose résulterait d'une véritable traction, exercée sur chaque élément de volume traversé par le courant. Dans ce cas, d'après la loi de Poiseuille applicable à l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires assimilables, en dernière analyse, un diaphragme poreux, le débit serait proportionnel à la quatrième puissance du diamètre du tube.

Théorie de Quincke. — Or, Quincke, qui reprit, dix ans plus tard, les recherches de Wiedemann, démontra que l'on peut produire l'osmose en un tube capillaire unique et, en calculant la surpression nécessaire pour faire équilibre aux forces osmotiques électriques, il constata que le débit par osmose électrique est proportionnel au carré (et non à la quatrième puissance) du diamètre. La théorie de Wiedemann était donc fautive.

Quincke lui substitua l'hypothèse ingénieuse et féconde de la couche double, par laquelle l'osmose électrique se confond avec l'électrisation de contact. Cette hypothèse, développée ensuite par Helmholtz, qui en a donné une théorie mathématique, peut se résumer ainsi :

Le contact entre deux corps développe des charges électriques qui forment sur les deux parois deux couches de signes contraires, adhérentes à ces parois, et qui subsistent en équilibre, malgré l'attraction qui les sollicite l'une vers l'autre (J. Perrin).

Lorsque l'un des deux corps en contact est liquide et l'autre solide, on peut considérer que la couche électrique située du côté de la paroi solide est immobilisée par son adhérence à cette paroi. Du côté liquide, au contraire, une partie au moins des particules matérielles qui forment la couche participe à la fluidité du milieu et est susceptible de se déplacer par glissement sous l'influence d'une force tangentielle, aussi minime soit-elle.

La création d'un champ électrique, parallèle à la paroi, peut représenter cette force et produire le déplacement des charges électriques, ainsi que de leur support matériel; ce déplacement agit par frottement sur les particules voisines et peut provoquer un déplacement du liquide dans le même sens assez grand pour être accessible à l'observation.

454. *Force électromotrice de filtration.* — La théorie de Quincke peut être indirectement vérifiée. On comprend, en effet, que le glissement de la couche électrique liquide soit déterminé par une autre force que le champ électrique, la pression, par exemple. Dans ce cas, le phénomène est inverse et c'est la masse du liquide, se déplaçant sous l'influence de la pression, qui entraîne dans son mouvement les couches électrisées. Il doit donc se développer une force électromotrice de filtration, proportionnelle à la pression. Le fait fut vérifié expérimentalement par Quincke, qui constata que l'eau, traversant une couche de sable sous la pression d'une atmosphère, peut développer une force électro-motrice de 6 volts.

455. *La double couche électrique et la micelle colloïdale.* — La théorie de la double couche, qui avait permis de prévoir le phénomène, semble donc bien correspondre à la réalité des faits.

Cette présence d'une couche électrique double, au contact d'un liquide et d'un solide ou de deux liquides non miscibles, donne une explication simple de la charge des granules colloïdaux. Chaque granule présente à sa surface une couche électrique adhérente, dont les phénomènes d'adsorption nous indiquent l'origine ionique. Au voisinage immédiat de cette couche, s'en trouve une seconde de signe contraire, faisant partie intégrante du liquide intergranulaire et participant dans une certaine mesure à sa mobilité.

Sous l'influence d'un champ électrique, une partie de la couche externe se détache et s'oriente vers l'électrode de signe contraire, entraînant avec elle le liquide. En même temps, la couche adhérente interne ne se trouve plus neutralisée complètement par la couche externe devenue insuffisante et le granule se dirige du côté opposé.

C'est à ce système, composé du granule matériel et de deux charges électriques se neutralisant mutuellement, que l'on réserve le nom de micelle, par opposition au terme de granule, qui s'applique à l'élément matériel seul.

Cette importance du rôle de l'électricité développée à la surface de contact entre le liquide du colloïde et les particules en suspension, fait prévoir tout le bénéfice que la biologie peut retirer des études portant sur l'électrification de contact.

456. *Expériences de Jean Perrin.* — Cette notion nouvelle, due à Jean Perrin, marque un progrès considérable dans l'étude du dynamisme des liquides colloïdaux.

Se rendant compte, en effet, des difficultés que l'on rencontrerait dans l'étude directe des charges granulaires, cet auteur a pu établir, dans un mémoire fondamental, les conditions déterminantes de l'électrification de contact. Il s'est servi pour cela d'un appareil très simple dont nous allons indiquer sommairement la construction.

L'appareil, construit en verre, se compose d'un tube en U dont une des branches est démontable en trois parties, unies entre elles par de bons rodages. La pièce inférieure, fixe, se continue avec la branche opposée du tube et porte un robinet à son extrémité inférieure. La pièce moyenne représente le diaphragme et est formée d'un cylindre de verre dans lequel on introduit la substance à expérimenter. Cette substance, que l'on maintient, s'il y a lieu, à l'aide d'un tampon de coton de verre, peut être pulvérulente, gélatineuse ou

fibreuse. Au dessus et au dessous de ce diaphragme sont placées les deux électrodes. La pièce supérieure, munie d'un robinet, se prolonge en un tube capillaire gradué, presque horizontal, terminé par une ampoule ouverte à l'air.

Si l'on fait passer un courant entre les deux électrodes, le liquide se déplaçant à travers le diaphragme poreux, produit une ascension ou un abaissement dans le tube capillaire, suivant que l'osmose se produit dans le sens du courant ou en sens inverse. Les divisions du tube permettent de mesurer la rapidité du mouvement.

Avec un diaphragme de $1 \text{ cm}^2,5$ de section droite et de 10 à 12 cm. d'épaisseur et un tube capillaire gradué en centièmes de centimètre cube, le débit par osmose, sous la tension de 10 volts, ne dépasse pas 20 divisions par minute, à la température ordinaire. Il y a, en effet, à tenir grand compte dans ces expériences des variations de viscosité de l'eau suivant la température, variations sur l'importance desquelles nous aurons à revenir.

L'étude de ces phénomènes d'osmose a conduit Jean Perrin à la détermination d'un certain nombre de lois générales très simples, que l'on peut résumer de la manière suivante :

1° Les liquides ionisants (à grand pouvoir inducteur spécifique), comme l'eau, l'alcool éthylique, l'acétone, la nitrobenzine, etc., sont les seuls qui s'électrisent fortement par contact. Au contraire, l'osmose électrique ne peut être mise en évidence pour les liquides qui, bien qu'ionisants, comme la glycérine, présentent une viscosité considérable.

2° Pour déterminer le sens de l'osmose électrique, il suffit de quantités extrêmement faibles d'acide ou d'alcali, en sorte que la sensibilité de cette réaction physique atteint ou dépasse celle du tournesol.

3° En l'absence de radicaux polyvalents, toute substance non métallique est positive en liqueur acide, négative en liqueur basique; ou, si l'on désire une approximation plus grande, le potentiel électrique d'une paroi quelconque, en contact avec une solution aqueuse, est toujours élevé par l'addition, dans cette solution, d'un acide monovalent; il est toujours abaissé par l'addition d'une base monovalente. Dans le premier cas, cette élévation est due à la concentration en ions H^+ et dans le second la chute est liée à la concentration en ions OH^- , les autres ions monovalents n'ayant qu'une faible influence.

4° Étant donné un liquide qui communique à une paroi une électrisation d'un certain signe, l'addition à cette liqueur d'un ion polyvalent du signe opposé diminue beaucoup l'électrisation de la paroi

et, parfois même, en renverse le signe. Dans cette action, l'influence des ions bivalents est en général très inférieure à l'influence des ions trivalents, elle-même inférieure à celle des ions tétravalents. Pour les ions monovalents, cet abaissement de charge ne se manifeste que pour de grandes concentrations.

457. *Origine de la charge des micelles colloïdales.* — La brève indication de ces lois générales suffit à montrer leur importance au point de vue de l'origine de la charge électrique des granules colloïdaux. On doit, en effet, considérer que les phénomènes sont les mêmes, qu'il s'agisse de grandes parois ou de surfaces extrêmement petites, comme celles qui séparent les granules colloïdaux du liquide dans lequel ils sont en suspension. Les lois de Jean Perrin seront donc applicables à la charge électrique des micelles, qui ne serait qu'une manifestation du phénomène de l'électrisation de contact.

Des règles indiquées plus haut, il résulte que, dans de l'eau parfaitement pure, des granules, complètement insolubles et inattaquables par l'eau, dont la surface serait débarrassée d'une manière complète de toute impureté, ne posséderaient aucune charge électrique et que l'apparition de celle-ci, ainsi que son signe, seraient uniquement dus aux modifications du milieu aqueux. Mais ces cas théoriques ne se rencontrent guère et, dans la pratique, il n'en est pas ainsi, ainsi que l'ont montré principalement les travaux de J. Duclaux, V. Henri et Mayer, etc.

Que le phénomène soit dû à la nature chimique du granule, aux impuretés qui peuvent persister à sa surface par suite du mode de préparation du colloïde, à l'action de l'eau ou de ses impuretés sur les couches les plus superficielles du granule, il est certain que la plupart des colloïdes présentent le phénomène de transport électrique en milieu neutre; le sens de ce transport permet de distinguer deux groupes de colloïdes : les colloïdes négatifs et les colloïdes positifs.

Voici, d'après Victor Henri et A. Mayer, une liste de colloïdes positifs et de colloïdes négatifs.

Colloïdes positifs.

Hydrate ferrique.
— de cadmium.
— d'aluminium.
— de chrome.
— de cérium.
— de thorium.

Hydroxyde de zircon.
Acide titanique colloïdal.
Oxyhémoglobine.
Violet de méthyle.
Bleu de méthyle.
Rouge de Magdala.

Colloïdes négatifs.

| | | |
|------------------|---------------------------|----------------------|
| Or. | Acide stannique. | Indigo. |
| Argent. | — molybdique. | Vert de méthylanine. |
| Platine. | — tungstique. | Fuchsine. |
| Palladium. | — vanadique. | Auréosine. |
| Iridium. | Sulfures colloïdaux. | Gélatine. |
| Cadmium. | Chlorures — | Albumine. |
| Selenium. | Iodures — | Amidon. |
| Tellure. | Bromures — | Dextrine. |
| Soufre. | Ferrocyanures Cu, Zn, Fe. | Glycogène. |
| Acide silicique. | Bleu d'aniline. | Gomme. |

438. *Rôle stabilisateur de la charge granulaire.* — Tous les granules d'un colloïde étant porteurs d'une charge électrique de même signe, on se rend facilement compte du rôle que joue cette dernière dans la stabilisation de l'état colloïdal. Il résulte, en effet, de cette électrisation de la surface des granules que les micelles colloïdales exercent les unes sur les autres une véritable répulsion électrostatique; celle-ci s'oppose à l'agglutination des micelles entre elles, lorsqu'elles viennent au voisinage les unes des autres par suite du mouvement brownien, et constitue une force antagoniste des forces de cohésion, qui auraient pour résultat l'adhésion des micelles entre elles et leur floculation.

L'existence d'une charge électrique des micelles colloïdales est donc une condition nécessaire de la stabilité d'un hydrosol. Il en résulte que la diminution ou la disparition de cette charge est forcément suivie d'un trouble dans la stabilité de la fausse solution. Ce fut Hardy qui, le premier, concrétisa ce concept en montrant son importance dans l'explication des phénomènes de coagulation.

Opérant sur de l'albumine, cet observateur montra que ce colloïde, obtenu en milieu faiblement acide, est positif; l'addition d'une quantité d'alcali suffisante pour neutraliser la liqueur, le coagule; un excès le remet en suspension, et le colloïde, ainsi obtenu en milieu faiblement alcalin, est négatif.

Après l'observation de faits analogues sur des hydrates d'oxyde de fer, de silice, de mastic, Hardy conclut qu'au moment de la coagulation, la charge est nulle et émit l'hypothèse que cette annulation de l'électrisation constitue le phénomène fondamental de la coagulation.

Jean Perrin reprit la question et, guidé par le résultat de ses recherches sur l'osmose électrique, il put établir un véritable parallélisme entre les règles de l'électrisation des grandes parois et les règles de la coagulation. Nous ne pouvons mieux faire que de reproduire, dans la forme que cet auteur leur a donnée, les éléments de comparaison entre les deux ordres de phénomènes.

D'une part :

Les liquides ionisants sont ceux où les corps s'électrisent fortement par contact.

L'addition d'acides monovalents à une solution aqueuse charge plus fortement toute paroi déjà positive dans cette solution.

L'addition graduelle d'acides monovalents diminue la charge d'une paroi négative, puis le plus souvent la charge positivement.

Tous les acides monovalents agissent de même à concentration égale en ions \bar{H} . C'est donc l'ion \bar{H} qui agit ainsi. Il agit déjà nettement à des concentrations très faibles; son action grandit avec la concentration, mais de plus en plus lentement.

Des énoncés symétriques sont applicables à l'ion \bar{OH} caractéristique des bases.

Un ion polyvalent, même en concentration très faible, diminue beaucoup l'électrisation de toute paroi de signe opposé. L'action, qui grandit avec la concentration, peut aller jusqu'au renversement du signe.

En moyenne, l'abaissement de charge produit par un ion bivalent est bien inférieur à celui que produit un ion trivalent, inférieur lui-même à celui que produit un ion tétravalent.

Les ions monovalents eux-mêmes abaissent notablement la charge de toute paroi de signe opposé, si on les emploie à des concentrations assez fortes.

Un ion, autre que \bar{H} ou \bar{OH} , même polyvalent, n'accroît pas en général la charge d'une paroi de même signe que lui.

Une paroi déchargée par un ion se recouvre d'une teinture tenace où figure cet ion.

D'autre part :

Les liquides ionisants sont ceux où se réalisent des solutions colloïdales.

L'addition d'acides monovalents à un hydrosol positif rend l'hydrosol plus difficilement coagulable.

Les acides monovalents coagulent aisément les hydrosols négatifs : le coagulum peut avoir une charge contraire à celle des granules.

Tous les acides monovalents agissent de même à concentration égale en ions \bar{H} . C'est donc l'ion \bar{H} qui agit ainsi. Il agit déjà nettement pour des concentrations très faibles, sauf pour le groupe des hydrosols stables.

Des énoncés symétriques sont applicables à l'ion \bar{OH} , caractéristique des bases.

Un ion polyvalent coagule les colloïdes de signe opposé, et cela pour une concentration très faible, sauf pour les colloïdes stables. Le coagulum dans quelques cas, prend une charge de signe contraire à celle des granules.

En moyenne, le pouvoir coagulant d'un ion bivalent est bien inférieur à celui d'un ion trivalent du même signe. Cette règle est applicable même aux colloïdes stables.

Les ions monovalents coagulent aussi les colloïdes de signe opposé; mais il faut les employer à des concentrations bien plus fortes que les ions polyvalents.

Un ion, autre que \bar{H} ou \bar{OH} , ne protège pas contre la coagulation un colloïde de même signe que lui.

Le coagulum, formé sous l'action d'un ion, entraîne toujours des quantités notables de cet ion, que les lavages enlèvent mal ou n'enlèvent pas.

La symétrie de ces diverses propositions montre que, si les phénomènes de coagulation ne sont pas uniquement fonction de l'électrisation des granules, ainsi que nous aurons à en discuter plus loin, la charge des granules constitue en tout cas un des facteurs les plus importants. D'autre part, si l'affirmation de Hardy, sur

la simultan  t   de la coagulation et de la disparition de la charge des granules, semble trop absolue, on peut en tout cas constater que, dans la grande majorité des cas et en dehors de quelques restrictions ayant trait à des collo  ides hydrophiles, la coagulation est toujours consécutive à une diminution de la charge des granules.

Autour de la couche électrique interne, se trouve une couche externe constituée par l'ion de signe contraire de l'électrolyte dissous dans la liqueur. Cette couche, beaucoup moins adhérente que la précédente, est composée par des ions négatifs en milieu acide et des ions positifs en milieu alcalin.

En dehors de ces cas extrêmes, les granules collo  iaux présentent, en milieu neutre, un revêtement ionique qu'ils peuvent apporter eux-mêmes, l'ayant acquis lors de leur préparation ou de leur passage dans un milieu antérieur, ou emprunter au liquide ionisant dans lequel ils sont plongés. Nous aurons à revenir plus loin sur les détails chimiques de ce phénomène, qui donne à notre avis la clef des actions diastasiques.

Il est possible, surtout lorsqu'il s'agit d'ions polyvalents formant la couche extérieure de la micelle, que l'action attractive exercée par l'atmosphère globulaire sur les ions de la liqueur n'en reste pas là et que, secondairement, ait lieu dans les parties les plus périphériques une concentration d'ions de même signe que la couche interne. Il se produirait alors, dans la partie du liquide qui entoure le globule, une zone plus ou moins étendue, dans laquelle la répartition des constituants électrolytiques dissous ne serait pas la même que dans les points plus éloignés. On comprend également qu'en cas de précipitation, les ions faisant partie plus ou moins intégrante de la micelle soient entraînés avec cette dernière et séparés du liquide par filtration. Cet entraînement est la conséquence obligée de tout ce qui précède et ne constitue nullement une action spéciale.

459. *Rôle des ions adsorbés dans la constitution de la double couche.* — Mais, avant de chercher à pénétrer plus avant dans l'analyse de la coagulation des collo  ides, il sera utile à la compréhension des faits subséquents de rechercher maintenant l'origine réelle des charges granulaires.

Les deux dernières propositions de Jean Perrin contiennent implicitement la solution de ce problème. En constatant, en effet, qu'une paroi, déchargée par un ion, se recouvre d'une teinture tenace où figure cet ion, on est amené à conclure que ces ions sont intervenus pour neutraliser des ions de signe contraire, formant également une couche, sur la surface considérée.

Nous voici donc ramenés encore une fois à la théorie de la double couche, qui devient ainsi plus concrète. En effet les charges de chacune des deux couches perdent leur forme abstraite, du moment qu'elles proviennent du dépôt, sur la surface de contact, d'ions électrisés porteurs de cette charge.

Dans les cas les plus nets, c'est-à-dire lorsque le liquide présente une acidité ou une basicité libre plus ou moins marquée, il semble bien, suivant les expériences de Jean Perrin, que les ions H^+ ou OH^- forment la couche électrisée la plus immédiatement en contact avec la surface du granule. On peut donc admettre, comme première approximation, qu'en milieu à acidité libre, les granules sont habituellement positifs et doivent leur charge à un revêtement par des ions H^+ et qu'en milieu à basicité libre, les granules sont négatifs par suite de la présence à leur surface d'une couche d'ions OH^- .

460. *Adsorption et électrisation de contact.* — La nature même des phénomènes d'adsorption a donné lieu à un de ces conflits que nous retrouvons à chaque pas entre les chimistes et les physiiciens.

Pour les premiers, l'adsorption est un phénomène chimique (§ 449). Van Bemmelen a apporté à cette manière de voir l'appui de sa grande autorité en montrant que certains silicates, adsorbant un sel en solution, échangent leurs oxydes avec celui du sel adsorbé. Il en est de même des hydrogels d'acide stannique ou métastannique.

L'étude de certains phénomènes de teinture a conduit Knecht, puis Suida, à des conclusions analogues. De même l'adsorption de certaines toxines par les substances albuminoïdes a été considérée comme une combinaison chimique par un grand nombre d'auteurs, appartenant à l'école d'Ehrlich.

Néanmoins les partisans les plus convaincus de la nature chimique du phénomène sont obligés de reconnaître que les combinaisons d'adsorption sortent du domaine des combinaisons chimiques ordinaires, principalement en ce que, le plus souvent, la loi des proportions définies n'est pas respectée. Van Bemmelen lui-même reconnaît que les combinaisons chimiques définies qu'il a observées dans les silicates, sont précédées par une phase d'adsorption en quantité non définie. Les phénomènes de teinture ont été étudiés avec soin par un grand nombre d'auteurs, parmi lesquels nous citerons Georgievics, Apleyard et Walker, Freundlich, Freundlich et Losev, Biltz, Zaccharias, Weber, etc. Tous ces auteurs ont pu constater que si, conformément aux observations de Knecht et Suida, la teinture s'accompagne quelquefois d'une combinaison chimique vraie, dans la

plupart des cas, au contraire, elle s'effectue en dehors de la loi des proportions définies et suivant une loi différente analogue à celle que nous avons étudiée comme régissant les phénomènes d'adsorption.

Les forces capillaires jouent donc un rôle dans l'adsorption, ainsi que le reconnaît Van Bemmelen. On pourrait pousser plus loin la précision et affirmer que les forces électro-capillaires sont mises en jeu dans ces phénomènes.

Jean Perrin insiste d'une manière toute particulière sur l'importance de l'électrisation de contact dans les phénomènes de teinture et, à l'appui de ces idées théoriques, Bayliss, revenant sur l'étude des mordants dont on connaît en teinture l'importance capitale, a montré que la fixation des couleurs colloïdales électro-négatives est favorisée par les cations, empêchée par les anions, et que l'on observe le phénomène inverse pour les couleurs électro-positives.

Plus récemment, Grumbach a étudié cette question du point de vue mathématique dans sa thèse de doctorat et a réussi, semble-t-il, à relier l'adsorption à l'électrisation de contact par l'application d'une formule commune.

Nous ne pouvons, bien entendu, entrer ici dans une discussion détaillée de cette question par trop théorique : mais il semble que l'hypothèse des électrons interatomiques peut trouver là une application et une vérification intéressantes.

Nous avons vu, en effet, que, lorsqu'on brise une molécule gazeuse, l'entraînement de l'électron ou des électrons interatomiques par l'un ou l'autre fragment, a pour effet une formation de charges ioniques, qui correspond au phénomène de l'ionisation des gaz. Ces ions s'entourent immédiatement de molécules neutres. Ce sont les ions gazeux dont le volume est fonction de la nature de la charge et probablement aussi de sa grandeur; celle-ci dépend de la quantité d'électrons en excès ou en défaut par rapport à une molécule neutre. Il s'agit donc là d'agrégats moléculaires, reliés entre eux uniquement par une force électrique et ne présentant pas les caractères d'une combinaison chimique définie. Ces agrégats présentent une analogie frappante, sinon une identité absolue, avec les agrégats d'adsorption et il est permis d'invoquer cette analogie à l'appui de la nature électrique des forces qui président aux phénomènes d'adsorption.

On pourrait, en somme, considérer que la combinaison des électrons avec les unités de matière (chap. iv) peut amener à la formation de trois ordres de composés, différents les uns des autres par la solidité de leur agrégation.

La soudure des unités de matière par les électrons intra-atomiques

aboutit à la formation des atomes des corps simples. La soudure des atomes par les électrons interatomiques a pour résultat la formation des molécules. Enfin les molécules peuvent être agglomérées entre elles par des électrons, établissant une liaison plus lâche que ne l'est la liaison moléculaire; ce serait là l'origine des composés d'adsorption, ce qui expliquerait leur situation sur les limites de la chimie par l'importance de la nature chimique des corps et celles de la physique par le rôle de l'électrisation de contact.

LES PHÉNOMÈNES DE COAGULATION

461. *Coagulation et floculation.* — Lorsque l'on veut donner de la coagulation une définition à la fois exacte et compréhensive, on se heurte immédiatement à une difficulté qui provient de l'image évoquée par ce mot dans le langage ordinaire. La coagulation spontanée du sang, celle du blanc d'œuf sous l'influence de la chaleur, s'accompagnent d'un changement d'état complet qui frappe immédiatement les yeux. La prise d'une gelée de gélatine ou d'agar constitue une variante du phénomène que l'on désigne plus souvent sous le nom de gélatinisation. Ces deux cas sont nettement caractérisés par le passage de la totalité ou de la presque totalité de la masse de l'état liquide à l'état solide. Mais ils nécessitent l'un et l'autre, pour se produire, une concentration considérable de la phase solide du colloïde.

Si, au contraire, la concentration de la phase solide est moindre, ou si sa nature ne se prête pas à la formation d'un coagulum ou d'une gelée, comme c'est le cas pour la plupart des colloïdes inorganiques, la modification de l'état colloïdal dans le sens de la séparation des deux phases se traduit par la précipitation de la phase solide au sein de la phase liquide; le précipité, avant de se sédimenter, apparaît sous la forme de flocons, ce qui a fait donner au phénomène le nom de floculation. La floculation se relie, du reste, d'une manière continue à la précipitation proprement dite. Si l'on mélange, en effet, une solution moyennement diluée de ferrocyanure de potassium et d'un sel ferrique, on obtient immédiatement un précipité volumineux de bleu de Prusse, qui se dépose aussitôt. Si l'on opère sur des solutions excessivement diluées et en l'absence de tout électrolyte étranger, on prépare ainsi une solution colloïdale de bleu de Prusse, très transparente et très stable; j'en ai conservé de semblables pendant plus de trois ans. Mais, si l'on ajoute une petite quantité d'un électrolyte, chlorure de sodium ou de calcium, en peu de temps, la phase solide se sépare, soit en flocons pouvant être remis en sus-

pension par l'agitation, soit en grumeaux serrés, si la quantité d'électrolyte a été plus considérable. Le ferrocyanure de fer est, dans ce dernier cas, irréversiblement précipité.

Mais cette sédimentation en flocons n'est pas elle-même une condition nécessaire de la coagulation. Prenons, par exemple, une dilution assez grande de sérum dans l'eau distillée et chauffons la à 100°. La liqueur transparente devient légèrement louche et ses propriétés biologiques sont profondément modifiées. Néanmoins, on peut la conserver pendant longtemps sans qu'il s'y produise aucun dépôt spontané; mais on peut séparer assez facilement la phase solide de la phase liquide par une centrifugation plus ou moins intense ou prolongée. Il s'est donc produit, sous l'influence de la chaleur, une modification de l'état colloïdal dans le sens de la coagulation.

On peut ainsi donner à ce mot un sens beaucoup plus étendu que celui qu'il possède dans le langage ordinaire et désigner sous le nom de processus de coagulation toute modification dans le sens de la séparation des deux phases d'un colloïde. Les phénomènes de coagulation représentent exactement l'inverse des phénomènes de dissémination et de dispersion, qui ont pour limite extrême l'état de dissolution complète. L'équilibre d'un colloïde résulte alors de la prédominance des facteurs de dispersion sur les facteurs de coagulation.

462. *Facteurs de cohésion dans les colloïdes* — Cette prédominance peut être réelle, contrairement à l'opinion de Bredig. Cet auteur considère en effet la coagulation comme une diminution de surface d'origine électrocapillaire, se produisant d'autant plus rapidement que l'adsorption provoque un grand abaissement de la différence de potentiel. Cette diminution de surface peut être extrêmement lente et susceptible d'être accélérée par toutes les causes capables de provoquer la coagulation.

Ainsi que le fait observer J. Perrin, cette conclusion est contraire aux faits; car, dans ces conditions, un colloïde ne serait jamais réversible et l'on ne pourrait obtenir une solution colloïdale en mettant simplement les deux phases en présence, comme cela a lieu, par exemple, lorsque l'on place un morceau de savon dans l'eau. Dans ce cas, il est évident que les facteurs de dispersion l'emportent sur les facteurs de cohésion.

La nature de ces derniers est peu connue. Ils appartiennent à un ensemble de propriétés de la matière parmi lesquelles la tension superficielle est la mieux étudiée. Si nous considérons, en effet, une émulsion, c'est-à-dire la dispersion dans un liquide de gouttelettes infiniment petites d'un autre liquide non miscible, il est évident que

la tension superficielle aurait pour effet de rassembler les gouttelettes entre elles, de manière à en former des gouttes plus volumineuses dont le rapport de la surface au volume serait moindre. Pour qu'une émulsion soit stable, il faut donc que l'énergie représentée par la tension superficielle soit contre-balancée par un facteur inverse, qui n'est autre que la répulsion électrostatique existant entre des particules, possédant une charge électrostatique de même sens.

Cette notion peut être appliquée aux colloïdes formés d'une phase solide et d'une phase liquide. Les particules solides ont une tendance à s'agglutiner entre elles, de manière à diminuer leur surface sous l'influence d'une force analogue, sinon identique, à la tension superficielle; mais la charge, qu'elles convoient par suite de l'adsorption des ions et de la formation autour d'elles d'une double couche électrique, provoque une répulsion électrostatique, qui agit en sens inverse. L'équilibre est atteint pour une grosseur déterminée des granules; mais cet équilibre est instable et tout facteur, agissant dans un sens ou dans l'autre, provoque une accentuation de la dissémination ou de l'agglutination, jusqu'au moment où un nouvel équilibre est atteint, à moins que le facteur introduit soit suffisant pour porter le phénomène à son extrême limite : la solution dans le sens de la dispersion, la précipitation dans le sens de la coagulation.

463. *Rôle de la charge électrique.* — Ces considérations théoriques nous permettent d'analyser maintenant les conditions dans lesquelles se produit la coagulation d'un colloïde. Tout facteur ayant pour effet de diminuer ou de réduire à néant la charge des granules, pourra être considéré comme un agent de coagulation.

Électrons libres. — Cette décharge pourra être obtenue directement, par exemple, par l'apport d'électrons à la surface d'un colloïde positif. C'est ainsi que Henri et Mayer ont précipité les colloïdes positifs par les rayons β du radium, qui n'exercent aucune influence sur les colloïdes négatifs. La lumière, principalement la lumière ultraviolette, peut intervenir d'une manière analogue en libérant des électrons par effet photo-électrique.

Colloïdes de signe contraire. — La neutralisation de la charge électrique peut être obtenue par l'introduction, dans la solution colloïdale, de particules possédant une charge contraire à celle des granules, que ces particules soient du même ordre de grandeur que les granules colloïdaux ou qu'elles soient de grandeur moléculaire. Dans le premier cas, qui a principalement été étudié par Biltz, nous nous trouvons en présence d'un mélange de colloïdes des deux signes, qui se flocculent l'un l'autre.

Acides et bases. — Dans le second, qui a été bien étudié par Linder et Picton, Hardy, J. Perrin, etc., c'est la charge ionique du granule qui semble neutralisée par un ion de sens contraire. Les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overset{-}{\text{OH}}$, étant les plus petits et, par cela même, les plus mobiles de tous les ions, possèdent le plus grand pouvoir précipitant. Les ions $\overset{+}{\text{H}}$ neutralisent la charge des colloïdes négatifs qui, en effet, sont précipités par les acides. Les ions $\overset{-}{\text{OH}}$ déchargent les granules des colloïdes positifs, qui sont floculés par les bases.

Sels neutres. — L'action des sels dépend de leur ion positif ou de leur ion négatif, suivant les cas. Pour les colloïdes négatifs, l'ion positif est seul en cause; pour les colloïdes positifs, au contraire, l'anion seul importe. Dans une première approximation, on peut dire que les ions bivalents coagulent 30 fois plus fortement que les ions à charge simple et les ions trivalents environ 1 000 fois plus. Ce fait peut être invoqué comme un argument en faveur de mon hypothèse sur la forme des atomes. Un ion bivalent présentant deux surfaces de combinaison aura pour effet de rapprocher activement deux granules colloïdaux et d'en augmenter beaucoup plus rapidement le volume. Les ions trivalents agissant sur trois granules seront encore plus efficaces.

L'addition d'un électrolyte semble pouvoir également intervenir d'une autre manière. Pour conserver sa charge, un granule colloïdal doit, en effet, être plongé dans un milieu isolant, les charges électriques des ions se trouvant ainsi immobilisées autour du granule. Si le milieu devient conducteur, comme l'est une solution suffisamment concentrée d'électrolyte, le granule ne peut fixer la totalité des ions en présence dans les couches formant la micelle dont il est le centre; son isolement devient incomplet et il se décharge sous l'influence de l'agitation moléculaire.

Température. — Il y a lieu, de tenir grand compte de ce facteur, qui peut amener la séparation du granule et de sa charge. La force d'adsorption peut, en effet, être contre-balancée par l'augmentation de l'énergie cinétique moléculaire. C'est de cette manière que l'élévation de la température peut agir dans le sens de la décharge du granule et par cela même de la coagulation.

464. **Mouvement brownien.** — On peut se demander également quel est le rôle du mouvement brownien dans les processus de dissémination et de coagulation. Si l'on examine la chose de près, on voit qu'il doit favoriser l'un ou l'autre suivant les cas. Si la répulsion électrostatique domine, la séparation des granules en granules plus

fins est favorisée évidemment par le mouvement brownien et le frottement sur le milieu ambiant est un facteur de la scission du granule. Dans le cas où les forces de cohésion l'emportent, les granules ne peuvent fusionner que lorsqu'ils se trouvent au contact ou à proximité l'un de l'autre. Le mouvement brownien, en multipliant les chocs, est un agent incontestable d'accélération dans l'agglutination des granules et la coagulation du colloïde.

465. *Viscosité.* — C'est probablement par son action sur le mouvement brownien que la viscosité de la phase liquide agit sur la stabilité des colloïdes. Lorsque la viscosité augmente, la dissémination ne peut être obtenue que par une agitation du milieu qui compense l'obstacle apporté à la diffusion par la résistance du liquide.

En ce qui concerne la coagulation, la diminution dans la fréquence et la violence des chocs, consécutive à la modération du mouvement brownien, est certainement un élément de stabilité, lorsque l'équilibre n'est que faiblement rompu, et la cause d'un retard dans la précipitation, si les forces de cohésion prédominent plus fortement.

Dans un sens ou dans l'autre, la viscosité de la phase liquide agit comme un obstacle à tout changement d'état.

466. *Stabilité des gels.* — Nous ne parlons ici que de la viscosité de la phase liquide qui, ainsi que nous l'avons vu plus haut, ne peut être considérée comme un agent de dissémination. Ce n'est pas ainsi que semblent l'entendre V. Henri et Mayer, lorsqu'ils placent la viscosité au nombre des facteurs importants de stabilité des solutions colloïdales.

Il y a lieu de distinguer entre la viscosité totale d'un colloïde et la viscosité de sa phase liquide. L'eau forme la phase liquide de la plupart des colloïdes organiques et leur viscosité est due plutôt à la phase solide ou à la nature des rapports entre les deux phases.

Les faits dont nous avons parlé jusqu'ici se rapportent surtout aux colloïdes à granules isolés, aux suspensions d'Arrhénius, qui constituent ce qu'on est convenu d'appeler les colloïdes instables.

Les colloïdes stables, au contraire, présentent à la coagulation une résistance beaucoup plus considérable dont nous devons ici chercher les raisons. Il semble que les phénomènes d'imbibition de la phase solide par la phase liquide jouent le rôle principal.

La phase solide (granules ou réseau) des gels, colloïdes stables, hydrophiles, lyophiles, suivant les différents vocables sous lesquels on les a désignés, contient une grande quantité d'eau. La tension superficielle par rapport à l'eau est donc très faible; la stabilité du

colloïde est en partie due à la petitesse des forces de cohésion et toute cause, susceptible de produire une diminution de la quantité d'eau contenue dans la phase solide, peut être considérée comme un facteur de coagulation.

Les colloïdes stables ne flocculent que rarement, et seulement lorsqu'ils se trouvent en un état de grande dilution, ce qui correspond probablement, comme nous l'avons vu, à une rupture du réseau et à la formation de granules libres. Mais la formation réticulaire est la caractéristique de la coagulation des colloïdes stables. Au lieu de s'agglutiner en petites masses spongieuses isolées, comme le font les colloïdes instables, les colloïdes stables donnent naissance à un véritable réseau à mailles plus ou moins serrées. Ce réseau peut coexister avec l'état colloïdal lui-même ou se former au cours de la coagulation, ainsi que l'a vu directement Victor Henri dans la coagulation du latex des plantes à caoutchouc. De toutes manières, il peut évoluer de deux manières différentes. Dans le premier cas, la séparation des deux phases ne se manifeste que par le changement d'aspect, qui consiste dans la prise en gelée de la solution colloïdale. Cette gelée est constituée, suivant Hardy, par une charpente formée aux dépens de la phase solide du colloïde retenant une certaine quantité d'eau dissoute, tandis que les espaces intermédiaires sont remplis d'une solution aqueuse du colloïde.

Cette solution du colloïde dans l'eau, si elle existe, ne semble pas augmenter considérablement la viscosité de la phase liquide. On ne peut mesurer cette viscosité directement; néanmoins on peut déduire sa valeur de diverses observations sur les propriétés physiques et chimiques des gelées. Par exemple, Voigtländer a montré que la diffusion des cristalloïdes dans la gélose solidifiée se fait sensiblement avec la même vitesse que dans l'eau pure. D'autre part, la conductibilité électrique, qui est en rapport intime avec la viscosité, n'est que peu modifiée par la gélatinisation; enfin Reformatsky a trouvé que la catalyse de l'acétate de méthyle par les acides est la même à 10 p. 100 près dans l'eau pure et dans une solution de gélose solidifiée. Ces différents faits montrent bien que les particules assez petites pour passer facilement entre les mailles du réseau, diffusent sensiblement comme dans la phase liquide seule; la viscosité de cette dernière semble donc peu augmentée. Néanmoins, les particules plus volumineuses ne peuvent pénétrer à l'intérieur du réseau, qui se comporte ainsi comme un ultrafiltre d'une extrême délicatesse. Cette manière de voir donne une explication très plausible de l'action des parois semi-perméables et, si l'on joint à cette notion du diamètre des mailles du réseau l'intervention des phénomènes

d'adsorption liés à l'électrisation de contact suivant les vues développées par P. Girard, il est facile de comprendre l'action élective qu'exercent les membranes biologiques et le rôle de ces dernières dans les échanges entre le monde extérieur et l'intimité du milieu vivant.

467. *Rétraction des caillots.* — L'action de ce réseau est encore plus nette, lorsqu'au lieu d'aboutir à une sorte d'équilibre statique, tel que l'état de gelée, l'augmentation des forces de cohésion qui correspond dans l'espèce à l'élasticité du réseau solide est assez forte pour provoquer une séparation des deux phases et que le réseau solide se rétracte, ainsi que cela a lieu dans la formation du caillot caractéristique de la coagulation proprement dite. L'observation de l'évolution d'un caillot montre, aussi bien qu'une constatation directe, l'existence d'un réseau élastique, qui retient tous les corpuscules excédant le diamètre de ses mailles à la manière d'un filet de pêche, se refermant de lui-même.

J'ai fait souvent à ce sujet une expérience typique qui me permettait à la fois d'obtenir une sérosité stérile et de déterminer les agents pathogènes d'un exsudat. Si l'on recueille un liquide pleurétique, à l'aide d'un appareil Potain stérilisé à l'autoclave, dans un ballon flambé, on voit apparaître au bout d'un certain temps, un coagulum, donnant d'abord au contenu du ballon une apparence gélatineuse plus ou moins marquée. Le ballon étant mis à l'étuve après avoir été bouché avec du coton stérilisé, on observe une rétraction progressive du caillot, qui reste en suspension dans la liqueur. Dans certains cas, principalement s'il s'agit d'une pleurésie séreuse à streptocoques, affection dont la fréquence nous a semblé pouvoir être mise en évidence par ce moyen mieux que par tout autre, on voit apparaître, dans l'épaisseur du caillot, de petits points blancs correspondant à des colonies microbiennes qui restent longtemps isolées, absolument comme s'il s'agissait de cultures sur gélatine ou sur agar. A ce moment, si l'on aspire avec précaution, dans une pipette stérilisée, la sérosité séparée du caillot, on obtient un liquide absolument stérile, pouvant être utilisé pour les cultures.

Le réseau fibrineux a donc retenu les micro-organismes et laissé passer le sérum. La largeur des mailles, dont il était formé, était supérieure au diamètre des molécules d'albumine et inférieure à celui d'un coccus.

On sait du reste que cette propriété des réseaux rétractiles colloïdaux est utilisée dans le collage des boissons fermentées. La coagulation de l'ovalbumine sert à les débarrasser des impuretés solides en

suspension, etc. On peut, du reste, constater qu'entre la gélatinisation et la coagulation avec séparation d'un caillot, il n'y a de différence que dans la rétractilité du réseau. Par exemple, le réseau de gélatine n'a aucune tendance à se rétracter, probablement en raison de l'intensité des phénomènes d'imbibition; mais, dans certaines conditions, il peut acquérir des propriétés d'élasticité, le rendant susceptible de produire un caillot et d'être utilisé pour le collage. L'adjonction de tanin et l'adsorption du tanin par le réseau a pour effet de rendre ce dernier rétractile.

468. *Caractères comparatifs des sols et des gels.* — Le mode de coagulation est donc un nouvel élément de distinction entre les deux espèces principales de colloïdes, dont on peut définir de la manière suivante les principaux caractères.

En premier lieu, se trouvent les sols, considérés par Arrhénius plutôt comme des suspensions que comme des colloïdes proprement dits. Ils sont caractérisés par la forme granulaire de la phase solide, l'absence d'imbibition de cette dernière par la phase liquide, l'existence d'un mouvement brôwnien très net; la différence de tension superficielle des deux phases est très grande, ce qui les rend particulièrement instables; la séparation des deux phases se fait principalement sous la forme de floculation.

Les gels forment, d'après Arrhénius, les colloïdes proprement dits. Leur caractère principal est l'existence de phénomènes bien nets d'imbibition de la phase solide par la phase liquide (colloïdes hydrophiles, lyophobes), ayant pour effet de niveler pour ainsi dire la tension superficielle entre les deux phases. La phase solide n'apparaît sous forme de granules isolés que dans les solutions colloïdales très diluées; le mouvement brôwnien est alors très apparent. Dans les solutions moyennement concentrées, au contraire, l'examen direct ne permet que rarement de différencier les deux phases; en tout cas, il ne semble pas que cette difficulté tienne à la ténuité des granules; car, dans ce cas, le mouvement brôwnien existerait avec une intensité d'autant plus grande que les particules seraient plus réduites. Au contraire, non seulement on ne perçoit aucun mouvement de ce genre, mais encore, si l'on introduit des corpuscules solides dans un gel, on constate que la présence du colloïde s'oppose au mouvement brôwnien qu'ils présenteraient dans l'eau pure et peut aller jusqu'à le supprimer complètement. La coagulation de cette forme de colloïdes se fait sous forme de réseau, soit que le réseau soit préexistant, soit qu'il se forme par la soudure des particules éparses. Ce réseau peut être peu rétractile et donner lieu à la forma-

tion d'une gelée, ou être plus rétractile et se séparer sous forme de caillot.

Il ne faut pas croire que la nature organique ou inorganique de la phase solide suffise à décider si le colloïde, formé par elle avec l'eau, appartiendra à l'une ou l'autre des catégories. Si la plupart des colloïdes inorganiques sont des sols, l'acide silicique au contraire se comporte comme un gel très nettement caractérisé. Inversement, la plupart des colloïdes organiques sont des gels comme les gommés, les gélatines, les matières albuminoïdes, etc. Néanmoins les savons, la saponine et les lipoides en général, forment des sols et il ne semble pas que ce soit là le point le moins important de leur histoire biologique.

469. *La régulation de la dissémination et de la coagulation chez les êtres vivants.* — Lorsqu'il s'agit de colloïdes biologiques, les phénomènes de précipitation et de dissémination présentent une sensibilité extrême et prennent une importance capitale.

Les réactions entre colloïdes dominent le processus vital; or, elles sont en grande partie limitées entre ces deux changements d'état : la dispersion et la coagulation; l'état normal, compatible avec le bon fonctionnement des organes vivants, apparaît comme étant un équilibre instable, pouvant pencher d'un côté ou de l'autre sous la moindre influence extérieure.

Pour le maintien de cet équilibre, l'organisme possède un moyen de régulation qui consiste dans la sécrétion de substances défensives, auxquelles on a donné le nom d'anticorps. M. Nicolle et ses collaborateurs, dans une étude très compréhensive de ces corps de défense, ont montré que l'on pouvait les grouper en deux catégories principales : les coagulines, qui agissent dans le sens de la coagulation, et les lysines, qui exercent une influence dispersive pouvant aller jusqu'à la dislocation moléculaire elle-même.

Le mode d'action des coagulines est le même, que l'anticorps agglomère des corps figurés ou qu'il provoque un précipité dans un colloïde amorphe. Dans le premier cas, on le désigne sous le nom d'agglutinine, et les corps agglutinés peuvent être des bactéries, des protozoaires, des globules rouges, des spermatozoïdes, etc. On réserve le nom de précipitines aux anticorps agissant sur les colloïdes, tels que les albumines sériques, la caséine, etc. Certaines antidiastases doivent appartenir à cette catégorie.

470. *La spécificité des coagulines et leur charge électrique.* — Ce qui rend tout spécialement intéressante l'étude de ces

anticorps coagulants est leur étroite spécificité. Nous ne pouvons insister ici sur les nombreuses applications de cette spécificité, soit en clinique dans la détermination de la nature des microbes pathogènes (agglutination du bacille typhique, du *bactérium coli*, etc.), soit en médecine légale dans l'analyse précise des liquides organiques ou des taches, etc. Mais cette spécificité présente en même temps un grand intérêt théorique. Comme il y a une continuité évidente entre la coagulation ordinaire et l'agglutination des trypanosomes, par exemple, qui représente une des formes les plus élevées du phénomène, on doit admettre que le processus intime est le même dans tous les cas. Or quiconque a vu les élégantes rosaces, formées par la conjonction des flagella de trypanosomes autour d'un point correspondant probablement à un granule colloïdal, ne saurait admettre qu'il s'agit là d'une réaction chimique.

La comparaison qui s'impose à l'esprit, si l'on y réfléchit, est celle des ions gazeux que nous avons déjà signalée à propos de la formation des complexes colloïdaux. Les micro-organismes, les éléments figurés, les granules colloïdaux, s'agglomèrent autour du granule de l'anticorps, de la même manière que dans l'ion gazeux les molécules neutres s'accumulent autour du fragment moléculaire chargé. Nous sommes donc amené à considérer la spécificité de l'action des anticorps comme corrélative de la charge électrique des granules dont ils sont composés. Il est probable que les colloïdes biologiques ou les corps figurés vivants possèdent, d'après ce que nous avons dit sur l'électricité de contact, une charge superficielle qui conditionne au moins en partie leur état physique. Ces charges peuvent différer assez en quantité, mais plus probablement encore en tension, pour constituer une caractéristique de chaque colloïde ou corps figuré; le processus de défense consisterait donc dans la sécrétion d'un colloïde, possédant une charge inverse spécialement adaptée en intensité et en potentiel à la neutralisation de la charge de l'élément antigène. Nous aurons à revenir plus loin sur l'importance de cette spécificité de nature électrique, dans l'explication de la spécificité des diastases.

BIBLIOGRAPHIE.

- GRAHAM. *Philosoph. Trans.*, 1861, p. 183. — *Liebigs Ann.*, 1862, t. 121, p. 1. — *Proceed. Roy. Society*, 1864, t. 13, p. 335. — *Ann. chim. et phys.*, série IV, 1863, t. 3, p. 121.
- JACQUES DUCLAUX. Th. faculté des sciences, Paris, 1904. — *Journ. chim. physique*, 1909, t. 7, p. 405. — *C. R. Acad. sciences*, 1905, t. 140, p. 1468, 1544.
- JEAN PERRIN. *Journ. de chim. physique*, 1903, t. 2, p. 601, et 1905, t. 3, p. 50.
- OSTWALD. *Allgemeine Chemie*, p. 666, 686.
- KONOVALOW. *Ann. Phys. und Chem.*, 1903, t. 10, p. 360, et t. 12, p. 1160.

- VICTOR HENRI et MAYER. *Rev. gén. des sciences*, 1904, p. 1015, 1066, 1129. — *L'état colloïdal in Traité de Chwolson*, t. 1, fasc. 3, p. 724.
- RAFO. *Koll. Zeitschrift*, 1903, t. 2, p. 358.
- SVEDBERG. *Th. Upsal*, 1908. — *Nova Acta Soc. Scient. Upsala*, 1907, série IV, t. 2.
- ODEN, cité par Arrhénius. *Rev. scientif.*, 15 avril 1911, p. 450.
- LOBRY DE BRUIN. *Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, 1900, t. 19; 1901, t. 23, p. 218.
- LOBRY DE BRUIN et WOLFF. *Rec. travaux chimiques des Pays-Bas*, 1904, t. 23, p. 155.
- PICTON et LINDER. *Journ. Chem. Soc. Transactions*, 1895, p. 63.
- GLADSTONE et HIBBERT. *Phil. Magaz.*, 1889, t. 28, p. 38.
- BROW et MORRIS. *Journ. Chem. Soc. (Trans.)*, 1889, p. 462.
- PATERNO. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1889, t. 4, p. 457.
- SABANEJEW et ALEXANDROW. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1892, t. 9, p. 88.
- SABANEJEW. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1890, t. 5, p. 192.
- BUGARSKY et LIEBERMANN. *Pflügers Arch.*, 1898, t. 72, p. 51.
- TAMMANN. *Zeits. Phys. Chem.*, 1887, t. 2, p. 42.
- LUDEKING. *Wiedem. Ann.*, 1888, t. 35, p. 552.
- ZLOBICKI. *Bull. Acad. sciences de Cracovie*, 1906, p. 488.
- ISCOVESCO. *Bull. Soc. biol.*, 1910, p. 353, 421, 464, 491, 537, 567, 622 et 1911, p. 11, 67, 93, 385.
- COTTON et MOUTON. *Les Ultramicroscopes*, Paris, Masson, 1906, p. 106-225.
- MALFITANO. *C. R. Acad. sciences*, 1906, t. 142, p. 1418.
- MAXWELL. *Poggend. Ann.*, 1874, t. 151, p. 151.
- MACH. *Poggend. Ann.*, 1872, t. 146, p. 313.
- DE METZ. *C. R. Acad. sciences*, 1902 et *passim*. — La double réfraction accidentelle dans les liquides. *Scientia*, Gauthier-Villars, 1906.
- BIERNACKI. *Journal de la Société physico-chimique russe*, 1905, t. 37, p. 39.
- KUNDT. *Wied. Annal.*, 1881, t. 13, p. 110.
- ÜMLAUF. *Wied. Annal.*, 1892, t. 45, p. 304.
- ALMY. *Philosoph. Magaz.*, 1897, t. 44, p. 490.
- HILL. *Philosoph. Magaz.*, 1899, t. 48, p. 485, et 1901, t. 2, p. 524.
- KERR. *Phil. Mag.*, 1888, t. 26, p. 321. — *Rep. of Brit. Assoc. Glasgow*, 1901, p. 538; 1894, t. 37, p. 380.
- MAJORANA. *Rendiconti Accad. Lincei*, 1902, t. 11, 1^{er} semestre, pp. 374, 464, 531, 2^e sem., pp. 90, 139.
- SCHMAUSS. *Ann. phys. Drudes Annalen*, 1903, t. 10, p. 658; t. 12, p. 186. — *Physik. Zeitschrift*, 1905, t. 6, p. 506.
- DU PRÉ DENNING. *Beiblätter zu den Annalen der Physik.*, 1905, t. 29, p. 11.
- VOIGT. *Ann. der Phys.*, *Drudes Annalen*, 1902, t. 8, p. 880.
- MESLIN. *C. R. Acad. sciences*, 1903, t. 136, p. 1059 et autres notes.
- CHAUDIER. *C. R. Acad. sciences*, 1903, t. 137, p. 248; 1906, t. 142, p. 201. *Th. Faculté sciences*, Paris, 1908.
- WOLFF. *Th. Faculté des sciences*, Paris, 1910.
- GENGOU. *Archives internationales de Physiologie*, 1908-1909, t. 7, p. 1-87 et 105-210.
- FREUNDLICH. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. 47, p. 4; t. 57, p. 385. — *Kapillar Chemie*, Leipzig, 1909, 1 vol. 589 p.
- QUINCKE. *Wied. Ann.*, 1888, t. 35. — *Drudes Ann. d. Phys.*, 1902, t. 9.
- COHEN. *Eders Jahresber. f. Photographie*, 1895.
- ROTHLAND. *Zeits. f. anorg. Chem.*, t. 40.
- LOTTERMOSER. *J. f. prakt. Chem.*, 1906, série II, t. 73. — *Ueber anorganische Kolloide*, Stuttgart, 1901.
- GUTBIER. *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, t. 32.
- HEINRICH. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, t. 36.
- GARBOWSKI. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, t. 36.
- PAAL et AMBERGER. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, t. 35, t. 37.
- PAAL et VOSS. *Ber. d. deuts. Chem. Gesell.*, t. 37.
- LUPPO-CRAMER. *Photograph. Corresp.*, 1903, t. 50.
- VAN BEMMELEN. *Zeitschrift f. prakt. Chem.*, 1881, t. 23, p. 324 et 379. — *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, 1900, t. 23, pp. 111, 321; 1903, t. 36, p. 380. — *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1895, t. 18, p. 331.
- G. C. SCHMIDT. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1910, t. 74, p. 689, cité par Arrhénius. *Rev. scientif.*, 15 avril 1911, p. 452.
- VAUBEL. *Journ. f. prakt. Chem.*
- ROBERTSON. *Kolloid. Zeitschrift*, 1908, t. 3, p. 49.

- KNECHT. *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.*, 1888.
- SUIDA. *Monatshefte f. Chem. Wien.*, 1904. — *Acad. des sciences de Vienne*, 1905, t. 114.
- EHRLICHT, LANDSTEINER et STANKOVICZ. *Centr. f. bakt.*, t. 41.
- GEORGEVICS. *Monatshefte f. Chem. Wien.*, 1904, t. 15; 1905, t. 6.
- APLEYARD et WALKER. *Journ. of the chem. Societ.*, 1896, t. 69.
- FREUNDLICH et LOSEV. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1907, t. 59.
- ZACCHARIAS. *Färbzeitung*, 1901. — *Zeits. f. physik. Chem.*, t. 39.
- WEBER. *Färbzeitung*, 1893-1894.
- BAYLISS. *Biochem. Journ.*, t. 1.
- GRUMBACH. *Th. facult. sciences, Paris*, 1911.
- LINDER et PICTON. *Journ. of Chem. Society*, 1892, p. 148.
- HARDY. *Journ. of Physiol.*, 1899, t. 24, p. 288; 1903, t. 29, p. 26; 1905, t. 33, p. 291.
- VOIGTLÄNDER. *Zeitschr. physik. Chem.*, 1889, t. 9, p. 316.
- REFORMATSKY. *Zeits. physik. Chem.*, 1891, t. 7, p. 34.
- M. NICOLLE, M. NICOLLE et POZERSKI, M. NICOLLE et ABT. *Ann. Institut Pasteur*, 1908, t. 22, janvier-mars.
- REYCHLER. *Journal chimie physique*, 1909, t. 7, p. 362 et p. 497.
- HELMOLTZ, LIPPMANN, cités par J. Perrin. *J. chim. physique*, 1905, t. 3, p. 92.
- BILLITZER. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1903, t. 45.
- E. DUCLAUX. *Traité de microbiologie*, t. II, p. 263. — *Ann. chim. et physique*, série IV, 1872, t. 25. — *Ann. Institut agronomique*, 1877 et suiv.
- ASKENASY. *Kapillaritätsversuche an einem System dünner Platten*, 1900.
- DOUMER, cité par Bordier. *Actions moléculaires dans l'organisme. Scientia*, Carré et Naud.
- HOFMEISTER. *Arch. f. Pathol. expérim.*, t. 18, p. 210.
- PASCHELES, cité par Höber. *Physik. Chem.*, p. 175.
- HÖBER. *Biolog. Centralbl.*, 1899, p. 277. — *Physikalische chemie der Zelle und Gewebe*. Leipzig, Engelmann, 1902.
- LUDWIG. *Zeits. f. rat. medium* (Henle et Pfeufer), 1849, t. 8, p. 19.
- GOPPELSROEDER. *Capillar Analyse*.
- BUREAU. *C. R. Acad. sciences*, 1890, t. 110, p. 318.
- BUTSCHLI. *Untersuchungen ueber Struktur*, etc., Leipzig, 1898, avec atlas.
- PAUL BARY. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1386.
- ERRERA. *Lecons de physiologie moléculaire*, Bruxelles, 1907, p. 83 et suiv. — *Recueil de l'Institut botanique de Bruxelles*, 1907.
- ZSIGMONDY. *Liebigs Ann.*, 1893, t. 301, p. 1. — *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. 33, p. 61. — *Zur Erkenntniss der Kolloide*, Iéna, Fischer, 1905.
- ARRHENIUS. *Conf. faite à la Sorbonne*, 9 mars 1911. — *Rev. scientif.* 1911, 3^e année, 1^{er} sem., 1909. *Immunchemie*.
- MALFITANO. *C. R. Acad. sciences*, 1904, t. 139, p. 1331; 1906, t. 142, p. 1277, 1418; t. 143, p. 172.
- BECHOLD. *Kolloid. Zeitschrift*, 1907, t. 2, n^o 1 et 2. — *Umschau*, 1908, t. 12, n^o 3.
- COTTON et MOUTON. *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*, Paris, Masson, 1906.
- SIEDENTOFF et ZSIGMONDY. *Drudes Annalen*, 1903, t. 10, p. 1.
- SPRING. *Bull. Acad. roy. de Belgique*, 1899. — *Cl. des sciences*, n^o 4, p. 300; 1900, n^o 7, p. 468, 515.
- BILTZ. *Ber. d. deuts. Chem. Gesells.*, 1902, t. 35, p. 4437; 1904, t. 37, p. 1111; 1905, t. 38.
- NERNST. *Traité de chimie générale*, trad. française, Paris, Hermann, 1911, t. 1, p. 497.
- CHRISTIANSEN, cité par Cotton et Mouton. *Les ultramicroscopes*, p. 114.
- TYNDALL. *Fragments de science pour le public non-scientifique*, Londres, 1871.
- BREDIG. *Anorganische Fermente*, Leipzig, 1901.
- EHRENHAFT. *Ann. phys. et chim. Drudes Ann.*, 1903, t. 11, p. 489.
- POCKELS. *Physik. Zeitschrift*, 1904, t. 5, p. 152.
- Consulter en ce qui concerne la bibliographie des colloïdes :
- A. MULLER. *Bibliographie der Kolloïde*, Hambourg, L. Voss, 1904. — Cette bibliographie contient 356 numéros. *Zeitschrift f. anorganische Chemie*, 1904, t. 39, p. 121. — *Coll. Kolloid Zeitschrift*, 10 volumes fin 1912. Articles généraux, bibliographie complète. Résumés étendus. — *Coll. Kolloid chemische Beihefte*, 3 volumes fin 1912.

CHAPITRE XXXI

LE MOUVEMENT BROWNIEN

ÉTUDE PHYSIQUE

Les personnes qui s'imaginent que le mouvement spontané est une des meilleures caractéristiques de la vie, sont bien étonnées lorsque, pour la première fois, elles regardent dans un microscope une goutte d'eau contenant en suspension des particules minérales ténues. Il n'est pas nécessaire que le grossissement soit très fort pour que l'on saisisse le mouvement d'oscillation irrégulière, qui anime les particules présentant un diamètre de quelques μ . Mais le phénomène croît en intensité et en intérêt à mesure que le grossissement plus fort permet de percevoir des granulations plus fines ; il atteint le maximum lorsqu'on fait usage de l'ultra-microscope, dont la puissance d'analyse est beaucoup plus grande.

471. *Historique.* — Cette mobilité, dans les fluides, des particules de très petites dimensions est connue sous le nom de mouvement brownien, du nom de Robert Brown qui, en 1827, c'est-à-dire peu de temps après l'invention du microscope achromatique, le décrit pour la première fois.

Malgré ou peut-être même à cause de l'inattendu de ce phénomène, la découverte de Brown, confirmée par Muncke, ne donna lieu, pendant de longues années, à aucune observation nouvelle. Ce fut à la suite des travaux de Regnaud, puis de Wiener, que les physiciens qui, jusque-là, avaient complètement ignoré les faits décrits par Brown, commencèrent à en chercher une explication rigoureuse. Les mémoires de Schultze, Cantoni, Siegmund Exner, Dancer, Mensbrugghe, Jevons, se rapportent à cette période de l'histoire du mouvement brownien.

Après un nouveau silence, la question de l'origine de cette mobi-

lité fut reprise par Delsaux et Carbonnel qui cherchèrent à en donner une explication hydrodynamique. Des hypothèses confuses furent soutenues par Nøgeli, Maltèzos, Meade Bache, Spring. Enfin les travaux de Gouy, reprenant la théorie moléculaire de Wiener et de Delsaux et Carbonnel, apportèrent au problème une telle contribution, que l'on peut faire partir de leur publication l'ère de la période vraiment rigoureuse de l'étude du mouvement brownien. Félix Exner détermina d'une manière précise les conditions expérimentales de sa production, pendant qu'Einstein d'une part et Schmoluchowski d'autre part, en faisaient l'analyse mathématique et aboutissaient au groupement en une seule formule des divers facteurs auxquels ce phénomène est soumis.

La synthèse de ces divers travaux et la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux ont inspiré le beau travail de Jean Perrin, lequel constitue une magnifique mise au point objective d'une question qui, comme celle du mouvement moléculaire, semblait appartenir au domaine de la spéculation pure¹.

La plupart de ces études se rapportent au mouvement brownien qui agite les particules en suspension dans un liquide; celles de Puccianti et Vigezzi, Zsigmondy, Ehrenhaft, de Broglie, en généralisèrent l'application aux corpuscules suspendus dans les gaz.

Pendant que le mouvement brownien était ainsi l'objet d'études approfondies, au point de vue physique, les biologistes le négligeaient presque complètement. On ne trouve guère sur la question que quelques lignes magistrales de Ch. Robin. Bien que la constitution colloïdale reconnue du protoplasme eût dû donner aux recherches une certaine impulsion de ce côté, la bibliographie de cette question se résume en un travail important de Gaidukow sur le mouvement brownien dans les cellules végétales et quelques notes, plutôt négatives, d'A. Mayer et Schæffer.

472. *Description.* — Gouy a donné du mouvement brownien une excellente description qui mérite d'être citée en entier; car il semble que l'on ne puisse mieux dire :

« L'observateur voit avec admiration, s'il n'est pas depuis longtemps blasé sur l'intérêt de ce spectacle, que dans le champ du microscope tout est en mouvement. C'est l'agitation d'une fourmilière; chaque particule en suspension dans le liquide, sans en excepter une seule, se meut infatigablement en tous sens, sans s'écarter beaucoup de sa

1. Dans un livre récent sur *les atomes* (Paris, Alcan, 1913) Jean Perrin expose sous une forme accessible à tous, les données modernes sur l'agitation moléculaire et le mouvement brownien.

position moyenne. Le mouvement est essentiellement irrégulier; il semble qu'il résulte d'une succession rapide d'impulsions, agissant en tous sens sans être assujetties à aucune loi. C'est une sorte de trépidation ou d'oscillation sur place qui peut néanmoins, à la longue, produire des déplacements d'une certaine étendue et faire cheminer les particules au sein du liquide qui les entoure. Si ces particules sont de forme allongée ou présentent quelque point de repère sur leur surface, on reconnaît qu'elles tournent aussi sur elles-mêmes avec la même irrégularité apparente. Chaque particule se meut indépendamment de ses voisines; mais, par une circonstance toute naturelle, l'aspect général du phénomène est surtout frappant lorsque ces particules sont très nombreuses. Bien qu'à chaque instant ces mouvements ne paraissent obéir à aucune loi, néanmoins le phénomène, pris dans son ensemble, est d'une régularité évidente et se retrouve toujours avec les mêmes caractères généraux et la même valeur moyenne de ces oscillations irrégulières. »

Cette description met bien en relief les deux caractères principaux du mouvement brownien : la perennité et l'irrégularité.

473. *Durée.* — « Ce qui est réellement étrange et nouveau dans le mouvement brownien, dit Jean Perrin, c'est qu'il ne s'arrête jamais »; et, de fait, il est facile de constater que ce fourmillement, qui frappe si vivement l'observateur, n'est nullement temporaire et que, quelle que soit la durée de l'examen, on n'observe aucune tendance au repos. Ch. Robin rapporte qu'il a pu retrouver la même intensité de mouvement dans des préparations faites depuis près de vingt ans. Mais cette durée, pourtant considérable, n'est rien en comparaison de celle que l'on peut attribuer au mouvement qui agite les granulations, renfermées dans les inclusions liquides que présentent certains minéraux. Sur des lames minces de certaines roches quartzesuses, on peut, en effet, observer de petites cavités remplies de liquide, au milieu duquel se trouvent fréquemment en suspension une ou plusieurs petites bulles gazeuses. Or, ces inclusions, formées au début des temps géologiques, sont animées d'un mouvement brownien tout à fait net qui présente les mêmes caractères que ceux que l'on peut observer dans des préparations récentes.

474. *Irrégularité.* — La seconde caractéristique du mouvement brownien est son irrégularité. L'agitation n'est, en effet, nullement coordonnée; ni dans le sens horizontal, ni dans le sens vertical. Chaque particule semble absolument indépendante et la trajectoire qu'elle décrit est sans cesse interrompue par des changements de

vitesse et de direction. On dirait que les granules se bousculent les uns les autres, sans néanmoins venir jamais au contact immédiat.

M. Chaudesaigues qui, dans le laboratoire de Jean Perrin, a pointé le déplacement d'un très grand nombre de grains, a reconnu que ces mouvements obéissent à la loi du hasard (Laplace et Gauss), ce qui a permis de leur appliquer la loi d'irrégularité, indiquée par Maxwell pour la répartition des vitesses moléculaires autour de la vitesse moyenne.

Cette méthode mathématique a permis, comme nous le verrons plus loin, de calculer le déplacement moyen d'un granule, ou plutôt la projection sur un axe de son déplacement total pendant un temps donné, et d'apprécier les facteurs susceptibles d'influer sur la vitesse de ce déplacement. Ces facteurs, que l'expérience et la théorie démontrent être capables d'exercer une action sur le mouvement brownien, sont : le diamètre des granules, la viscosité du liquide, la température.

475. *Influence de la grosseur des grains.* — 1° *Diamètre des granules.* — Dès la découverte du mouvement brownien, tous les observateurs ont été d'accord pour admettre que les grosses granulations sont animées d'un mouvement beaucoup plus lent que les grains placés sur la limite même de la visibilité. Si, en effet, le corps en suspension atteint quelques μ , l'oscillation se fait presque sur place et le mouvement de translation est réduit au minimum. Jean Perrin, qui a fait des mensurations directes du déplacement de grains de mastic d'un diamètre de 11 μ , a pu constater que le déplacement horizontal moyen était par minute égal à 2 μ , 35.

On peut opposer à ce record de lenteur la description de Zsigmondy qui se rapporte à des particules d'hydrosols d'or, ayant un diamètre d'environ un centième de μ (10 $\mu\mu$) et se déplaçant avec une vitesse de 80 μ à la seconde. « Les petites particules d'or n'oscillent plus; elles se meuvent avec une merveilleuse rapidité. Qui a vu un essaim de mouches danser dans un rayon de soleil peut se représenter les mouvements des particules d'hydrosol d'or. Elles frétilent, dansent et sautent, s'approchent et se fuient si rapidement que l'on a peine à se reconnaître dans ce tumulte. »

L'observation ici est en complet accord avec la théorie et apporte une contribution importante à la vérification d'une des lois fondamentales de la théorie mathématique des mouvements moléculaires. D'après le théorème de l'équipartition de l'énergie, résultant laborieuse des travaux de Maxwell, Gibbs, Boltzmann, Jeans, Vant Hoff, Langevin, Einstein, on peut dire que, à une même température, toutes les molécules de tous les fluides ont la même énergie ciné-

tique moyenne et, par extension aux granules ultramicroscopiques et microscopiques, que les assemblages quelconques de molécules prennent au sein d'un fluide la même énergie cinétique moyenne de translation et de rotation, en ce qui regarde chaque degré de liberté.

On comprend donc facilement que cette énergie se traduise d'une manière beaucoup plus efficace sur des grains de petit volume que sur des granules plus volumineux.

Jean Perrin a également vérifié la vérité de ce théorème en ce qui concerne le mouvement de rotation des grains sur eux-mêmes, mouvement qui ne peut être directement mesuré que sur les grains d'un certain volume (10 à 15 μ).

476. Influence de la viscosité du fluide. — Le second facteur, agissant sur l'intensité du mouvement brownien, se rapporte à la viscosité du fluide dans lequel a lieu la suspension.

Nous disons fluide et non liquide; car Puccianti et Vigezzi, Zsigmondy, de Broglie, se sont attachés, dans leurs travaux, à montrer que le phénomène du mouvement brownien se manifeste dans les gaz et même y présente une intensité plus grande que dans les liquides. Ces auteurs ont pu, en effet, constater directement que les particules décelables par l'ultramicroscope dans la fumée du tabac, dans celle qui se forme par la rencontre des vapeurs d' HCl et d' AzH_3 , sont animées d'un mouvement d'oscillation rapide, d'une amplitude d'au moins 10 μ et d'un mouvement de translation plus important encore.

Il ne semble pas que la nature chimique du fluide joue un rôle quelconque dans la production du mouvement brownien qui, pour une matière insoluble, reste le même dans les milieux acides, basiques ou neutres. Seule, la viscosité du milieu, propriété physique, exerce une influence. On comprend facilement, en effet, que, l'impulsion cinétique restant la même, l'amplitude du mouvement et sa vitesse soient diminuées par l'augmentation des frottements intérieurs, dus à l'augmentation de la viscosité du fluide. Aussi voit-on les particules se ralentir et paraître presque complètement immobiles dans la glycérine, l'acide sulfurique, l'huile, la gélatine, etc.

Comme nous le verrons plus loin, le coefficient de viscosité apparaît dans la formule d'Einstein en même temps que la température.

477. Influence de la température. — De toutes les conditions extérieures, la chaleur est la seule qui exerce son influence sur le mouvement brownien.

Cette action, spécialement étudiée par Seddig, peut être directement

constatée et semble s'exercer de deux manières : d'une part en augmentant l'énergie cinétique de chaque grain : d'autre part, en agissant sur le coefficient de viscosité du liquide, qui, en général, diminue rapidement à mesure que la température croît.

Il est probable que, dans les conditions habituelles d'observation, le deuxième mode d'action est le plus important.

478. Indépendance relative du mouvement brownien vis-à-vis des autres facteurs. — Tels sont les facteurs du mouvement brownien dont l'action est certaine. Parmi les autres facteurs étudiés, l'action des uns semble nulle, celle des autres est douteuse.

Nature et forme du corps en suspension. — Parmi les premiers, nous devons mentionner la nature et la densité de l'élément en suspension dans le fluide. Qu'il s'agisse de particules solides, de gouttelettes liquides d'une émulsion ou même de très petites bulles de gaz, le mouvement semble le même, toutes choses égales d'ailleurs. La forme sphérique ou irrégulière ne semble exercer non plus aucune influence.

Ébranlements du sol. — Les conditions extérieures sont également sans action sur le mouvement brownien. Il est bien entendu que la première précaution prise par les observateurs, a été de se mettre à l'abri de tout ébranlement du sol pouvant se transmettre aux particules à travers le fluide. Gouy a tout spécialement étudié ces conditions et institué des expériences en se mettant complètement à l'abri de toute vibration extérieure. Il opéra la nuit, à la campagne, le microscope reposant sur un support flexible isolant l'appareil du sol. A côté de lui, à titre de témoin, était placé un vase contenant du mercure liquide, susceptible de déceler la moindre vibration par les ondulations de sa surface. Or, dans des conditions de complète stabilité, il put observer le mouvement brownien avec ses caractères et son intensité ordinaires et constater qu'il ne s'aceroit pas sensiblement lorsque les vibrations du sol deviennent appréciables.

Lumière. — Le même auteur, dans des expériences très minutieuses, montra que les changements d'intensité et de coloration de la lumière servant à l'éclairage du microscope n'exercent aucune influence sur les caractères du mouvement brownien. Il put, en effet, porter brusquement l'intensité de l'éclairage de 1 à 1 000, et réciproquement, sans modifier, même faiblement, le phénomène observé.

Courants de convection. — Quant aux courants de convection, dus à l'inégale répartition de la chaleur, il est possible de se mettre à l'abri de cette cause de mouvement. Du reste on ne pourrait imaginer des courants assez minimes pour être limités à l'action

sur un seul granule et l'on observe, au contraire, que, lorsqu'il existe des différences de température entre plusieurs points de la préparation, les courants entraînent largement tous les granules dans le même sens.

Phénomènes capillaires. — Il en est de même des phénomènes de capillarité et d'attraction des parois qui, comme l'a démontré Jean Perrin, n'exercent leur action que sur une très faible tranche du fluide.

Électrisation des granules. — Restent deux facteurs, certainement de second ordre, sur lesquels les auteurs ne sont pas entièrement d'accord.

Le premier consiste dans la charge électrique des granules. Contrairement à l'opinion de quelques observateurs antérieurs, opinion étayée du reste par aucun fait ni aucune déduction théorique, les recherches de Svedberg semblaient établir que l'électrisation des grains ne joue aucun rôle dans leur agitation. En ajoutant, en effet, de faibles quantités de sulfate d'aluminium à une solution colloïdale d'argent, de manière à renverser le signe de l'électrisation des granules, qui passait ainsi à un moment donné par une valeur nulle, Svedberg a observé, par des examens répétés, qu'à aucune période de l'expérience, on ne pouvait percevoir un ralentissement quelconque du mouvement brownien.

De même, Jean Perrin a constaté par des mensurations directes que l'addition d'acide en quantité faible, mais suffisante pour annuler, puis changer de signe l'électrisation que ces grains prennent par contact avec l'eau, n'altère pas, d'une manière appréciable, le mouvement des grains, si ces derniers sont éloignés des parois, c'est-à-dire échappent aux attractions capillaires.

Cette indépendance complète de l'agitation et de la charge des granules ne peut néanmoins s'accorder avec les observations récentes de de Broglie, qui a étudié l'influence exercée par le radium sur la mobilité des particules électrisées en suspension dans un gaz. Cet auteur a, en effet, noté que les rayons émanant du radium abaissent nettement la mobilité des particules à charges multiples, en même temps qu'ils ramènent leur électrisation à une valeur d'équilibre.

Nombre des granules en suspension. — Il se peut, du reste, que ces questions de charge électrique ne soient pas complètement étrangères à l'action du dernier facteur que nous ayons à étudier : nous voulons parler de la concentration de la suspension en granules.

Alors que beaucoup d'auteurs considèrent que chaque grain agit individuellement et ne semble ressentir en aucune façon l'influence des autres granules, même les plus rapprochés, certaines observations

semblent montrer que l'on ne doit pas généraliser ce fait d'une manière absolue. Zsigmondy avait déjà signalé que les mouvements de deux particules voisines ne paraissent pas toujours complètement indépendants et que souvent un grain se rapproche d'un autre, sans arriver toutefois jusqu'au contact, puis décrit autour de lui une évolution rapide et repart brusquement.

Dans certains cas particuliers, indiqués par Scarpa (acétate basique de fer), Cotton et Mouton (hydroxyde de fer colloïdal), l'action intergranulaire semble aboutir à une immobilisation des granules, qui ne reprennent leur mobilité pour un instant que si l'on imprime un léger dérangement au couvre-objet.

Enfin, Siedentopf a signalé récemment la différence qui existe entre les mouvements observés dans des suspensions concentrées ou diluées. Dans le premier cas, en effet, le mouvement oscillatoire domine, alors que le mouvement de translation l'emporte dans les solutions diluées. Il est difficile de ne pas voir là une action intergranulaire.

En résumé, action prédominante du volume des particules, un peu moindre de la viscosité du liquide et de la température, faible et même douteuse de l'électrisation des grains et de leur nombre, voilà à quoi se résument les divers facteurs agissant sur le mouvement brownien. Nous allons voir maintenant quelles sont les déductions théoriques qui découlent de ces faits.

479. *Hypothèses sur la cause du mouvement brownien.* — Et d'abord les résultats acquis par l'observation permettent de faire justice d'un certain nombre d'hypothèses qui ont été formulées pour l'explication du mouvement brownien.

Ce que nous avons dit plus haut nous permet d'éliminer toutes les hypothèses basées sur une communication des vibrations extérieures, sur un effet mécanique de la lumière analogue à celui que décele le radiomètre (Kolacek), sur l'extension périodique de mouvements de convection (Quincke) ou l'action de phénomènes capillaires. L'indifférence de la nature des granules en suspension ainsi que leur insolubilité réduit à néant la théorie de Meade Bache, qui met en cause les sources intérieures d'énergie du grain et celle de Mensbrugghe, qui compare le mouvement brownien à l'agitation du camphre à la surface de l'eau. Enfin, les travaux de Svedberg ont relégué au second plan l'influence contestée des forces électriques dont est chargé le grain et dont Jevons faisait le facteur principal du phénomène.

480. *Hypothèse moléculaire et théorie cinétique.* — Cette élimination laisse ainsi le champ libre à l'hypothèse moléculaire, formulée d'abord par Wiener, puis par Delsaux et Carbonnel. Gouy la fit sienne et l'appuya de nombreux faits expérimentaux. Voici en quoi elle consiste :

En face de l'hypothèse sur la matière, suivant laquelle les molécules sont habituellement à l'état de repos, s'élève, en s'appuyant chaque jour sur de nouveaux arguments, la théorie cinétique dans laquelle, au contraire, chaque molécule, chaque atome, est considéré comme animé de vitesses considérables même dans les corps qui nous paraissent à l'état d'immobilité parfaite. Cette apparence provient de ce que nous ne percevons pas chaque mouvement, mais seulement la résultante moyenne des mouvements qui agitent la matière. Si les mouvements moléculaires se compensent les uns les autres, c'est-à-dire si la résultante moyenne est nulle, comme cela se produirait dans le cas où l'agitation ne se manifesterait que sous forme d'oscillations d'égale amplitude et non coordonnées, nous avons l'illusion de l'immobilité. C'est cette immobilité apparente qui nous donne la sensation d'état solide. Dans les fluides, les mouvements prennent une amplitude plus grande et s'accompagnent d'un déplacement réel qui atteint son maximum dans les gaz.

La théorie cinétique semble maintenant établie sur des bases expérimentales et théoriques inattaquables et donne l'explication d'un grand nombre de faits.

D'une part, le rayonnement de la lumière et de la chaleur, phénomène dû à la production de vibrations extrêmement rapides, est incompatible avec l'immobilité du corps émetteur; d'autre part, la transformation du travail en chaleur ne se comprend guère sans l'hypothèse du mouvement moléculaire.

En ce qui concerne les gaz, le calcul, s'appuyant sur l'expérimentation, a réussi à fixer des données précises sur leur constitution; aussi peut-on dire que, si, pour les liquides et les solides, on n'a pas encore réussi à établir une théorie cinétique rendant compte de tous les faits d'une manière complètement satisfaisante, on est, en ce qui concerne les gaz, parvenu à établir un corps de doctrine qui semble définitif.

Les deux principes qui en forment la base sont :

1° La loi d'Avogadro-Ampère, que l'on peut énoncer ainsi : *Deux masses gazeuses quelconques de même volume à la même température et à la même pression renferment le même nombre de molécules, ou, plus brièvement, avec Jean Perrin : deux molécules-grammes de corps quelconques contiennent le même nombre de molécules.*

2° La loi de l'équipartition de l'énergie à laquelle nous avons déjà fait allusion et qui peut s'exprimer ainsi :

A une même température, l'énergie cinétique moyenne de toute molécule gazeuse a la même valeur; cette valeur commune croît proportionnellement à la température absolue.

L'énergie cinétique moyenne étant égale à la moitié du produit de la masse de la molécule par le carré de sa vitesse, cette constante permet le calcul facile de cette dernière en fonction de la masse, c'est-à-dire du poids moléculaire, ce dernier étant le nombre qui mesure la masse de gaz de volumes égaux.

La vitesse de la molécule d'hydrogène est d'environ 1 850 mètres par seconde à la température ordinaire. On peut en déduire que celle de la molécule d'oxygène, pesant 16 fois plus, a pour valeur $\frac{1850}{4}$, soit 460 mètres. Celle de l'azote est un peu plus grande : 490 mètres environ.

Mais ce parcours ne saurait se développer rectilignement sans que la molécule en mouvement ne se heurte aux autres molécules voisines. Des méthodes diverses de calcul ont montré que le nombre de molécules contenues dans la molécule-gramme d'un gaz est d'environ 7^{23} , c'est-à-dire du nombre 7 suivi de 23 zéros. Il est difficile de se faire une idée exacte de l'énormité de ce chiffre. Mais on peut concrétiser cette notion en calculant le nombre de molécules d'hydrogène contenues dans un millimètre cube et qui s'élève à environ 3×16^{16} . Pour arriver à des chiffres de notion courante, il faudrait abaisser la pression à un millionième d'atmosphère, comme dans un tube de Crookes à vide avancé et dans lequel un millimètre cube contient encore 30 milliards de molécules gazeuses.

On conçoit donc facilement que le déplacement de chaque molécule soit limité par les heurts avec les molécules voisines. Ces chocs étant irréguliers, les très petits trajets, effectués en ligne droite, le sont aussi et l'on ne peut connaître que leur valeur moyenne, à laquelle on donne le nom de libre parcours moyen des molécules gazeuses. Aux conditions ordinaires de température et de pression, sa mesure est de l'ordre du dix-millième de millimètre ($0,1 \mu$ ou $100 \mu\mu$) pour l'azote et l'oxygène, le double environ pour l'hydrogène, la moitié pour le chlore et l'éthylène.

Du moment que nous sommes en possession de chiffres, indiquant la vitesse moyenne d'une molécule de gaz et le libre parcours moyen, il est facile de calculer le nombre de chocs subis par elle à chaque seconde. En chiffres ronds, les molécules des gaz de l'air qui parcourent environ 500 mètres par seconde avec un libre parcours

de 0 μ , 1, se heurtent 5 milliards de fois par seconde. Les heurts sont-ils des chocs proprement dits amenant les molécules au contact? il est permis d'en douter. L'hypothèse de Brillouin nous semble plus vraisemblable; d'après cet auteur, les molécules exercent les unes sur les autres une répulsion très intense à très petite distance et une attraction rapidement décroissante au delà.

C'est cet ensemble de notions que l'on a cherché à appliquer au mouvement brownien. On comprend facilement qu'au milieu de toute cette agitation moléculaire, les particules en suspension dans un fluide se trouvent dans la situation d'un corps flottant au gré des vagues et intègrent, sous forme de mouvements perceptibles à nos moyens d'investigation, les chocs, presque incommensurables par leur petitesse et leur nombre, qu'ils subissent de la part des molécules du fluide qui les entoure. Plus les particules seront grosses, plus la somme algébrique des effets dus à ces chocs tendra à devenir nulle.

481. *Étude mathématique du mouvement brownien.* — Einstein et M. Schmoluchowski ont analysé mathématiquement les conditions de production du mouvement brownien. Einstein est arrivé à deux formules assez simples, l'une pour le déplacement moyen du granule projeté sur un axe horizontal, l'autre pour le mouvement de rotation des grains sur eux-mêmes.

Ces deux formules sont basées sur le rapport qui existe entre le déplacement et le coefficient de diffusion des molécules inégalement réparties dans un fluide.

Dans la première : $\Delta^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\alpha\zeta}$, Δ^2 représente en centimètres le carré moyen de la projection du déplacement sur un axe : τ la durée en secondes de l'expérience : R la constante des gaz, soit : $83 \cdot 10^6$: T la température absolue, c'est-à-dire la température en degrés centigrades augmentée de 273 : N le nombre de molécules contenues dans une molécule-gramme, soit $7 \cdot 10^{23}$: α le rayon du grain supposé sphérique et ζ le coefficient de viscosité du fluide dans lequel le grain se trouve en suspension.

Les paramètres restant les mêmes, l'équation suivante donne la détermination du carré moyen ω^2 de la rotation du grain autour d'un axe.

$$\omega^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\zeta\alpha^3}$$

Nous voyons que ces formules tiennent compte des divers facteurs qui, comme l'a montré l'expérience, exercent une action certaine sur l'intensité du mouvement brownien.

Par contre, elles négligent les deux facteurs douteux, c'est-à-dire la concentration des granules dans la suspension et la charge électrique.

Ce ne sont donc que des lois approchées, d'autant qu'elles se basent, comme toutes les lois physiques, sur un certain nombre d'hypothèses. Je ne parle pas, bien entendu, des hypothèses fondamentales, telles que la valeur numérique de la température absolue, celles de la constante du gaz et du nombre de molécules. Mais ces formules admettent comme démontré : 1° que l'énergie cinétique moléculaire moyenne est proportionnelle à la température absolue ; 2° que l'énergie moyenne d'un granule est égale à l'énergie moléculaire.

A propos de la première hypothèse, nous devons mentionner que M. Brillouin rappelait encore récemment que cette proportionnalité ne semble pas démontrée et que tous les raisonnements, sur lesquels elle est basée, négligent l'action que peut avoir l'agitation moléculaire sur l'énergie potentielle moyenne.

482. *Détermination de l'énergie moyenne d'un granule.* — La seconde hypothèse a été vérifiée par Jean Perrin dans des expériences qui ont, pour le sujet qui nous occupe, une telle importance que nous devons les exposer avec quelque détail.

Prenant comme point de départ la loi de répartition des molécules de gaz suivant l'altitude, sous l'influence de l'attraction terrestre, cet expérimentateur s'est demandé s'il était possible de vérifier l'application de cette loi à la répartition, sous la même influence, des granules en suspension dans un liquide.

Sans en rechercher la genèse mathématique, disons que l'on arrive facilement à l'équation suivante :

$$\frac{2}{3} W \log \frac{n_0}{n} = \varphi (\Delta - \delta) gh$$

dans laquelle W désigne l'énergie granulaire moyenne : n_0 et n la concentration des granules en deux points, dont la différence de niveau est h : φ le volume de chaque granule : Δ sa densité : δ la densité du liquide intergranulaire : g , l'accélération de la pesanteur.

Il est évident que, si l'on peut, dans cette équation, apporter des chiffres connus pour toutes les valeurs autres que W , il devient possible de déterminer W et de vérifier si sa valeur se rapproche de celle qui a été approximativement assignée à l'énergie moléculaire ; c'est cette tâche ardue que Jean Perrin a réussi à remplir.

Il a vérifié d'abord que les émulsions de gomme gutte et de mastic

se composent de grains à peu près sphériques; ce qui permet l'application d'une formule simple à l'évaluation de leur volume. Puis, à l'aide de centrifugations fractionnées successives, il obtint des suspensions se composant de grains bien lavés et ayant des rayons sensiblement égaux, suspensions auxquelles il put donner le nom d'émulsions uniformes.

Il détermina ensuite la densité des granules par deux procédés : directement en évaluant, par la méthode du flacon, le volume des grains et leur masse, puis indirectement, en déterminant la densité d'une solution de bromure de potassium dans laquelle se tiennent suspendus, sans s'élever ni s'abaisser, des fragments de la résine dont sont composés les grains.

Le rayon des granules fut ensuite mesuré de trois manières différentes : 1° En leur appliquant la loi de Stokes, relative au mouvement d'une sphère dans un liquide visqueux. Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$6 \pi \zeta a v = \frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta) g$$

dans laquelle ζ , a , Δ , δ , g ont la même signification que dans les équations précédentes, et v représente la vitesse de chute de la sphère. Cette vitesse est directement mesurable par la détermination de la zone de clarification, en un temps donné, d'une émulsion contenue dans un long tube capillaire maintenu au thermostat.

2° Le diamètre peut être également calculé, en comptant les grains contenus dans une émulsion titrée. Ce dénombrement s'effectue directement sur les granules qui viennent se coller aux parois d'une cellule à numération de globules.

3° On peut aussi apprécier ce diamètre en divisant par le nombre de grains la longueur de bâtonnets rectilignes que forment parfois les granules en s'agglutinant en chaînettes.

Ces trois méthodes ont donné à Jean Perrin des résultats concordants, ce qui vérifie la légitimité de l'application de la loi de Stokes aux émulsions étendues.

Ces procédés de mensuration ont ainsi permis de déterminer expérimentalement les termes φ et Δ de l'équation. n_0 , n , h , sont obtenus directement par l'examen microscopique.

Il suffit pour cela de placer une gouttelette de l'émulsion dans une cellule de verre à examen microscopique et de compter le nombre de grains contenus dans le champ du microscope à différentes hauteurs. h est donné par la vis micrométrique du microscope, si l'on se sert d'un objectif à immersion homogène; n_0 et n correspondent au

nombre de grains contenus dans le champ du microscope aux différentes hauteurs. Avec un fort grossissement, le peu de profondeur du champ de l'objectif ne permet de voir nettement que les grains situés dans une tranche horizontale très mince, dont l'épaisseur est de l'ordre du μ . La détermination plus exacte de cette épaisseur n'est du reste pas nécessaire, puisqu'elle est la même aux deux niveaux considérés.

Tous ces facteurs ayant été ainsi déterminés par l'expérience, Jean Perrin put ainsi obtenir directement la valeur de W et vérifier si le rapport $N' = \frac{3RT}{2W}$ est égal à l'expression $N = \frac{3RT}{2w}$, c'est-à-dire à la constante d'Avogadro 7.10^{23} , telle qu'elle a été déterminée par divers procédés (diffusion, mobilité des ions, couleur bleue du ciel, charge des ions dans un gaz, phénomènes radioactifs, loi du rayonnement des corps noirs).

Or, les expériences, en se servant soit de la gomme-gutte, soit du mastic, ont donné un résultat rigoureusement égal à la moyenne des valeurs de N , obtenues avec les autres méthodes. On peut donc considérer que l'observation de la répartition, sous l'influence de la pesanteur, des grains mobiles dans un liquide vérifié d'une manière objective à la loi de l'équipartition de l'énergie.

D'autre part, avec les données qu'il avait obtenues par l'expérience, Jean Perrin put vérifier, contrairement à quelques observations de Victor Henri, l'exactitude des formules d'Einstein sur le déplacement moyen et la rotation des granules; la légitimité, expérimentalement démontrée, de l'application de la loi de Stokes aux émulsions uniformes, enlève à ces formules leur caractère purement spéculatif.

La réalité moléculaire. — Grâce à ces expériences, à celles de Perrin et Dabrowsky, de de Broglie, l'hypothèse qui attribue l'origine du mouvement brownien à l'agitation moléculaire, se vérifie par trois méthodes convergentes; désormais les théories moléculaires possèdent une base expérimentale solide et une réalité objective qui leur manquaient jusqu'ici.

Si j'ai insisté ainsi sur ces faits qui, au premier abord, semblent nous entraîner loin de notre but, c'est que le concept de la réalité des molécules et de leurs mouvements continuels est trop négligé par les biologistes. La théorie actuelle du mouvement brownien rend ce concept facilement objectif; il est donc nécessaire que, dans l'étude des phénomènes de la vie, il prenne une importance qui lui a été jusqu'ici refusée. La matière ne doit pas être examinée par les biologistes à l'état statique, qui ne correspond pas à la réalité des

faits, mais bien à l'état dynamique. On est surpris de la rareté des travaux de physiologie générale où il est tenu compte de cette condition primordiale.

ÉTUDE PHYSIOLOGIQUE

483. *Le mouvement brownien dans les cellules vivantes.* — Ainsi que nous l'avons dit plus haut, on est étonné de la pauvreté de la bibliographie en ce qui concerne le mouvement brownien dans l'intimité du protoplasma vivant.

Gaidukow a surtout étudié à ce point de vue les cellules végétales. Il a trouvé que, soit dans les végétaux supérieurs, soit dans les algues, telles que les Vaucheria ou les Oscillaires, le protoplasma contient une grande quantité de granulations, animées de vifs mouvements browniens, et il a montré que tous les agents qui tuent la cellule arrêtent ce mouvement et immobilisent les granulations.

Dès 1891, j'avais, dans un travail en collaboration avec M. Troisier, signalé les mouvements browniens intenses qui agitent les petits granules, sis à l'intérieur des vacuoles dans les cellules de levure. Avec l'ultramicroscope, on peut plus facilement encore constater cette mobilité et apercevoir des granulations plus fines que celles qui sont perceptibles au microscope ordinaire. La même observation peut être faite sur les vacuoles que l'on distingue dans le protoplasma des filaments mycéliens des hyphomycètes et, d'une manière générale, dans toutes les vacuoles protoplasmiques.

Il ne faut donc pas généraliser les conclusions d'André Mayer et Schæffer qui, examinant de nombreuses cellules animales à l'ultramicroscope, n'y virent aucun mouvement brownien et considérèrent le protoplasma comme un gel.

D'après mes recherches, cette règle comporte de nombreuses exceptions; toutefois les observations de ce genre sont extrêmement délicates, en raison de l'altérabilité très grande du protoplasma vivant et de son extrême sensibilité aux variations physiques ou chimiques du milieu liquide dans lequel se fait l'examen.

484. *Mouvement brownien dans les cellules salivaires.* — Le mieux semble être d'examiner les cellules dans leur milieu naturel, pour surprendre, avec le plus possible de chances de vérité, les détails de leur structure et des mouvements dont elles peuvent être le siège. Les éléments figurés que l'on rencontre normalement dans les sécrétions se prêtent bien à cet examen. Dans cette catégorie,

les cellules arrondies et granuleuses, que l'on trouve constamment dans la salive et que l'on désigne sous le nom de corpuscules salivaires, sont certainement celles dont l'observation est le plus facile. Or, avec un bon objectif apochromatique, on distingue admirablement l'intensité du mouvement brownien dont sont animées les granulations qui forment la majeure partie du protoplasma. Mais, à l'ultramicroscope, le spectacle est absolument saisissant, tellement qu'il ne saurait venir à l'idée de l'observateur qu'un phénomène aussi intense soit négligeable au point de vue physiologique. Lorsqu'on ajoute à la préparation, de petites quantités d'acide acétique, les granulations pâlissent, puis disparaissent. Si, au contraire, on introduit une solution saline concentrée ou un coagulant quelconque (sels de mercure, formol, etc.), les mouvements se ralentissent rapidement et s'arrêtent, comme si le milieu, dans lequel se meuvent les granulations, augmentait progressivement de viscosité jusqu'à arriver à l'état solide. En tenant compte de ce que les fixateurs provoquent dans l'intimité du protoplasma la production d'une apparence granulaire ou réticulaire que les réactifs colorants peuvent ensuite mettre en évidence, il est permis de se demander si l'apparence homogène et immobile du protoplasma, qui est incontestable lorsqu'on examine des cellules d'organes dissociés dans leur suc, ne correspond pas à l'état de repos du protoplasma. Au contraire, la structure granulaire et la mobilité appartiendraient à l'état d'activité protoplasmique. Il faut se souvenir en effet que, dans bien des cas (cellules glandulaires, cellules phosphorescentes), l'irritation a pour résultat de produire à la fois la tuméfaction et le trouble du protoplasma cellulaire. Si nous admettons que, sous l'influence de l'imbibition, il y a distension, puis rupture d'un réseau intracellulaire peu élastique, inaccessible à nos moyens d'investigation lorsque les mailles en sont accolées les unes aux autres, nous trouvons dans ce que nous avons dit à propos des colloïdes organiques (§ 443), une explication des phénomènes constatés. Nous reviendrons du reste sur ce point à propos du mécanisme de la sécrétion des diastases (chap. XXXIX).

483. *Le mouvement brownien, le mouvement moléculaire et le principe de Carnot.* — L'étude du mouvement brownien présente, au point de vue des conceptions métaphysiques sur les rapports de la matière et de l'énergie, une importance de premier ordre.

D'une part, en effet, il représente, comme l'a indiqué Gouy, et comme l'a remarquablement développé Jean Perrin, une manifestation objective du mouvement moléculaire et, par cela même, constitue une preuve expérimentale de l'hypothèse cinétique. L'accord parfait

entre les chiffres donnés par la théorie et ceux obtenus par l'observation, est une preuve, qui semble irréfutable, de l'existence réelle des molécules et de l'équipartition de l'énergie entre elles; ces deux concepts capitaux passent donc du domaine de la spéculation pure dans celui des faits objectifs. Ce progrès peut être considéré comme un des plus importants parmi ceux qu'a accomplis la science durant ces dernières années.

Il n'est pas possible qu'un tel changement puisse laisser le biologiste indifférent; car il semble évident que la notion complexe de la vie doit être forcément influencée par l'intervention de la conception cinétique de la matière qui compose les êtres vivants.

D'autre part, l'existence du mouvement brownien éveille forcément l'idée de restrictions possibles au principe de Carnot. On sait que l'on peut exprimer de bien des manières différentes ce second principe de la thermodynamique. Nous ne pouvons qu'en effleurer très brièvement la discussion, que l'on trouvera développée dans les ouvrages de Duhem, de Jean Perrin, et le livre de B. Brunhes sur la dégradation de l'énergie (chap. xiv).

De toute manière, Carnot, puis Clausius ont établi en substance que si, conformément au premier principe de la thermodynamique, la quantité d'énergie présente dans un système isolé est constante, il existe des différences dans la qualité de cette énergie. Certaines formes sont dites supérieures et peuvent être intégralement transformées en travail : ce sont les énergies mécanique, élastique, électrique et chimique. D'autres, au contraire, bien qu'équivalentes au point de vue quantitatif, ne peuvent être en totalité transformées en travail; ce sont les formes inférieures de l'énergie dont la chaleur forme le type et qui comprennent, en outre, la lumière et les chaleurs latentes correspondant aux changements d'état physique.

D'après le deuxième principe de la thermodynamique, les transformations naturelles de l'énergie s'opèrent toujours dans le sens de la dégradation, c'est-à-dire que les formes supérieures ont une tendance à se convertir en formes inférieures. La marche inverse ne s'accomplit jamais naturellement et elle nécessite la réalisation simultanée d'une transformation naturelle au moins équivalente. Tel est, dans une de ses formes les plus accessibles, le principe de Carnot-Clausius.

On peut encore dire, avec Lord Kelvin, qu'il est impossible de faire fonctionner une machine thermique produisant du travail en ne disposant que d'une seule source de température, ou encore qu'il ne se peut pas que, dans un système isolé, tous les autres corps ayant repris leur état initial, un seul corps n'ait fait que se refroidir en produisant du travail sans subir d'autres changements.

Il est clair que la généralisation du principe de Carnot-Clausius exclut la possibilité du mouvement perpétuel.

L'existence permanente du mouvement brownien dans un milieu de température uniforme semble, dès le premier abord, en contradiction avec le principe de Carnot-Clausius et peut donner un corps à des réflexions déjà anciennes sur les limites dans lesquelles le principe de Carnot est applicable.

Le mouvement moléculaire ou l'agitation thermique, ce qui est la même chose sous un autre nom, n'est pas utilisable, c'est-à-dire directement transformable en travail, parce qu'il n'est pas orienté. Les chocs se produisant dans tous les sens, le travail que leur somme aggrégée représente, a d'autant plus de chances d'être nul que la quantité de molécules considérées est plus considérable; car la diversité de leur orientation a pour résultat de neutraliser leurs effets.

Le principe de Carnot est donc une vérité statistique et, comme tous les principes de ce genre, il n'est plus applicable lorsque le nombre de molécules en présence s'abaisse assez pour que l'inégalité des vitesses moléculaires donne lieu à une résultante différente de zéro.

Maxwell avait indiqué, dans sa célèbre fiction des « démons », la manière dont il serait possible de tourner le principe de Carnot. Il suppose une chambre remplie de gaz à une température uniforme; cette chambre est divisée en deux parties par une cloison percée de trous assez petits pour ne laisser passer qu'une seule molécule à la fois. Chaque trou est pourvu d'une petite soupape que peut à volonté ouvrir ou fermer un petit être subtil, un « démon », capable de manier les molécules, de la même manière que nous manions une balle de caoutchouc. Autour de chaque orifice, il se produit une grande agitation et les molécules viennent frapper la cloison avec des vitesses diverses. Si le « démon », chargé de veiller à l'ordre, ouvre la soupape de manière à laisser passer de droite à gauche les molécules ayant la plus grande vitesse et de gauche à droite celles dont la vitesse est inférieure à la moyenne, il aura, au bout d'un certain temps, opéré un triage entre les molécules et, sans produire aucun travail, créé une inégalité d'énergie ou de température entre les deux parties de la chambre, en mettant en œuvre les inévitables et sous un aspect uniforme.

Cette hypothèse prend un caractère concret si on l'applique aux granulations agitées par le mouvement brownien. Elles agitent à leur surface les chocs résultant du mouvement moléculaire, mais en si petit nombre que la résultante n'est point nulle et qu'il en

résulte la production d'un travail. En effet le déplacement des particules, qui sont obligées de vaincre la résistance due à la viscosité du milieu dans lequel elles se meuvent. correspond à un travail que son défaut d'orientation seul rend inutilisable. Si l'on considère un temps suffisamment court, le principe de Carnot n'est donc pas applicable à un espace que l'ultramicroscope et même le microscope ordinaire rend parfaitement perceptible à nos sens.

L'agitation moléculaire serait donc directement utilisable et pourrait produire un travail par l'intermédiaire du mouvement brownien, si ce dernier était convenablement orienté. Il y a là une possibilité que les biologistes ne doivent pas perdre de vue. Si l'on réfléchit que les actes vitaux ne sont autre chose que l'intégration de transformations d'énergie se passant dans des espaces de l'ordre de ceux auxquels le principe de Carnot n'est pas applicable, il n'apparaît plus comme nécessaire que les phénomènes biologiques soient soumis au deuxième principe de la thermodynamique. Ceci pourrait donner l'explication des particularités de l'énergétique vitale et du retard apporté par les êtres vivants à la dégradation universelle de l'énergie (voir Brunhes, chap. XIII). Ce que nous avons dit plus haut tant de la fonction chlorophyllienne que des variations du mouvement brownien dans les cellules à l'état de repos et à l'état d'activité, permet de donner à cette possibilité une signification objective.

BIBLIOGRAPHIE

- ROBERT BROWN. *Ann. des sciences naturelles*, 1828, t. 14, p. 341; 1830, t. 19, p. 104. — *Poggend. Ann.*, 1828, t. 14, p. 294.
- MUNCKE. *Poggend. Ann.*, 1829, t. 17, p. 159.
- REGNAULD. *Journ. de Pharmacie*, 1857, série III, t. 34, p. 141.
- WIENER. *Poggend. Ann.*, 1863, t. 118, p. 79.
- SCHULTZE. *Poggend. Ann.*, 1866, t. 129, p. 366.
- CANTONI. *Nuovo cimiento*, 1867, t. 27, p. 156. — *Rendic. Inst. Lomb.*, 1868, t. 14, p. 56.
- EYNER (Siegfried). *Wien. Sitzungsber.*, 1867, t. 116, p. 56.
- DANGER. *Proceed. Manch. Societ.*, 1869, t. 19, p. 82.
- MENSBURGH. *Poggend. Annal.*, 1869, t. 138, p. 323.
- JEVONS. *Proceed. Manch. Society*, 1869, t. 19, p. 78.
- P. P. DELSAUX et CARBONNEL. *Revue des questions scientifiques*, 1877, 1879.
- NOEGELI. *Manch. Sitzungsber.*, 1879, p. 339.
- MALTÉZOS. *C. R. Acad. sciences*, 1895, t. 121, p. 303. — *Ann. chim. et physique*, 1894, t. 1, p. 559.
- MEADE BACHE. *Proceed. Amer. Phil. Soc.*, 1894, t. 33. — *Chem. News.*, 1895, t. 71, p. 47.
- SPRING. *Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas*, 1900, p. 204.
- GOLY. *C. R. Acad. sciences*, 1889, t. 109, p. 102. — *Rev. gén. des sciences*, 1895, t. 6, p. 1. — *Journ. physique*, 1888, t. 7, p. 561.
- EYNER (Félix). *Drudes Ann. d. Physik.*, 1900, t. 2, p. 843.
- EINSTEIN. *Drudes Ann. d. Physik.*, 1903, t. 17, p. 549; 1906, t. 19, p. 371. — *Zeitsch. f. Elektrochem.*, 1908, t. 14, p. 285.
- SCHMOLCZOWSKI. *Bull. Acad. sciences*, Cracovie, 1906, p. 578.
- JEAN PERRIN. *Ann. de chimie et de physique*, 1909, série VIII, t. 18, p. 5. — *Journ. de chimie physique*, 1905, t. 3, p. 57. — *Les Principes*, Paris, Gauthier-Villars, 1903.

- PUCCIANTI et VIGEZI. *Arch. di Fisiologia*, 1904, t. 2, p. 318.
- ZSIGMONDY. *Zur Erkenntniss der Kolloïde*, Leipzig, 1905.
- EHRENHAFT. *Wien. Sitzungber.*, 1907 et 1909. — *Physik. Zeitschrift*, 1909, p. 303.
- DE BROGLIE. *Société française de physique*, 4 juin 1909. — *C. R. Acad. sciences*, 26 avril 1909.
— *Radium*, 1909, t. 6, p. 203.
- CH. ROBIN. *Traité du microscope*, Paris, 1871, p. 526.
- GAIDUKOV. *Ber. d. deuts. Bot. Gesell.*, 1906, t. 24, p. 107, 155, 192. — *Centralbl. f. bakt.*, II, 1906, t. 26, p. 667.
- A. MAYER et SCHEFFER. *C. R. Soc. biol.*, 1908, t. 64, p. 681.
- CHAUDESAIGUES. *C. R. Acad. sciences*, 1908, t. 157, p. 1044. — *Dipl. études*, Paris, 1909.
- MAXWELL, GIBBS, etc., cités par Jean Perrin. *Ann. de phys. et de chim.*, 1909, série VIII, t. 18, p. 28.
- SEDDIG. *Physik. Zeitschrift*, 1908, t. 9, p. 465.
- SVEDBERG. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1906, t. 12, p. 853; 1909, t. 57, p. 105.
- SCARPA. *Arch. de Fisiologia*, 1904, t. 2, p. 325.
- COTTON et MOUTON. *Les ultramicroscopes, les objets ultramicroscopiques*, Paris, Masson, 1906.
- SIEDENTOPF. *Zeits. f. chim. et industr. Koll.*, 1906, p. 173.
- QUINCKE. *Naturf. Vers. Dusseldorf*, 1898, p. 28. — *Beibl.*, 1898, t. 23, p. 934.
- M. BRILLOUIN. *Ann. chim. et physique*, série VIII, 1909, t. 18, novembre.
- VICTOR HENRI. *C. R. Acad. sciences*, 1908, 18 mai, 6 juillet.
- J. PERRIN et DABROWSKI. *C. R. Acad. sciences*, 30 août 1909.
- ACHALME et TROISIER. *Arch. de médecine expérimentale*, 1893, p. 29.
- BERNARD BRUNHES. *La dégradation de l'énergie. Bibl. philos. scientif.*, Paris, Flammarion, 1908.
- CARNOT. *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, Paris, 1824, réédité, Hermann, 1903.
- CLAUSIUS. *Pogg. Ann.*, t. 79, pp. 369 et 500. — *Mechanische Wärmetheorie*, Brunswick, 1876.
- MAXWELL. *Theory of heat*, p. 308.

CHAPITRE XXXII

LES LOIS D'ACTION DES DIASTASES

486. *Lois générales des diastases.* — La question qui intéresse le plus les biologistes, tant au point de vue pratique qu'au point de vue philosophique, est de savoir si les règles de la chimie ordinaire sont applicables aux actions diastatiques et, dans la négative, en quoi et pourquoi les lois qui régissent les diastases diffèrent de celles qui règlent les réactions des corps dépourvus de vie. Au premier abord, l'intérêt capital de ce problème peut échapper à certains observateurs auxquels les considérations mathématiques inspirent souvent une aversion, qui ne va pas toujours sans défiance. Mais il ne s'agit, on le voit, de rien moins que de décider si le monde vivant est régi, au point de vue chimico-physique, par des lois spéciales ou si la vie peut ne former qu'un chapitre spécial — certes le plus compliqué de tous — de la chimie physique générale. Nous aurons donc à considérer dans ce chapitre : 1° les lois des diastases telles qu'elles devraient être dans l'hypothèse d'une identité avec les lois de la chimie ordinaire; 2° les faits montrant que cette identité, au moins en apparence, n'existe pas; 3° les explications qui ont été proposées des différences qui apparaissent et les formules qui donnent la meilleure interprétation des résultats expérimentaux. C'est évidemment là que nous serons obligés de faire les plus grands efforts pour ne pas sortir des limites de la mathématique élémentaire.

Les réactions chimiques sont régies par une loi qui, formulée par Berthollet dès 1803, a été ensuite contrôlée par Guldberg et Waage et porte parfois le nom de ces deux derniers auteurs. C'est la loi de l'action chimique des masses, ou, plus brièvement, la loi des masses, suivant laquelle l'action chimique d'un corps est proportionnelle à sa concentration.

On peut mesurer la valeur de cette action par la vitesse de transformation chimique du ou des corps considérés, c'est-à-dire par le rapport entre la quantité de substance transformée et le temps nécessaire à sa transformation (Voir chap. xxvii).

487. *Première méthode de mesure. Détermination de K.* — En désignant par a et a_1 la concentration des deux corps en réaction et par K un coefficient dit coefficient d'affinité, qui dépend de l'ensemble des conditions physiques du milieu où se trouve le système considéré, mais qui, bien entendu, est constant pour chaque cas particulier, on peut exprimer la loi des masses de la manière suivante :

$$v = Kaa_1.$$

La vitesse v représente alors la quantité de matière transformée dans l'unité de temps, soit la seconde en unités C. G. S. Mais il faut tenir compte du fait suivant : au fur et à mesure des progrès de la réaction, la concentration des deux corps a et a_1 diminue, puisqu'ils ont réagi l'un sur l'autre pour former des corps différents, soit b et b_1 . Il y a lieu alors de considérer plusieurs cas : 1° Les corps formés b et b_1 , peuvent disparaître du système par dégagement gazeux ou précipitation, et nous nous trouverons simplement en présence d'une diminution progressive de la concentration des deux corps a et a_1 ; 2° le ou les corps formés ne disparaissent pas du système, mais n'empêchent pas la réaction de se poursuivre pratiquement jusqu'au bout; 3° le ou les corps formés restent dans le système, mais aboutissent à une réaction d'équilibre, c'est-à-dire que la vitesse Kaa_1 devient égale à une vitesse en sens inverse K_1bb_1 suivant laquelle les deux corps formés sont susceptibles de se combiner réversiblement pour régénérer a et a_1 . De cette manière, on arrive à un équilibre ou à une immobilité chimique apparente, correspondant à l'équation :

$$Kaa_1 = K_1bb_1.$$

Ce dernier cas est plus compliqué que les deux précédents, que l'on peut formuler de la manière suivante; en exprimant par x la quantité de matière transformée antérieurement au moment où l'on considère la vitesse de réaction :

$$v = K(a - x)(a_1 - x).$$

Comme cette modification de concentration est continue, puisque x croît sans cesse aux dépens de a et de a_1 , on est obligé, si l'on veut énoncer une loi générale, de considérer un point déterminé de la réaction. Ce point correspond à un temps infiniment petit dt , pen-

dant lequel une quantité de substance infiniment petite dx est transformée. La vitesse de réaction pendant cette période sera donc $\frac{dx}{dt}$ et aura pour expression :

$$v = \frac{dx}{dt} = K(a-x)(a_1-x).$$

Cette équation s'applique au cas où les deux corps entrent en réaction, mais l'on peut étudier un cas encore plus simple, celui où un seul corps se transforme, c'est-à-dire où la réaction est monomoléculaire. Il n'y a plus alors à considérer, suivant la loi des masses, qu'une seule concentration $v = Ka$, et l'équation différentielle précédente devient :

$$v = \frac{dx}{dt} = K(a-x).$$

En intégrant, on arrive à pouvoir calculer K sans faire intervenir de quantités infiniment petites, et l'on a :

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Pour constater si la réaction suit une loi conforme à la loi des masses, il n'y a plus qu'à vérifier si K reste bien constant pendant tout le temps de la transformation.

Nous avons insisté sur ce mode d'étude de l'influence de la concentration sur la réaction, parce que dans les ouvrages allemands et les travaux français postérieurs à ceux de Victor Henri, cette méthode est à peu près la seule utilisée pour la discussion des lois diastiques.

Deuxième méthode. — Il en existe pourtant une autre, plus simple, qui permet d'arriver au même résultat et doit servir à contrôler l'expérience précédente. Elle consiste à mesurer la quantité de matière transformée pendant le même temps dans deux systèmes contenant le même corps à deux concentrations différentes.

Il est, en effet, évident que les quantités de matière transformées dans le même temps sont proportionnelles aux vitesses de cette transformation. Si donc nous examinons deux concentrations, dont l'une est multiple de l'autre, nous avons :

$$\frac{x'}{x} = \frac{v'}{v} = \frac{Ka}{Kna} = n.$$

Le rapport entre les quantités de matière transformée doit donc

être égal au rapport des deux concentrations, si la loi des masses est vérifiée. Ceci est du reste évident.

Si cette égalité ne se produit pas, on peut en conclure : ou bien que la réaction ne suit pas la loi des masses, ou bien que les conditions qui déterminent le coefficient d'affinité K ne sont pas les mêmes dans les deux expériences.

Troisième méthode. — On peut encore varier le mode expérimental de la manière suivante : au lieu de déterminer les quantités de matière transformées dans des temps égaux, on peut rechercher le temps nécessaire pour transformer des proportions égales de substance dans les deux systèmes de concentrations inégales. Dans ce cas, la partie logarithmique de la formule $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ disparaît, car il est évident que le rapport $\frac{a}{a-x} = \frac{na}{na-nx}$; il reste donc $\frac{K}{K'} = \frac{t}{t'}$. Si $K = K'$, c'est-à-dire si la réaction suit la loi des masses, t doit évaluer t' . Dans le cas contraire, on est réduit aux deux mêmes hypothèses d'une loi chimique différente ou d'un changement dans les conditions physicochimiques, influençant directement le coefficient d'affinité.

Nous voici donc en présence de trois méthodes qui devraient aboutir à des résultats concordants. En ce cas, la réaction suit la loi des masses et l'on peut admettre que les conditions physiques de l'expérience peuvent être regardées comme constantes au point de vue de leur influence sur le coefficient d'affinité. En cas contraire, la comparaison des résultats fournit les éléments de la discussion des causes ayant déterminé les écarts constatés.

488. *L'interversion du saccharose.* — Pour pouvoir comparer utilement une action chimique et une action diastasique, il est nécessaire qu'elles s'exercent sur le même corps et donnent des produits de réaction semblables.

D'autre part, pour que les considérations précédentes soient applicables, il faut : 1° que le milieu soit homogène, c'est-à-dire composé d'une seule phase ; 2° que la réaction soit monomoléculaire ou puisse être considérée comme telle ; 3° qu'elle aille jusqu'au bout sans aboutir à un équilibre.

Ces conditions sont remplies dans l'interversion du sucre de canne. En effet le corps est soluble ; la réaction va pratiquement jusqu'au bout ; enfin en ce qui concerne la nature monomoléculaire de la réaction, l'eau se trouve toujours en un tel excès que sa concentra-

tion peut être considérée comme constante et la transformation comme portant uniquement sur le saccharose.

Nous ne tiendrons pas compte ici des objections de Mayer sur la complexité du phénomène de l'interversion du saccharose; car la réaction, au point de vue pratique, se présente bien comme une réaction monomoléculaire simple.

1° Par les acides. — Wilhelmy a le premier vérifié que l'interversion du sucre de canne par les acides s'effectue suivant une loi conforme à la formule $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ et l'on a donné à cette loi le nom de loi de Wilhelmy. On peut également constater facilement les faits suivants : Pour une même dose d'acide, la quantité de sucre interverti dans un même temps est proportionnelle à la concentration; de même, en employant la troisième méthode, le temps nécessaire pour intervertir la même proportion de sucre est le même, quelle que soit la concentration. Les trois résultats concordent; on peut donc conclure que l'interversion du sucre de canne par les acides suit la loi des masses et déduire de la constance de K, dans les trois expériences faites à la même température, que les conditions physiques, influençant le coefficient d'affinité, sont équivalentes dans les trois modes expérimentaux.

2° Par la sucrase. — En est-il de même de l'action de l'invertine? Et d'abord nous devons justifier la comparaison entre les deux réactions. L'introduction de la diastase fait bien cesser l'homogénéité du milieu, puisque le ferment est colloïdal. Mais sa quantité est si faible que l'on peut considérer, malgré cela, le liquide comme restant homogène. D'autre part, Tammann avait conclu de ses expériences que l'interversion du sucre de canne par l'invertine ne va pas jusqu'au bout, mais aboutit à un état d'équilibre pour l'établissement duquel on ne peut formuler aucune loi. Cette affirmation de Tammann, reprise par Visser, n'est pas d'accord avec les observations de la majorité des auteurs et nous avons vérifié nous-mêmes souvent que l'interversion du saccharose par l'invertine se poursuit jusqu'au bout, sauf dans certains cas, sur lesquels nous aurons à revenir plus loin et qui ne sauraient entrer en ligne de compte ici. L'erreur de Tammann semble provenir de ce que, dans son travail, très remarquable d'ailleurs au point de vue chimique, il n'a pas été tenu un compte suffisant des fermentations microbiennes. Tammann signale, dans certains cas, la culture était envahie par les microorganismes. Or, si un certain nombre de ces derniers sont capables d'exercer une action inversive propre, susceptible de s'ajouter à celle de l'invertine en expérience, d'autres peuvent gêner cette action, soit

directement, soit indirectement en alcalinisant le milieu. On ne peut donc rien conclure d'expériences, qui n'ont pas été faites dans des conditions d'asepsie rigoureuse et il n'y a pas lieu de s'étonner des irrégularités des résultats obtenus par Tammann. Nos expériences, d'accord avec celles des autres auteurs et spécialement de Victor Henri qui a le premier attiré l'attention sur ce point, nous permettent de considérer l'interversion du sucre comme une réaction complète et non comme un équilibre. Les trois méthodes signalées plus haut devraient donc vérifier la constance du coefficient d'affinité, et donner des résultats concordants. Disons de suite qu'il n'en est rien.

489. *Première méthode. Recherches de O'Sullivan et Thompson.* — O'Sullivan et Thompson ont étudié la marche d'une interversion de saccharose par l'invertine en prélevant, à des moments déterminés, une certaine quantité de la liqueur et en en dosant le sucre au polarimètre, après avoir arrêté la réaction à l'aide d'une goutte de soude et attendu le temps nécessaire pour la disparition des phénomènes de multirotation. Ils construisirent, d'après ces résultats, une courbe représentant la marche de la réaction et la comparèrent à la courbe obtenue par l'interversion à l'aide d'un acide. Ils constatèrent l'identité des deux courbes et conclurent à une identité entre la loi d'action des acides et celle de l'invertine. Néanmoins ils ne serrèrent pas de plus près le phénomène en calculant la vitesse d'inversion; aussi Victor Henri, en reprenant leurs chiffres, a-t-il pu constater que la valeur de K augmente d'une manière constante du commencement à la fin de la réaction.

Adrian Brown, le premier, montra que, si l'on suit de près l'interversion du sucre par l'invertine, on voit que la vitesse est plus grande que si elle était conforme à la loi logarithmique. Dans deux séries d'expériences, il détermina la valeur de K suivant la formule $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ et constata que cette valeur augmente du début jusqu'à la fin de l'interversion.

Victor Henri, dans une étude très détaillée, a vérifié les résultats d'A. Brown et comparé ses expériences personnelles et celles de A. Brown aux résultats obtenus par O'Sullivan et Thompson. Il conclut de cet ensemble concordant d'observations que la vitesse d'interversion du saccharose par l'invertine est plus rapide que ne l'indique la loi logarithmique des acides. Voici, par exemple, pour fixer les idées, la progression de K dans deux expériences de cet auteur.

Saccharose 0,5 normale (17,1 p. 100).

| | | | | | | | |
|----------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Temps en minutes | 26' | 115' | 182' | 311' | 373' | 511' | 530' |
| K10° | 105 | 143 | 159 | 174 | 174 | 181 | 185 |

Saccharose 0,2 normale (8,55 p. 100).

| | | | | | | |
|---------------------------|-----|------|------|------|------|-------|
| Temps en minutes. | 81' | 181' | 344' | 502' | 709' | 1369' |
| K10° | 57 | 63 | 70 | 75 | 81 | 88 |

L'accélération de la vitesse est donc bien sensible puisqu'elle se traduit par une augmentation de K de 50 à 70 p. 100 de sa valeur. La loi des masses semble ainsi se trouver en défaut et l'interversion par les diastases suivrait une loi plus rapide que celle de l'interversion par les acides.

490. *Application de la deuxième méthode.* — La deuxième méthode d'observation a été principalement employée par E. Duclaux. Voici comment s'exprime cet auteur au sujet de la loi générale d'action des diastases : « Mettons, comme je l'avais déjà fait en 1885, une même quantité de sucrase, 20 milligrammes, par exemple, dans 100 cc. de solutions contenant 10, 20 et 40 p. 100 de sucre et exposons le tout à une même température de 37°. Nous observons que, dans les premières heures de l'action, les quantités de sucre interverti dans l'unité de temps ne seront pas du tout, comme dans les cas des acides, inégales et proportionnelles aux nombres 1, 2 et 4, c'est-à-dire aux quantités de sucre présentes dans la liqueur. Elles seront au contraire égales, à quelques milligrammes près, ce qui prouve qu'une quantité déterminée de sucrase produit son effet, toujours le même, sans se préoccuper, comme les acides, de la quantité de sucre présente autour d'elle, et agit comme une force constante qui, pendant un temps donné, ne peut produire qu'un travail déterminé. »

L'opinion de E. Duclaux est donc bien catégorique. Il ne s'agit plus d'une coïncidence plus ou moins complète avec la loi des masses, mais d'une loi entièrement différente.

Alors que, dans l'action des acides, c'est surtout la concentration en saccharose qui domine la réaction, c'est au contraire, dans le cas de l'invertine, la concentration en diastase qui importe principalement, la concentration en sucre étant indifférente dans de larges limites.

Quand nous disons que la loi de Duclaux se vérifie dans de larges limites en ce qui concerne la concentration en sucre, nous voulons dire en effet qu'au-dessous et au-dessus d'une certaine concentration, cette loi se trouve en défaut.

E. Duclaux, nous l'avons vu, a surtout opéré sur des concentrations comprises entre 10 et 40 p. 100, mais il reconnaît qu'au-dessous de 5 p. 100, la quantité de sucre interverti diminue sensiblement. Le même fait avait été signalé antérieurement par Barth, qui avait obtenu les chiffres suivants :

| Concentration en saccharose. | | Quantité de sucre interverti au bout de 30 minutes. |
|---------------------------------|---|--|
| 0,5 pour 100 centimètres cubes. | | 20 milligrammes. |
| 1 | — | 43 |
| 2,5 | — | 65 |
| 5 | — | 100 |
| 7,5 | — | 100 |
| 10 | — | 104 |
| 15 | — | 104 |
| 20 | — | 83 |

Ainsi qu'on le voit par ces chiffres, pour de très faibles concentrations, la quantité de sucre interverti est proportionnelle à la concentration; puis cette proportionnalité diminue; on observe ensuite un état stationnaire de la quantité transformée, quelle que soit la concentration, et enfin, au lieu d'augmenter, l'action diastasique diminue pour des concentrations plus grandes.

Victor Henri a étudié le même phénomène dans des limites beaucoup plus étendues et les résultats que nous déduisons de l'examen de l'expérience de Barth, apparaissent encore plus nettement. Comme, dans les expériences de V. Henri, la concentration en sucre est donnée en solution normale, nous placerons à côté l'équivalence en grammes p. 100, de manière à ce que la comparaison soit plus facile.

| Solutions. | En grammes (p. 100). | Quantités interverties par minute. |
|------------|----------------------|---------------------------------------|
| 0,01 | 0,342 | 0,58 milligrammes. |
| 0,025 | 0,875 | 1,41 |
| 0,05 | 1,71 | 2,40 |
| 0,1 | 3,42 | 2,96 |
| 0,25 | 8,55 | 4,65 |
| 0,50 | 17,1 | 5,04 |
| 1 | 34,2 | 4,45 |
| 1,5 | 51,3 | 2,82 |
| 2 | 68,4 | 1,15 |

Les expériences que j'ai faites avec Bresson, nous ont conduit à des résultats absolument comparables aux précédents. Les propositions suivantes peuvent donc être considérées comme acquises : 1° pour les solutions très diluées, l'inversion du saccharose paraît suivre la loi des masses; 2° pour les solutions moyennes, elle se con-

forme à la loi de E. Duclaux; 3° pour les fortes concentrations, elle suit une loi absolument inverse de la loi des masses, la vitesse d'inversion diminuant à mesure que la concentration augmente.

491. *Application de la troisième méthode.* — Le désaccord avec les lois de la chimie ordinaire est donc encore plus grand par cette méthode que par les précédentes. Si l'on évalue le temps nécessaire pour intervertir une même proportion $\frac{x}{a}$ de saccharose, les chiffres auxquels on arrive sont, en effet, plus frappants. On se rappelle que, suivant la loi des masses, le temps nécessaire pour l'intervention d'une proportion déterminée, un quart par exemple, de la quantité initiale du sucre, devrait être le même, quelle que soit la concentration. Or, le tableau suivant montre qu'avec une même quantité de sucrase, à une même température maintenue constante, le temps nécessaire à cette intervention oscille entre 165 minutes pour une concentration de 2,5 p. 100 et 14 000 minutes pour une concentration de 72 p. 100.

| CONCENTRATION DU SACCHAROSE EN GRAMMES POUR 100 CC. | TEMPS EN MINUTES NÉCESSAIRE À L'INTERVERSION D'UNE PROPORTION $\frac{x}{a}$ DÉTERMINÉE DE SACCHAROSE | |
|---|---|---------------------------------|
| | t pour $\frac{x}{a} = 0,25$. | t pour $\frac{x}{a} = 0,50$. |
| 2,5 | 165' | 370' |
| 5 | 350' | 770' |
| 10 | 733' | 1 400' |
| 20 | 1 494' | 3 085' |
| 30 | 1 955' | 4 330' |
| 40 | 3 250' | 7 865' |
| 55 | 6 844' | 16 180' |
| 72 | 14 000' | » |

Cette manière d'opérer nous semble plus rationnelle; car, si l'on veut observer l'écart avec la loi des masses, il vaut mieux considérer la proportion $\frac{x}{a}$ du sucre interverti que sa quantité absolue. On ne pourrait, en effet, par la méthode précédente, se rendre compte du rapport des vitesses d'inversion, que si la quantité de sucre interverti était absolument proportionnelle au temps. Or, d'après E. Duclaux, ce rapport n'existe que dans les débuts de l'intervention et ne se maintient pas lorsque 20 p. 100 environ du sucre est

transformé. Nous verrons plus loin que ce fait semble être particulier à l'inversion du saccharose et ne pas être susceptible d'être étendu aux autres diastases. En déterminant, au contraire, le temps nécessaire à la transformation d'une proportion déterminée de saccharose, nous avons vu plus haut que nous obtenions le rapport entre les deux vitesses de réaction, car nous avons $\frac{K}{K'} = \frac{t'}{t}$. Le rapport reste assez sensiblement le même, quelle que soit la proportion $\frac{x}{a}$ choisie, et la comparaison des deux dernières colonnes du tableau précédent montre que la coïncidence est aussi satisfaisante que l'on peut l'espérer pour de tels écarts de durée.

Au total, on voit qu'en employant la première méthode, on est amené à conclure que la loi de l'interversion du sucre par la sucrase est plus rapide que ne le voudrait la loi des masses; si, au contraire, on s'en rapporte aux résultats obtenus par la comparaison de la vitesse d'interversion dans des solutions de concentrations différentes, on est conduit à admettre que la loi d'action de l'invertine diffère énormément de la loi des masses et que la concentration n'exerce, en apparence, aucune influence régulière sur la vitesse de la réaction.

Deux conclusions peuvent résulter de ces faits : ou la loi d'action de l'invertine est différente des lois chimiques ordinaires; ou l'on doit admettre l'intervention d'un facteur influençant la vitesse de la réaction et produisant cette apparente discordance.

492. *Formule empirique de Victor Henri.* — Se basant sur l'augmentation de la vitesse de réaction au cours de l'interversion, Victor Henri a cherché si l'on pouvait, à l'aide d'une formule empirique, exprimer la réalité des faits. Il y a réussi et a trouvé que l'addition de x au numérateur du rapport $\frac{a}{a-x}$ de la formule logarithmique donnait pour la valeur de K une constance très satisfaisante. La formule des acides $K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$ devient donc $K_1 = \frac{1}{t} \log. \frac{a+x}{a-x}$. Cette loi a été vérifiée par Brown pour l'invertine, par M^{lle} Philoche pour la maltase. Mais Victor Henri reproche lui-même à cette formule : 1° son origine purement empirique; 2° la variation de la constante, dès que l'on passe d'une concentration en saccharose à une autre.

493. *Formule empirique de Bodenstein.* — Bodenstein a donné une formule plus compliquée, mais qui semble s'appliquer entre de plus grandes limites de concentration. Il part de l'hypothèse suivante : le saccharose diminuerait l'action de l'invertine et cette action retardatrice m serait plus grande que celle du sucre interverti n . Bodenstein suppose que ces actions m et n sont proportionnelles aux concentrations respectives du saccharose et du sucre interverti, et il arrive à la formule :

$$K = \frac{a}{t} \left((m - n) \frac{x}{a} + n \log. \frac{a}{a - x} \right).$$

D'après les expériences de Victor Henri, Bodenstein a déterminé les valeurs suivantes de m et de n qui s'adaptent le mieux aux faits : soit : $m = 2$ et $n = 1$. La formule devient alors :

$$K_2 = \frac{a}{t} \left(\frac{x}{a} + \log. \frac{a}{a - x} \right).$$

Cette valeur de K_2 reste bien constante pour les concentrations moyennes; mais elle ne s'applique ni aux solutions très diluées, ni aux solutions très concentrées. Aussi, quoiqu'on puisse la considérer comme plus satisfaisante que la loi de Duclaux, en ce sens qu'elle n'introduit pas la notion d'une différence absolue entre les réactions chimiques ordinaires et les actions diastasiques, elle ne correspond guère plus que cette dernière à la réalité des faits.

494. *Deuxième formule empirique de Victor Henri.* — Enfin Victor Henri, se basant sur l'hypothèse de combinaisons intermédiaires entre le saccharose et la sucrase, arrive à une formule encore plus compliquée que la formule de Bodenstein, qu'elle rappelle néanmoins un peu par l'identité du premier terme :

$$K_3 = \frac{a}{t} \left((m - n) \frac{x}{a} + n \log. \frac{a}{a - x} \right) + \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a - x}.$$

D'après Victor Henri, les valeurs de $m = 30$ et de $n = 10$ obtenues par tâtonnement donnent une constance satisfaisante de K_3 et la formule précédente devient :

$$K_3 = \frac{10a}{t} \left(\frac{2x}{a} + \log. \frac{a}{a - x} \right) + \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a - x}.$$

Cette formule a donné, en ce qui concerne l'invertine, des résultats meilleurs que la formule empirique $K_1 = \frac{1}{t} \log. \frac{a + x}{a - x}$; mais il ne semble pas qu'elle soit applicable à l'action des autres diastases.

495. *Action retardatrice des produits de la réaction.* — Pour expliquer comment l'action diastasique paraît être indépendante de la concentration, lorsque l'on compare deux solutions de concentrations différentes, et au contraire, se rapprocher de la loi des masses, d'après O. Sullivan et Thompson, lorsque l'on considère la marche d'une seule réaction, E. Duclaux invoque l'intervention d'une action retardatrice exercée par les produits de transformation, c'est-à-dire, dans le cas de l'invertine, par le mélange de lévulose et de glucose formant le sucre interverti. Cette action retardatrice peut être mise en évidence de deux manières : 1° en faisant disparaître les produits transformés ; 2° en ajoutant du sucre interverti à la réaction.

La première méthode est difficilement applicable lorsqu'il s'agit du saccharose, car il est difficile de faire disparaître le glucose et le lévulose du système réagissant. Mais Payen, Lindet ont montré que lorsqu'au cours d'une hydrolyse d'amidon par l'amylase, on se débarrasse du maltose formé, soit par la fermentation (Payen), soit par la précipitation à l'aide de la phénylhydrazine, on permet à la réaction d'aller beaucoup plus vite et de se poursuivre jusqu'au bout. De même, d'après les expériences de Tammann, on peut faire reprendre après leur terminaison apparente des hydrolyses de salicine et de coniférine par l'émulsine, virtuellement arrêtées, en enlevant par l'éther la saligénine ou l'éther coniférylique formé. De ce que la disparition des produits transformés active la réaction, il est naturel de conclure que leur présence les retarde.

On peut, du reste, dans la réaction de l'invertine, ajouter directement le sucre interverti et constater le ralentissement obtenu par cette addition ; c'est ce qu'a fait E. Duclaux.

Victor Henri a étudié avec beaucoup de soin ce phénomène. De ses expériences, il conclut que, conformément à l'opinion de E. Duclaux et contrairement à celle d'Effront, le sucre interverti ralentit bien l'action de la sucrase ; puis il détermine de la manière suivante cette influence retardatrice :

1° L'action ralentissante exercée par le sucre interverti, pour une même quantité initiale de saccharose, est d'autant plus forte que la quantité de sucre interverti est plus grande ;

2° Une même quantité de sucre interverti exerce une action d'autant plus forte que la quantité de saccharose qui se trouve dans la solution est plus faible.

496. *Mode d'action des produits de la réaction.* — L'action des produits de transformation étant ainsi mise hors de doute, nous devons nous demander comment s'exerce cette action. La première

idée qui vient à l'esprit est qu'il s'agit d'un équilibre chimique. On comprendrait, s'il en était ainsi, que, par exemple, dans le cas où la vitesse de formation du saccharose aux dépens du glucose et du lévulose pourrait neutraliser la vitesse d'inversion, l'adjonction d'une certaine quantité de sucre interverti amènerait une augmentation de cette force antagoniste et le ralentissement de l'action diastasique. Ceci serait corroboré par le fait de la relation qui existe entre la quantité de sucre interverti ajoutée et la quantité de saccharose présente. Mais, si l'on veut serrer le raisonnement, cette idée se modifie bientôt. Nous ne reviendrons pas sur ce que nous avons dit plus haut sur la nature complexe de l'interversion du saccharose par la sucrase, fait qui est incompatible avec cette hypothèse.

Mais, si l'addition du sucre interverti agissait en intervenant dans un équilibre chimique, l'emploi d'un seul des deux corps, lévulose ou glucose, devrait avoir une action beaucoup moindre et l'influence retardatrice du glucose et du lévulose devrait être sensiblement égale. Or, les expériences de Victor Henri établissent le contraire. L'addition de glucose seul n'exerce qu'une influence retardatrice minime; celle du lévulose, au contraire, retarde presque autant qu'une quantité équimoléculaire de sucre interverti, ainsi qu'il résulte du tableau suivant, emprunté à la thèse de Victor Henri et donnant le rapport $\frac{x}{a}$ dans des temps déterminés :

| DURÉES. | SACCHAROSE 0,2 n. 6,81 p. 100. | SACCHAROSE 0,2 n. + glucose 0,2 n. | SACCHAROSE 0,2 n. + lévulose 0,2 n. | SACCHAROSE 0,2 n. + sucre interverti 0,2 n. |
|----------------|--------------------------------------|--|--|--|
| 75' | 0,142 | 0,144 | 0,123 | 0,119 |
| 184' | 0,385 | 0,362 | 0,317 | 0,306 |
| 275' | 0,564 | 0,532 | 0,457 | 0,440 |
| 445' | 0,798 | 0,746 | 0,672 | 0,648 |
| 605' | 0,906 | 0,878 | 0,799 | 0,744 |

Le lévulose semble donc bien être le principal facteur du ralentissement de l'action diastasique; mais ce qui complique encore la question, c'est que cette influence retardatrice ne s'exerce pas seulement sur les réactions diastases où le lévulose apparaît comme un produit de transformation. D'après les observations de M^{lle} Philoche, il ralentit considérablement l'action de la maltase, bien que la dislocation de la molécule du maltose ne donne naissance qu'à deux molécules de glucose. Or, l'addition de ce dernier corps n'exerce également qu'une influence beaucoup moindre que celle du lévulose.

On ne saurait donc conclure que ce dernier corps agit par sa présence dans un équilibre chimique. Nous verrons plus loin qu'il est fort peu probable qu'il intervienne chimiquement; car l'augmentation de viscosité résultant de l'addition de tout autre corps agit de la même manière. Une solution isovisqueuse de mannite, de glycérine, produit, en effet, le même effet retardateur qu'une solution de lévulose. Il ne saurait ainsi être question d'une action chimique des produits de la réaction et il semble bien que toute théorie des diastases, édifiée sur l'existence d'une pareille action retardatrice, pèche par la base.

Du reste, si cette influence des produits formés vient à l'appui de la loi de Duclaux, puisqu'elle explique que, malgré l'indépendance de la réaction vis-à-vis de la concentration en saccharose, l'action de l'invertine diminue au fur et à mesure qu'elle avance, ceci ne s'accorde nullement avec la formule basée sur la loi d'action des masses. L'action diastasique va, en effet, plus vite que ne le voudrait la loi de Guldberg et Waage. Si l'on tient compte, en plus, du retard dû à la présence des produits formés, on voit que, sans ce retard, l'action de l'invertine serait encore plus rapide et s'écarterait davantage de la formule logarithmique s'accordant avec cette loi. Nous devons donc, si nous nous engageons dans cette voie, désespérer encore plus de parvenir à un accord avec les réactions de la chimie ordinaire.

497. *Lois d'action des autres diastases hydrolysantes des substances ternaires.* — Nous avons donné à l'action de l'invertine un large développement parce qu'elle est la diastase la mieux étudiée jusqu'ici, que la simplicité de la réaction provoquée par elle, remplit bien les conditions que nous avons reconnues comme nécessaires et qu'enfin elle peut facilement être suivie avec rigueur à l'aide de l'examen polarimétrique et du dosage du pouvoir réducteur. Voyons maintenant si l'étude des autres diastases nous conduit aux résultats aussi décevants. Nous commencerons par les ferments dont l'action présente le plus d'analogie avec celle de l'invertine, c'est-à-dire les ferments hydrolysants des substances hydrocarbonées.

Maltase. — Après Armstrong, qui était arrivé à des résultats peu nets, l'étude des lois d'action de la maltase a été reprise par M^{lle} Philoche dans un travail où la précision le dispute à la variété des expériences. Cet auteur a cherché à appliquer à l'étude de la maltase les formules de Wilhelmy, de Victor Henri et de Bodenstein. Elle a constaté que l'hydrolyse du maltose se comporte à peu près comme l'interversion du saccharose.

L'étude de la constante K de la loi logarithmique $K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$, montre que sa valeur augmente et que l'action de la maltase suit une loi plus rapide que celle des acides. Le calcul, d'après la formule empirique de Victor Henri $2 K_1 = \frac{1}{t} \log. \frac{a+x}{a-x}$, aboutit à une valeur à peu près constante de $2 K_1$. Enfin la formule de Bodenstein $K^2 = \frac{a}{t} \left((m-n) \frac{x}{a} + n \log. \frac{a}{a-x} \right)$ a conduit à des résultats satisfaisants, à condition de donner à m une valeur de 3 et à n une valeur de 1. Dans ces conditions la formule devient :

$$K_2 = \frac{a}{t} \left(\frac{a}{2x} + \log. \frac{a}{a-x} \right),$$

un peu différente de celle de l'invertine, mais qui assure une valeur constante de K_2 jusqu'à l'hydrolyse de 80 p. 100 du sucre pour des concentrations de maltose variant de 2 à 8 p. 100.

En étudiant des solutions de concentrations différentes, M^{lre} Philoche confirme les résultats, acquis par Terroine, suivant lesquels la quantité absolue de maltose transformée ne varie pas pour des concentrations de 2 à 8 p. 100 de maltose, mais est plus ou moins proportionnelle à la concentration pour des solutions plus diluées.

Le glucose ralentit l'action de la maltase sur le maltose, mais moins que ne le fait le lévulose.

Ces résultats confirment donc complètement les notions acquises par l'étude de l'invertine.

Lactase. — Les recherches d'Armstrong sur l'hydrolyse du lactose sont les seules qui se rapportent aux lois d'action de la lactase. Elles concluent, avec quelque incertitude, à une loi d'action plus lente que la loi logarithmique.

Émulsine. — L'étude des lois d'action de l'émulsine a fait l'objet des recherches de Tammann, Armstrong, Herzog, Victor Henri. Les premiers ne sont pas parvenus à des conclusions bien nettes, mais, des expériences de Victor Henri, il résulte que la vitesse d'action de l'émulsine est plus lente que ne l'indique la loi logarithmique des acides.

L'influence de la concentration en matière hydrolysable est sensiblement analogue à l'action signalée plus haut en ce qui concerne le saccharose et le maltose. Les produits de la réaction exercent une forte action empêchante. L'application de la formule théorique de Victor Henri :

$$K_3 = \frac{a}{t} \left((m-n) \frac{x}{a} + n \log. \frac{a}{a-x} \right) + \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$$

a donné des résultats satisfaisants pour $m=40$ et $n=120$ ce qui conduit à la formule finale :

$$K_3 = \frac{40a}{t} \left(-2 \frac{a}{x} + 2 \log. \frac{a}{a-x} \right) + \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}.$$

Inulase. — D'après Boselli, la dislocation de la molécule d'inuline en deux molécules de lévulose par l'inulase de l'aspergillus niger s'effectue suivant la loi de Wilhelmy et les valeurs de $K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$ présentent une constance très satisfaisante.

Lipase et butyrase. — Kastle et Stade ont, au contraire, montré que le dédoublement des graisses et celui de la monobutyryne s'effectuent plus rapidement que la loi logarithmique.

Zymase. — Aberson, Herzog, Euler ont déterminé, pour la zymase, une loi plus rapide que celle des acides; mais il est à noter que les écarts sont là beaucoup moindres que pour l'invertine; Herzog ne serait pas même éloigné d'admettre une analogie réelle avec la loi de Wilhelmy. D'après Euler, la vitesse d'hydrolyse ne varie pas proportionnellement à la concentration en glucosé.

498. *Loi d'action de la catalase.* — La vitesse de décomposition de l'eau oxygénée par la catalase a fait l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels nous citerons ceux de Senter, Euler, Isajew, Bach, Chodat. Tous ces auteurs trouvent que la loi d'action de la catalase est d'accord avec la loi logarithmique des acides :

$$K = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}.$$

Cette concordance bien établie est extrêmement intéressante. Elle amène l'esprit à supposer que les irrégularités de l'action des autres enzymes, ne sont pas dues à la nature diastatique de la réaction, mais uniquement aux détails mêmes de son action qui peuvent produire des phénomènes accessoires, susceptibles d'influencer la constance de K . Il est à noter, en effet, que la simplicité de l'étude de la catalase est grandement accrue par suite du dégagement de l'oxygène et sa disparition du système; il n'y a donc pas, dans la discussion, à tenir compte de l'action des produits formés.

D'après Senter et Bach, la vitesse de la réaction semble être aussi proportionnelle à la concentration en eau oxygénée. Néanmoins, cela ne semble absolument vrai que pour les faibles concentrations en eau oxygénée; car Euler et Bach n'ont plus trouvé la même proportionnalité exacte pour les concentrations plus fortes. Il y a lieu peut-être de tenir compte, plus que ne l'ont fait ces auteurs, de la faible

acidité que présente toujours l'eau oxygénée. Plus la solution est concentrée, plus l'acidité de la liqueur est grande; or, la catalase semble particulièrement sensible à la réaction du milieu (Waentig et O. Steche).

La catalase semble donc être la première diastase que nous rencontrons, à l'action de laquelle la loi des masses semble pouvoir s'appliquer complètement: que l'on étudie la marche d'une réaction isolée ou celle de plusieurs réactions présentant des différences de concentration de la matière transformable.

499. *Loi d'action des diastases agissant sur des substances colloïdales.* — Les autres diastases étudiées donnent des résultats beaucoup moins rigoureux. Il y a lieu, en effet, de tenir compte dans leur étude de ce que la substance transformable est colloïdale et, par cela même, que le milieu est franchement hétérogène.

A l'influence de la concentration vient, au moins partiellement, se substituer l'action de surface, qui est elle-même fonction de la grosseur des éléments colloïdaux. Cette notion de surface devient totalement prépondérante si l'on opère sur des corps solides, comme la fibrine ou l'albumine coagulée. On comprend facilement, en effet, que l'action de la diastase ne peut s'exercer que sur la partie superficielle du corps utilement transformable.

Toutefois, suivant la nature plus ou moins spongieuse de ce dernier, on ne peut négliger l'action susceptible de se produire dans une épaisseur plus ou moins grande au-dessous de la surface de contact. Le problème est donc beaucoup plus compliqué et se prête bien mal aux mesures précises.

Amylase. — Les recherches sur les vitesses d'action de cette diastase sont surtout dues à Brown et Glendinning, Victor Henri, M^{me} Philoche.

Les premiers concluent de leurs recherches que la vitesse d'apparition du maltose suit une loi plus rapide que la loi logarithmique des acides.

Victor Henri, au contraire, a trouvé que cette dernière donne avec l'amylase des résultats satisfaisants.

Il résulte des recherches très complètes de M^{me} Philoche sur ce point particulier que la loi de l'amylase est complexe. La vitesse de l'hydrolyse se ralentit beaucoup jusqu'au moment où 30 p. 100 environ de l'amidon est transformé; à partir de cet instant, elle reste sensiblement constante jusqu'à la transformation de 90 à 94 p. 100 d'amidon.

Quelques résultats numériques de ces expériences montreront mieux l'évolution des phénomènes.

Amidon p. 100 + diastase Taka à 1 pour 5 000.

| Durée. | $\frac{x}{a}$ | $K = \frac{1}{2} \log. \text{nat.} \frac{a-x}{a}$ |
|--------|---------------|---|
| 15' | 0,08 | 0,00241 |
| 46' | 0,17 | 0,00176 |
| 60' | 0,21 | 0,00170 |
| 90' | 0,28 | 0,00156 |
| 150' | 0,41 | 0,00153 |
| 210' | 0,50 | 0,00130 |
| 270' | 0,56 | 0,00130 |
| 320' | 0,76 | 0,00150 |

Quant à l'action de la concentration en amidon, Dubourg avait affirmé qu'elle n'a aucune action sur la vitesse absolue. M^lc Philoche a établi que cette opinion est sensiblement vraie pour les concentrations au-dessus de 2,5 p. 100, mais que, pour les solutions plus diluées, la quantité absolue de maltose formé diminue avec la concentration. On se trouve donc à peu près dans le même cas que pour l'invertine, l'émulsine, etc.

Trypsine. — L'action de la trypsine sur l'albumine coagulée se mesure principalement à l'aide des tubes de Mette ou des cubes d'albumine colorée. Il s'agit donc uniquement d'une action de surface qui rend inutilisables les résultats obtenus. Néanmoins, Victor Henri et Larguier des Bancelles, imités ensuite par Bayliss, ont ingénieusement mesuré la loi d'action de cette diastase en étudiant, à l'aide de la conductibilité électrique, la dislocation de la gélatine par la trypsine. Ils ont reconnu que le phénomène suit la loi logarithmique et que la relation entre la vitesse d'inversion et la concentration en gélatine est la même que celle qui a été décrite pour l'invertine, l'émulsine, la maltase, etc.

Fibriniferment. Présure. — Nous arrivons enfin aux travaux de Fuld sur le fibriniferment et à ceux de Spiro sur la présure. Ces auteurs ont cherché à mesurer la vitesse d'action au moyen des variations de la viscosité. Ils ont pu mettre en évidence un ralentissement de la réaction qu'ils attribuent à la fixation du ferment sur le coagulum. Je ne crois pas, en raison du peu d'analogie des phénomènes, que ces résultats puissent utilement servir à la discussion actuelle.

500. En résumé, si nous voulons grouper les résultats acquis jusqu'ici, nous trouvons que, lorsqu'on mesure la vitesse de réaction, on trouve :

- 1° Que la catalase, l'inulase, la trypsine suivent à peu près la loi logarithmique des acides;
- 2° Que l'invertine, la maltase, la lactase, la zymase, la lipase suivent une loi plus rapide;

3° Que l'émulsine, l'amylase suivent au début une loi plus lente.

En ce qui concerne le rapport entre la vitesse et la concentration de la matière transformable, seule la catalase suit la loi des masses. Avec toutes les autres diastases, cette loi se vérifie, et encore imparfaitement, pour les solutions très diluées; quand les concentrations sont plus grandes, la proportion de matière transformée dans un temps déterminé est très inférieure à celle qui résulterait de l'application de cette loi. L'action de la viscosité rend compte de ces contradictions.

BIBLIOGRAPHIE

- BERTHOLLET. *Essai d'une statique chimique*, Paris, 1803.
- GULDBERG et WAAGE. *Études sur les affinités*, 1867. — *Journ. f. prakt. Chem.*, 1879, t. 19, p. 69.
- VICTOR HENRI. Lois générales de l'action des diastases. Th. Paris, 1903. — Ueber das Gesetz der Wirkung des Invertins. *Zeits. Phys. Chem.*, 1901, t. 39, p. 194; 1905, t. 51, p. 19.
- F. MEYER. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1908, t. 62, p. 59.
- WILHELMY. *Poggend. Ann.*, 1^{re} s., t. 81, p. 413.
- TAMMANN. Sur les ferments non figurés. *Zeitschrift f. physiol. Chem.*, 1892, t. 16, p. 280.
- O'SULLIVAN et THOMSON. Invertase. *Journ. of Chem. Soc.*, 1890, t. 57, p. 834.
- ADRIAN BROWN. Enzyme action. *Journ. of Chem. Soc.*, 1902, p. 373.
- E. DUCLAUX. *Traité de microbiologie*, t. II, chap. VIII et IX.
- BARTH. *Ber. d. deutsch. Chem. Gesells.*, 1878, t. 11, p. 474.
- Mlle PHILOCHE. Recherches physicochimiques sur l'amylase et la maltase. Th. Paris, 1908, et *Journ. chim. physique*, 1908, t. 6, p. 212 et 355.
- BODENSTEIN, cité par Victor Henri. Thèse, p. 77.
- PAYEN. *Ann. de chimie et de physique*, IV^e série, t. 4, p. 286.
- LINET. Observations sur la saccharification par la diastase. *C. R. Ac. sciences*, 4 mars 1889.
- ARMSTRONG. Studies on Enzyme Action, 2^e mémoire. *Proceed. Roy. Soc.*, 1904, t. 73, p. 516.
- TERROINE, cité par Mlle Philoche. *J. chim. physique*, p. 230.
- BOSELLI. Étude de l'inulase de l'*Aspergillus niger*. *Ann. Inst. Pasteur*, 1911, t. 25, p. 695.
- KASTLE et LOWENHART. On Lipase, the Fat-Splitting Enzyme. *Amer. Chem. Journ.*, 1900, t. 24, p. 491, et Kastle, *id.*, 1904, t. 31, p. 521.
- STADE. *Hofmeister Beiträge*, 1902, t. 3, p. 291.
- ABERSON. La fermentation alcoolique. *Recueil trav. chim. des Pays-Bas*, 1903, t. 22, p. 78.
- HERZOG. *Zeits. f. physiolog. Chem.*, 1902, t. 37, p. 149.
- SENER. Le ferment soluble du sang qui décompose l'eau oxygénée. *Zeit. f. physik. Chem.*, 1903, t. 44, p. 257, 2^e mém., *id.*, 1905, t. 51, p. 673, et *Proceed. Roy. Soc.*, 1904, t. 74, p. 201. — *Hofm. Beiträge*, 1905, t. 7, p. 1. — Dynamique chimique de la fermentation par le suc de levure. *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1905, t. 44, p. 53, 1911, t. 74, p. 101.
- EULER. Étude de la catalase. V. *Allgem. Chem. der Enzyme*.
- ISAJEW. Sur la catalase de la levure. *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1904, t. 42, p. 102 et 1905, t. 44, p. 586.
- BACH. Contribution à l'étude de la catalase, *Ber. d. deutsch. Chem. Gesell.*, 1905, t. 38, p. 1878.
- CHODAT et BACH. Recherches sur les ferments oxydants. *Arch. des sciences physiques et naturelles*, Genève, 1904, t. 17, p. 477.
- WAENTIG et O. STECHE. Sur la destruction fermentative de l'eau oxygénée. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1911, t. 72, pp. 226-304; 1912, t. 76, pp. 177-213.
- H. BROWN et GLENDING. The velocity of Starch Hydrolysis by diastase with some remarks on Enzyme Action. *Trans. Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 388.
- DUBOURG. *L'amylase de l'urine*, Th. Paris, 1889.
- VICTOR HENRI et LARGUIER DES BANCELIS. Loi d'action de la trypsine sur la gélatine. *C. R. Soc. Biol.*, 1903, t. 55, p. 563.
- BAYLISS. The Kinetic of trypsin Action. *Arch. des sciences biologiques*, 1904, t. 11, p. 261.
- FULD. *Hofmeister Beiträge*, 1902, t. 2, p. 514.
- REICHEL et SPIRO. *Hofmeister Beiträge*, 1905, t. 7, p. 485.

CHAPITRE XXXIII

LA VISCOSITÉ

501. *Viscosité et fluidité.* — Rien n'est plus banal et, en même temps, rien n'est plus difficile à préciser que la notion de viscosité. Chacun sait parfaitement distinguer un liquide fluide d'un liquide visqueux. Le premier est facilement mobile; les corps que l'on y plonge s'en détachent aisément sans produire, pour ainsi dire, de modification durable à sa surface. Le liquide visqueux, au contraire, est difficilement mobile et, si on le met en contact avec un corps solide, une baguette de verre par exemple, il faut, pour retirer cette dernière une force relativement considérable, lorsqu'elle est mouillée par le fluide visqueux; le liquide suit la baguette et lui demeure relié par un filament de plus en plus allongé, qui se rompt finalement; la surface du liquide ne reprend ensuite son horizontalité qu'après un temps plus ou moins long.

Tels sont les signes objectifs qui permettent de différencier, à première vue, un liquide fluide d'un liquide visqueux. Mais si l'on veut pousser plus loin l'analyse, on voit bientôt que l'on exprime ainsi non pas une notion absolue, mais bien un concept relatif, dans lequel l'esprit prend comme point de comparaison le liquide le plus connu, l'eau; la fluidité et la viscosité ne sont pas deux qualités opposées, mais deux degrés divers d'une même propriété des corps à laquelle la physique a donné le nom de viscosité, réservant le mot de fluidité à l'état spécial des liquides et des gaz réunis sous le nom de fluides, par opposition à l'état des corps solides.

Tous les fluides sont donc visqueux d'après cette définition et, de fait, c'est la viscosité des gaz et spécialement celle de l'air qui a fait d'abord l'objet de l'étude détaillée des physiiciens.

502. *Historique.* — Ce fut Galilée qui entrevit, le premier, le rôle de la résistance de l'air dans le ralentissement de la chute des corps.

Plus tard Mariotte énonça la loi du retard déterminé par cette résistance des fluides, puis, une quarantaine d'années ensuite, Newton étudia les changements de période qu'éprouve l'oscillation d'un pendule, sous l'action du fluide dans lequel il se meut.

Boscovich, du Buat, Bessel, sir James South développèrent expérimentalement et théoriquement les recherches de Newton. A la notion d'inertie qui fit l'objet des calculs de Bernouilli, S. Gravesende vint ajouter la notion de cohésion et compara le chemin parcouru dans l'air par le corps solide à celui que trace un corps à tranche aiguë dans l'argile. L'idée de viscosité spécifique apparaissait par cela même et se dégageait ainsi du concept des auteurs précédents, uniquement attachés à la notion de densité.

Ce fut Coulomb qui, le premier, détermina complètement les facteurs qui interviennent dans la résistance au mouvement d'un corps dans un fluide. Ces facteurs sont au nombre de trois :

1° L'entraînement du fluide par le corps en mouvement, le fluide résistant par l'effet de son inertie ;

2° L'adhérence du liquide au solide mobile, c'est-à-dire le frottement du liquide contre le solide ;

3° La viscosité ou frottement interne du fluide, que Coulomb appelle la cohérence du fluide, c'est-à-dire l'adhérence des particules fluides entre elles.

503. *Définition de la viscosité.* — Les conditions de cette adhérence ont été ensuite précisées par O. Meyer, puis développées théoriquement par Maxwell, et on ne peut donner une meilleure définition de la viscosité, que de la considérer comme une force de cohésion, existant entre les molécules d'un fluide et s'opposant à leur écartement.

Les termes de viscosité, frottement interne, résistance interne se présentent ainsi comme synonymes, à condition qu'il soit bien spécifié qu'il s'agit de déplacements intermoléculaires. Nous avons vu, en effet, que, lorsqu'il s'agit de faux équilibres chimiques, on fait intervenir également le frottement intérieur; mais il s'agit alors d'un frottement se produisant à l'intérieur de la molécule entre les atomes qui la composent (§ 310).

De par sa définition même, la viscosité implique forcément l'idée de mouvement. Dans un fluide à l'état d'équilibre, elle ne se manifeste pas; elle apparaît seulement pour s'opposer aux modifications de cet équilibre et peut donc être assimilée à une force.

504. *Détermination du coefficient de viscosité. Lois de Poiseuille.* — On peut mesurer cette force en déterminant le travail

nécessaire à l'écartement des molécules, soit qu'on déplace un solide — aiguille aimantée, disque oscillant — dans le liquide au repos, soit qu'on fasse écouler le liquide le long d'une surface solide immobile.

Nous n'insisterons pas sur la première méthode, qui présente surtout un intérêt historique. Elle a donné, entre les mains de Coulomb, Meyer, König, Grotrian des mensurations peu éloignées des résultats obtenus par la deuxième méthode et a permis d'en contrôler l'exactitude. Nous aurons, du reste, à y revenir, lorsque nous étudierons avec Stokes le mouvement de petites sphères dans un liquide visqueux. La méthode la plus employée pour la détermination de la viscosité est certainement celle dite d'écoulement, dans laquelle on mesure le temps nécessaire à l'écoulement d'une quantité déterminée d'un liquide par l'orifice circulaire d'un tube.

Navier, puis Gérard, entrevirent les conditions qui régissent cet écoulement, mais c'est Poiseuille qui, dans un mémoire fondamental, les fixa d'une manière définitive sous la forme de lois, connues sous le nom de lois de Poiseuille.

Les expériences et la théorie sont en effet d'accord pour démontrer que le débit, c'est-à-dire le volume de liquide écoulé dans l'unité de temps, est :

- 1° proportionnel à la pression;
- 2° proportionnel à la quatrième puissance du diamètre du tube;
- 3° inversement proportionnel à la longueur;
- 4° enfin, pour chaque liquide considéré, l'écoulement est proportionnel à une constante K, dont le calcul devient facile d'après la formule :

$$I = K \frac{PD^4}{l},$$

où I représente le débit, P la pression, D le diamètre du tube, l sa longueur.

Or, pour des raisons mathématiques que nous ne pouvons développer ici, K est relié au coefficient de frottement τ , par une relation simple : $K = \frac{\pi}{128\tau}$.

En mesurant le volume de liquide pur qui s'écoule, sous une pression constante, par un tube capillaire de longueur et de diamètre connus, pendant un temps déterminé, on a en désignant par v le volume du liquide et t le temps d'écoulement :

$$\frac{V}{t} = \frac{PD^4}{l} \times \frac{128\tau}{\pi}$$

d'où

$$\gamma = \frac{PD^3 \pi l}{128lv} \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{Pr^4 \pi l}{8lv} \text{ puisque } D^4 = 16r^4$$

En évaluant toutes les quantités connues en unités C. G. S., on obtient la valeur absolue du coefficient de viscosité en dynes.

Pour l'eau à 10°, le coefficient de frottement est de 0,01 d'après Thorpe et Rodger. En vue de faciliter l'écriture, on multiplie en général par 10⁵ et l'on a ainsi $\gamma \times 10^5 = 1000$.

Le coefficient de viscosité, de frottement ou de résistance interne, que les différents auteurs désignent par une des minuscules grecques, γ , ζ , μ , peut donc être défini par la quantité d'énergie nécessaire pour déplacer deux surfaces planes de 1 cm² parallèlement à elles-mêmes, dans un fluide déterminé et en une seconde, d'une longueur égale à leur distance.

505. *Corrections aux lois de Poiseuille.* — Nous voici donc en mesure d'étudier la viscosité sur des bases suffisamment bien établies. Néanmoins, il est utile de savoir quel degré de précision les lois de Poiseuille comportent et dans quelle mesure elles sont applicables.

L'expérience a, en effet, montré à Poiseuille que, si l'on raccourcit trop la longueur du tube d'écoulement, il existe entre cette longueur et le diamètre intérieur du tube un rapport au-dessous duquel la loi cesse d'être applicable.

Hagenbach, Franz Neumann, Couette ont constaté que la cause d'erreur provient du mouvement tourbillonnaire qui se produit aux extrémités du tube capillaire, principalement à l'entrée. Couette et Brillouin ont déterminé mathématiquement le facteur de correction qu'il conviendrait d'introduire dans la formule; mais ce facteur devient négligeable lorsque la longueur du tube est suffisamment grande. Les mêmes auteurs ont également signalé l'existence d'un second facteur de correction, proportionnel au carré du débit, mais qui est négligeable lorsque ce débit est faible. E. Duclaux enfin a montré comment, d'une manière expérimentale, on peut facilement se rendre compte si les lois de Poiseuille sont applicables à un tube donné.

Viscosimètres. — D'après ces principes, on a construit une quantité considérable de viscosimètres que l'on peut ramener à deux types différents. Dans les uns, qui répondent le plus complètement aux exigences des lois de Poiseuille, le liquide, provenant d'un réservoir placé au-dessus du tube, coule à travers un tube capil-

laire d'une longueur suffisante et est recueilli dans un récipient jaugé. On peut ainsi mesurer, soit le temps nécessaire à l'écoulement d'un volume déterminé de liquide, soit le volume qui s'est écoulé en un temps donné. Des précautions particulières sont prises pour assurer la constance de la pression et de la température pendant toute la durée de l'expérience. Nous verrons plus loin l'énorme importance de ce dernier facteur; c'est au maintien de sa constance que doivent s'attacher les constructeurs, surtout lorsqu'il s'agit de températures très différentes de la température ambiante. Il est vrai que l'on peut tourner la difficulté, comme je l'ai fait dans mes expériences, et corriger les imperfections de l'appareil en se servant d'une étuve de Schribeaux, réglée à la température désirée et dans laquelle l'appareil et le liquide à expérimenter sont laissés avant l'expérience pendant un temps suffisant pour que l'équilibre s'établisse.

Mais il se peut que la quantité du liquide dont on dispose ne soit pas suffisante pour permettre l'emploi du viscosimètre à écoulement. On doit alors avoir recours aux viscosimètres sans réservoir, dans lesquels le coefficient de frottement est mesuré par le temps nécessaire au déplacement du liquide le long d'un tube capillaire sous l'influence d'une variation de pression donnée. Le principe reste le même; mais l'emploi est peut-être moins sûr en raison des phénomènes de capillarité qui interviennent et de la nécessité pratique d'avoir des tubes parfaitement calibrés et parfaitement propres.

La facilité d'emploi et le bas prix de ces appareils ont contribué à en répandre l'usage. Le type en est le viscosimètre de Hess, qui se compose de deux tubes capillaires égaux et parallèles dans lesquels onaspire, sous la même pression, deux liquides ayant un frottement interne différent: l'un d'eux sert de point de comparaison et c'est en général l'eau qui est employée à cet usage. Le rapport entre les temps nécessaires à un même déplacement donne, soit la viscosité relative du liquide essayé par rapport à l'eau, soit la viscosité absolue de ce liquide, celle de l'eau étant connue.

M. Filippi a proposé un appareil de même genre, dans lequel on se sert du même tube capillaire pour faire deux mensurations sous la même pression.

306. *Les lois de Poiseuille sont applicables, quelle que soit la nature de la substance dont est composée le tube.* — La substance dont est formé le tube n'exerce aucune influence sur l'écoulement. En effet, deux cas peuvent se produire: ou le liquide est susceptible de mouiller le tube, ou il n'en est pas susceptible. Dans le premier

cas, celui par exemple de l'eau dans un tube de verre bien propre, le liquide adhère à la paroi et forme à l'intérieur du tube une gaine immobile, il n'y a donc à considérer que le frottement du liquide sur lui-même. L'épaisseur de cette gaine, qui a pu être déterminée par des pesées, est du reste assez faible : quelques μ , environ; elle ne peut ainsi exercer aucune influence sensible en produisant une diminution de diamètre du tube.

Lorsque le liquide ne mouille pas les parois de ce dernier, les lois de Poiseuille se trouvent également vérifiées, ainsi que le montrent les expériences de Couette sur des tubes de paraffine et celles de Warburg, de Stéfan, de Koch, de Bénard, de Schweidler, qui ont mesuré la viscosité du mercure dans des viscosimètres à tube de verre.

507. *Influence de la température.* — Ainsi que nous l'avons dit au sujet des viscosimètres, la température exerce sur la viscosité une influence considérable et la plupart des erreurs d'expérience sont dues à des variations de ce facteur, soit entre deux expériences, soit au cours même d'une détermination.

L'eau a été spécialement étudiée à ce sujet par Poiseuille, Pribram et Handl, Slotte, Sprung, Stefan, Grotrian, Traube, Rosenkrantz, Thorpe et Rodger, qui ont réussi à établir d'une manière à peu près définitive la courbe des variations du coefficient de viscosité de ce corps suivant la température.

Il est assez intéressant de constater que, malgré la variation anormale de la densité de l'eau qui diminue de 4° à 0° , Thorpe et Rodger, qui ont spécialement étudié dans de multiples expériences l'intervalle 0° - 8° , n'ont pu découvrir aucune anomalie dans la forme générale de la courbe.

On a proposé un certain nombre de formules empiriques pour introduire le degré thermique, dans la détermination de la viscosité, à une température quelconque, mais leur multiplicité même montre qu'aucune ne donne de résultats satisfaisants; les plus connues sont les formules de Poiseuille, de O. E. Meyer, de Slotte, celles de Gratz, de Heen, de Stœl, de Heydweiler, de Thorpe et Rodger.

Dans la plupart de ces formules, on tient compte des températures critiques de volatilisation et de fusion du corps. La diminution progressive de la viscosité, que produit l'élévation de la température, est, en effet, un nouvel exemple de cette continuité entre les états solide, liquide et gazeux, sur laquelle Van der Waals a spécialement attiré l'attention.

Warburg et von Babo ont étudié, avec beaucoup de détails, la viscosité de l'anhydride carbonique au voisinage de sa température

critique, qui est de 31° , et ont pu constater que sous des pressions voisines de celles qui produisent la liquéfaction à cette température, la viscosité du liquide et celle du gaz sont du même ordre de grandeur. Elles varient, avec la pression, d'une manière tout à fait analogue dans le liquide et dans le gaz.

Symétriquement, sur les frontières de l'état liquide et de l'état solide, on trouve les observations de Tamann, qui a étudié la viscosité des liquides surfondus, c'est-à-dire refroidis progressivement à une température inférieure à celle de leur solidification.

Tamann a constaté, sur le bétol et la pipérine, que la viscosité augmente d'une manière très rapide au-dessous du point de fusion. Par exemple, la viscosité de la pipérine, qui augmente, de 95° à 65° , dans le rapport de 1 à 10, croît, de 65° à 40° , dans la proportion de 1 à 2 000.

508. *Influence de la pression.* — Il y a peu de chose à dire de l'influence de la pression sur la viscosité; influence qui, en dehors du travail cité plus haut de Warburg et von Babo, complétant un travail antérieur de Warburg et Sachs, a été l'objet des recherches de Röntgen, de Cohen, de Hauser. D'une manière générale, on sait que, pour chaque liquide, il existe une température à laquelle l'influence de la pression est nulle. Au-dessus de ce point, la viscosité croît avec la pression, mais plus vite qu'elle; au-dessous, au contraire, la viscosité diminue quand la pression augmente. Pour l'eau, Hauser a trouvé que cette température est de 32° .

509. *Viscosité des différents liquides.* — La viscosité des liquides varie dans de très grandes proportions suivant leur nature chimique. Entre les liquides très mobiles comme l'éther, le chloroforme, l'anhydride carbonique liquide, et les liquides très visqueux comme les huiles, la glycérine, les différences sont très considérables. Nous ne pouvons entrer ici dans une énumération qui nous éloignerait trop du cadre de cet ouvrage; mais, pour fixer les idées, nous pouvons signaler que l'acide carbonique liquide est 15 fois et l'éther environ 5 fois moins visqueux que l'eau. Le coefficient de viscosité de l'huile d'olive est au contraire 100 fois plus grand, et celui de la glycérine 1 000 fois plus grand que celui de l'eau.

On a constaté depuis longtemps un rapport entre la viscosité et le poids moléculaire des composés homologues. Graham, le premier, a signalé cette relation. Rellstab, Guérout ont repris cette étude sans arriver à des résultats certains. Pribram et Handl ont établi que, dans les séries homologues de liquides organiques

(alcools, éthers, aldéhydes, etc.), la viscosité croit proportionnellement au poids moléculaire et que le taux d'accroissement dépend de la constitution même de la molécule.

Thorpe et Rodger poussèrent plus loin l'analyse et cherchèrent à établir ce qu'ils appelèrent la viscosité moléculaire des corps. Ils obtenaient cette viscosité moléculaire en additionnant les valeurs des viscosités propres à chaque élément et à chaque liaison du corps étudié, la valeur de chacune de ces viscosités élémentaires ayant été déterminée à part. Il est certain que les calculs et les expériences leur ont donné, pour 48, composés des résultats ne différant pas de 1 p. 100 en moyenne de la valeur calculée, ce qui permet bien de ne pas douter d'une relation entre la viscosité, d'une part, la composition centésimale et le mode de groupement des atomes dans la molécule, d'autre part. Des efforts analogues ont été faits par Dunstan, Getman, Dunstan et Thole, etc.

310. *Viscosité des solutions.* — Nous n'avons, jusqu'ici, étudié que les liquides purs, c'est-à-dire ne contenant qu'un seul corps à l'état de pureté chimique. Mais l'intérêt biologique augmente, lorsqu'on se rapproche des conditions habituelles des êtres organisés, c'est-à-dire lorsque l'on étudie la viscosité des mélanges et des solutions.

Il y a lieu, dès le début, de faire une distinction capitale entre les liquides homogènes et les liquides hétérogènes. Les premiers sont ceux qui sont semblables à eux-mêmes; quelque faible que soit la quantité que l'on étudie; suivant le langage technique, ils ne contiennent qu'une phase. Les autres sont composés de plusieurs phases qui peuvent exister en mélange intime, mais qui sont susceptibles, au moins théoriquement, d'être séparées par des procédés physiques.

Les liquides homogènes comprennent les solutions, ce mot étant pris dans son sens le plus large, c'est-à-dire s'étendant aux mélanges de liquides miscibles.

Les premiers travaux sur la viscosité des solutions remontent à Graham. Plus tard Hubner, Sprung, Slotte, étudièrent les variations du coefficient interne des solutions de chlorures, de chromates, etc. Grotrian reprit les mêmes recherches en s'appliquant principalement à établir les relations entre la viscosité et la conductibilité, relations sur lesquelles nous aurons à revenir.

Arrhénius signala, le premier, la possibilité d'exprimer par une formule exponentielle, la viscosité en fonction de la concentration. $\pi = A^x$ où π représente la concentration en moles ou en poids et A est une constante pour chaque substance dissoute.

Cette formule a été discutée par Wagner, Reyher, qui l'ont trouvée

satisfaisante, et par Gartenmeister, qui en a contesté l'exactitude.

Jones et ses élèves ont apporté une contribution importante à la connaissance de ce sujet en étudiant la viscosité des sels dissous soit dans des solvants autres que l'eau, soit dans des mélanges de ces solvants.

La plupart des substances dissoutes augmentent la viscosité de l'eau et, conformément à la formule d'Arrhénius, le coefficient de viscosité grandit plus vite que la concentration.

Néanmoins les sels de quelques métaux font exception à cette règle et leur solution se montre moins visqueuse que l'eau pure. Ce fut Sprung qui signala, le premier, ce fait intéressant en étudiant les solutions des sels de potassium. La question a été reprise par Getmann, qui expérimenta concurremment avec les sels de sodium et avec les sels analogues de potassium; il constata que, si la viscosité des sels de sodium est toujours supérieure à celle de l'eau pure, celle de certaines solutions de sels de potassium lui est inférieure. Dans un travail ultérieur, il reconnut que les sels de rubidium, de cæsium et d'ammonium abaissent également le coefficient de viscosité de la solution, et cela d'une manière directement proportionnelle au volume atomique des cations.

Jones et Veazey ont repris cette étude et ont montré que, si aucun anion ne diminue la viscosité du solvant, certains cations volumineux sont susceptibles de produire cette diminution et se comportent comme des sphères volumineuses au milieu de sphères plus petites, ce qui a pour résultat de réduire les surfaces de frottement et par suite la friction entre les sphères.

En examinant attentivement les faits, on voit, d'une part, que les minima de viscosité correspondent à une concentration d'autant plus faible que la température est plus élevée et, d'autre part, que l'iodure de potassium n'a aucune tendance à former avec l'eau des combinaisons définies (Jones et Getman); Getman conclut que cette diminution de viscosité n'est pas due à la formation d'un hydrate, mais semble liée à l'ionisation du sel. La viscosité des solutions serait une propriété additive dans laquelle il y aurait à considérer l'action du cation, de l'anion et des molécules non dissociées. L'action des ions K, Rb, Cs, $AzII^+$, s'exerce dans le sens d'une diminution de la viscosité, alors que les divers anions et les molécules non dissociées tendent à l'accroître. Suivant le signe de la somme algébrique de ces trois facteurs, la viscosité de la solution est supérieure ou inférieure à celle de l'eau.

Une question, intéressante également au point de vue biologique, est l'étude des mélanges plus complexes comprenant plusieurs corps

solubles. Brückner, qui a opéré sur des solutions salines, a constaté que le coefficient de frottement d'un mélange de deux solutions est généralement plus petit que la moyenne arithmétique des coefficients de frottement des deux solutions séparées. On peut prévoir ce résultat; car chaque solution se trouvant diluée par le mélange, la viscosité diminue plus vite que la dilution et, le même fait se reproduisant pour chaque solution, la viscosité totale est inférieure à la moyenne qui correspond à la somme des diminutions dans la concentration de chacune. Il y aurait lieu de reprendre ces expériences en étudiant le rôle de l'ionisation, principalement dans un mélange de sels ayant un ion commun.

Un autre facteur agit, dans certains cas, sur la viscosité des mélanges : ce sont les combinaisons chimiques qui peuvent se produire entre le corps et le solvant, par exemple, dans un mélange d'eau et d'alcool, d'eau et d'acide acétique. On observe alors une viscosité maximum, coïncidant approximativement avec la contraction maximum du mélange (Errera):

Enfin, même dans les liquides homogènes, il ne semble pas que la viscosité soit exactement la même dans toutes les parties de la masse. D'après Plateau, la couche superficielle des liquides a une viscosité propre, indépendante de la viscosité de l'intérieur de la masse; pour certains liquides, cette viscosité superficielle est plus forte que la viscosité intérieure et la dépasse souvent de beaucoup, comme dans l'eau, la solution d'albumine et surtout la solution aqueuse de saponine; pour d'autres liquides, elle est, au contraire, plus faible que la viscosité intérieure, et parfois dans d'assez grandes proportions, ainsi l'essence de térébenthine, l'alcool, etc.

J. Boussinesq a récemment développé des considérations analogues sur la viscosité superficielle des liquides.

511. *Viscosité des milieux hétérogènes.* — L'étude de la viscosité des liquides hétérogènes est forcément beaucoup plus complexe que celle du frottement intérieur dans les liquides homogènes.

On doit, en effet, distinguer deux, et parfois trois facteurs de cette viscosité. En dehors de la viscosité totale, il y a lieu d'étudier la viscosité propre du liquide, s'il s'agit de la suspension d'un solide dans un liquide, ou même la viscosité propre des deux liquides, s'il s'agit d'une émulsion. Nous aurons à revenir sur cette distinction, lorsque nous étudierons l'influence de la viscosité sur les actions diastasiques. Nous nous contenterons de montrer ici l'importance du coefficient de viscosité dans l'équilibre des suspensions et, par cela même, dans la genèse des colloïdes.

Stokes a montré que la résistance visqueuse opposée par un fluide au mouvement d'une petite sphère, est proportionnelle au rayon R de la sphère, à la vitesse V et au coefficient de viscosité η du fluide et peut être représentée par la formule $6\pi R\eta V$.

D'autre part, la force qui provoque la chute d'une sphère de densité D dans un fluide de densité d est le poids de la sphère diminué de la poussée du fluide, c'est-à-dire, en désignant par g l'accélération de la pesanteur, $\frac{4}{3}\pi R^3 (D - d) g$. Il est clair que la vitesse de chute est nulle — en ne tenant compte, bien entendu, que des facteurs en présence — lorsque les forces qui provoquent la chute et celles qui s'y opposent se font équilibre, c'est-à-dire lorsque les quantités représentées par les deux formules sont égales. On peut alors tirer de l'équation que la vitesse limite de chute sera $V = \frac{2}{9} g \frac{R^2 (D - d)}{\eta}$.

On voit ainsi que la vitesse de chute est proportionnelle au carré du rayon de la sphère, c'est-à-dire qu'elle décroît très vite avec ce rayon.

Prenons, par exemple, le cas des nuages où de petites gouttelettes d'eau sont en suspension dans l'air. La viscosité de ce fluide étant d'environ 0,000 175, on déduit de la formule précédente que $V = 125 \times R^2 \times 10^4$ (C.G.S.). Pour une goutte de 10 μ de rayon, la vitesse sera de 1 cm. 25 par seconde; elle sera 100 fois plus faible pour une goutte de 1 μ . Or les gouttelettes formant les nuages appartiennent à peu près à cet ordre de grosseur. Cette relation explique donc bien la lenteur de la chute des nuages dans l'air calme.

On comprend encore bien mieux la lenteur de la chute d'une petite sphère dans un liquide, étant donné que, d'une part, la diminution de densité est sensible par suite de la valeur plus grande de d et surtout que, d'autre part, la viscosité est beaucoup plus considérable.

Dans l'eau, à une température moyenne où $\eta = 0,012$, une sphère formée d'un solide d'une densité double de celle de l'eau tombe avec une vitesse $V = 18\,000 R^2$. Pour une sphère de rayon égal à 1 μ , la vitesse de la chute sera de 0 cm. 0,00018 par seconde, soit moins d'un centimètre à l'heure (Maurain).

J. Perrin a montré, dans ses études sur le mouvement brownien, que, malgré l'agitation extrême des petites particules, la formule de Stokes est applicable à des sphères d'un rayon de $\frac{1}{20}$ de μ , et probablement à des particules encore plus petites. Cette loi est également applicable à des liquides dont la viscosité dépasse le centuple de

celle de l'eau (J. Perrin). Boselli a étendu ces notions aux corps non sphériques.

Les particules des solutions colloïdales étant comprises en général entre 10 $\mu\mu$ et 100 $\mu\mu$, on conçoit que l'action de la pesanteur sur leur mouvement devient pratiquement insensible, et cela d'autant plus que la viscosité du liquide est plus grande. La viscosité est donc un des facteurs de la formation des suspensions colloïdales et un des éléments importants de leur stabilité (§ 465).

La plupart des mesures faites sur les liquides hétérogènes, qui intéressent particulièrement les biologistes, puisque les milieux organiques appartiennent à cette catégorie, portent sur la viscosité totale du liquide.

D'une manière générale, il est probable que l'on peut appliquer aux milieux hétérogènes la formule d'Einstein, corrigée d'après les données expérimentales de Bancelin :

$$K' = K(1 + 2,5\varphi)$$

dans laquelle K est la viscosité du liquide pur, K' la viscosité du milieu hétérogène, φ le volume total des sphères solides contenues dans l'unité de volume.

L'analyse mathématique du mouvement lent d'une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux a fait également l'objet des recherches d'Hadamard.

Du reste, les mesures expérimentales ne présentent pas toujours des résultats bien concordants. Ainsi, pour l'albumine de l'œuf, Ewart avait trouvé qu'il existe un maximum de viscosité à la température de 60°, la fluidité diminue ensuite rapidement de manière à être moindre à 65° qu'à 3°, jusqu'à ce que la coagulation arrête tout écoulement, ce qui se produit à 70°. Starke et Errera, reprenant ces expériences, sont arrivés à des résultats différents en ce qui concerne la viscosité entre 50° à 60°, ce qu'il faut attribuer probablement à la difficulté d'opérer, lorsqu'il s'agit de matières organiques, sur des substances absolument comparables.

Dans le laboratoire de Zanger, Tscharna Fabrikant-Gokun a étudié l'influence des sels sur les variations de la viscosité des colloïdes. Les nombreux tableaux qui relatent ses expériences, font ressortir, d'une part, l'influence directe du sel sur la solution, conformément aux expériences de Sprung, de Getmann, etc., et d'autre part, le rôle des électrolytes dans la coagulation, l'approche de cette dernière étant annoncée par une augmentation de la viscosité.

512. *Viscosité du sang.* — Mais, comme il est facile de le comprendre, c'est surtout la viscosité du sang qui a attiré l'attention des expérimentateurs.

Depuis que Botazzi et Hürthle ont montré, en 1900, que les lois de Poiseuille s'appliquent au sang circulant dans l'intérieur des vaisseaux, les recherches sur cette question se sont multipliées. Nous citerons principalement les travaux de Scarpa et Fano, ceux de Determann, de Hess, etc. Nous renverrons, pour la bibliographie, aux revues de Cheinisse et de René Gay et à l'ouvrage de Martinet. La préoccupation de ces auteurs étant principalement d'élucider la question très intéressante, mais qui nous éloignerait de notre sujet, de la viscosité du sang au point de vue du travail mécanique de la circulation, nous n'en retiendrons que la possibilité d'intervenir chimiquement sur cette viscosité, soit en élevant la viscosité sanguine, par exemple à l'aide de la caféine (§ à 6 p. 100 d'après Blunsky), soit en la diminuant, par exemple à l'aide de l'iodure de potassium (§ à 10 p. 100 d'après Müller et Inada). Les travaux de Filippi, sans conduire à une conclusion définitive, présentent un très intéressant essai dans ce sens.

513. *Viscosité des gommes.* — Dans un autre ordre d'idées, Merveau, insistant sur ce que la principale propriété des gommes au point de vue industrielle est la viscosité, a étudié d'une manière très précise cette dernière et a vu que, de l'étude du coefficient de frottement interne suivant la température ou suivant la concentration, on ne peut déduire aucune loi régulière.

514. *Viscosité et conductibilité électrique.* — L'existence d'un rapport entre le coefficient de viscosité et celui de conductibilité électrique a fait l'objet d'un grand nombre de travaux, parmi lesquels les recherches de Foussereau et de L. Poincaré sur les sels fondus, celles de Grotrian, de Grossmann, de Wiedemann, de Bouty, sur les solutions aqueuses sont les plus importantes. Gouré de Villemontée a donné un bon exposé de l'état de cette question à laquelle Moore a apporté plus récemment sa contribution. Ces divers auteurs ont réussi à vérifier l'exactitude approchée de la loi de Wiedemann suivant laquelle, à une même température, la résistance électrique est proportionnelle au coefficient de frottement de la solution et inversement proportionnelle à la concentration : $\frac{CP}{\mu} = \text{constante}$. En se déplaçant, les ions entraînent avec eux les molécules environnantes; il en résulte donc un frottement des ions sur le dissolvant et un frottement des deux couches du dissolvant.

L'hypothèse de Grotrian, d'après laquelle une partie du travail effectué par un courant traversant un électrolyte est employé à surmonter le frottement intérieur, apparaît donc comme vraisemblable.

Un raisonnement analogue peut être appliqué aux phénomènes de diffusion.

515. *Viscosité et rigidité des liquides.* — La viscosité des liquides présente aussi une certaine analogie avec la propriété que Schwedoff, après Poisson, a décrite sous le nom de rigidité des liquides. L'étude de cette propriété se relie intimement aux recherches sur la double réfraction accidentelle des liquides mécaniquement déformés, conformément aux travaux de Mach, Kund, etc.

Poisson, puis Maxwell avaient en effet étudié les rapports entre les liquides et les solides au point de vue de l'élasticité et fait jouer à la viscosité un certain rôle dans ce rapprochement.

Le phénomène de double réfraction accidentelle par action mécanique ou électrique (phénomène de Kerr) a permis de constater qu'après la disparition de la cause déformante, il s'écoule un bref espace de temps avant que les molécules liquides reprennent leur place primitive. C'est ce que l'on a appelé le temps de *relaxation*.

Swedoff a déduit de ses recherches un certain nombre de propositions intéressantes au point de vue de l'analyse même de la notion de viscosité.

1° La viscosité d'un liquide dépend du module E de sa rigidité, de la limite ρ de son élasticité, de la vitesse β de sa relaxation, et enfin de la vitesse v de sa déformation.

2° La viscosité d'un liquide ne reste pas constante : elle peut varier avec la vitesse de sa déformation.

3° La variation de la viscosité est d'autant plus sensible que la limite de l'élasticité est plus considérable. La viscosité ne reste constante que pour les liquides qui n'offrent pas de traces d'élasticité par cisaillement.

Ces propositions ont donné lieu à des travaux très développés de Ladislas Natanson, Zarkewski, Zaremba, travaux qu'il serait trop long d'exposer ici. Au point de vue pratique, elles permettent d'établir des différences entre les diverses sortes de viscosité et viennent à l'appui de la distinction que nous avons faite entre la viscosité des liquides homogènes et celle des liquides hétérogènes.

On n'a jamais, en effet, constaté de double réfraction accidentelle dans les solutions aqueuses, glycéринées, alcooliques, mais bien

dans les huiles, ou les solutions colloïdales (gélatine, géllose, vernis, collodions). Ces dernières substances présentent une viscosité variable suivant la vitesse de la cause de déformation. Ainsi pendant que la viscosité de la glycérine reste constante lorsque v varie de 260 à 1, dans une solution de gélatine, au contraire, on constate une diminution de 1 à 6, lorsque v augmente de 1 à 10. Cette notion vient à l'appui de l'opinion que nous avons émise en ce qui concerne la nature réticulaire des collôïdes organiques.

516. *Viscosité et vitesse de réaction.* — Buchböck, puis Pissarjewski ont signalé l'existence d'un rapport entre la vitesse de réaction chimique et la viscosité du milieu. E. Grumell, qui a repris ces recherches en étudiant spécialement l'inversion du saccharose par les acides et la saponification de l'acétate d'éthyle, a constaté également une certaine relation entre la viscosité et la vitesse de la réaction, mais il n'a pu trouver entre ces deux facteurs aucun rapport simple. En employant des solutions colloïdales telles que celles de gélatine, d'agar, d'acide silicique, Reformatsky et Lévy n'avaient noté aucune action de la viscosité du milieu sur la catalyse de l'acétate de méthyle. Nous espérons avoir été plus heureux, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, en étudiant l'influence considérable de la viscosité sur la vitesse des réactions diastasiques.

517. *Rôle énergétique de la viscosité.* — On voit ainsi que la notion de viscosité n'est pas une notion simple. L'analyse mathématique a pu la décomposer en frottement de glissement, frottement de roulement, frottement de pivotement (Léauté, Painlevé, Hadamard). Elle comporte en outre un ensemble de phénomènes, parmi lesquels les mouvements tourbillonnaires doivent certainement jouer un rôle. Boussinesq et de Saint-Venant ont étudié l'importance de la vitesse moyenne de ces mouvements dans la constitution de la viscosité apparente, qui joue un rôle capital dans la compréhension de certains phénomènes d'hydraulique.

Si nous nous plaçons au point de vue énergétique, il résulte de tout ce que nous venons de dire que la viscosité est un facteur important de dissipation (lord Rayleigh) ou mieux de dégradation de l'énergie (Brunhes). Nous aurons à développer, à propos de l'influence de la viscosité sur le mouvement brownien et les actions diastasiques, l'importance de cette notion et les déductions intéressantes que Helmholtz et Duhem ont pu en tirer.

BIBLIOGRAPHIE

- GALILÉE. *Oeuvres de Galilée*, Florence, 1718, t. 2, p. 537.
- MARIOTTE. *Traité de la percussion et du choc des corps*.
- NEWTON. *Principia*, livre II, prop. 27, cor. 2.
- BOSCOVICH. *Bassani*, 1785, t. 5. — *Opusculum*, III.
- DU BUAT. *Principes d'hydraulique vérifiés par un grand nombre d'expériences*, Paris, 1786.
- BESSEL. *Mém. Acad.*, Berlin, 1826.
- SIR JAMES SOUTH. *Philosoph. Trans.*, 1850, t. 9, 2^e partie.
- BERNOULLI. *Commentaires de Saint-Petersbourg*, t. 5, p. 123.
- S'GRAVESENDE. *De resistentia quam patientur corpora per fluida mota*, t. 1, p. 527.
- COULOMB. *Mémoires publiés par la Société française de physique*, t. 1, p. 86 et 333.
- O. MEYER. *Poggend. Ann.*, 1861, t. 113, pp. 55, 93, 183. — *Journal für reine und ungedegnannte Mathematik*, 1874, t. 78, p. 130.
- MAXWELL. *Philosoph. Magaz.*, 1860, série IV, t. 19, p. 31. — *Scientific papers*, t. 1, p. 391.
- KÖNIG. *Wiedem. Ann.*, 1885, t. 23, p. 618.
- GROTRIAN. *Poggend. Ann.*, 1876, t. 157, p. 130. — *Wiedeman Annal.*, 1877, t. 160, p. 240.
- STOKES. *Cambridge Philosoph. Society*, 1845, t. 3, p. 247.
- NAVIER. *Mém. de l'Acad. des sciences*, 1823, t. 6, p. 389.
- GÉRARD. *Ann. chimie et physique*, série IV, 1872, t. 25.
- POISEUILLE. *Mémoires des savants étrangers. Acad. des sciences*, t. 11, p. 433.
- HAGENBAEH. *Poggend. Ann.*, t. 109.
- FRANZ NEUMANN, 1838, cité par Brillouin. *Leçons sur la viscosité des liquides*, p. 137.
- COUETTE. *Ann. de chimie et de physique*, série VI, t. 21, p. 433, et thèse Lyon.
- BRILLOUIN. *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, Paris, Gauthier-Villars, 1907.
- DUCLAUX. *Ann. de chim. et de physique*, série IV, 1870, t. 21, p. 414, et 1872, t. 25, p. 443.
- FILIPPI. *Arch. Ital. de biologie*, 1910, t. 53, p. 74.
- WARBURG. *Poggend. Annal.*, 1870, t. 140, p. 367.
- STEFAN. *Wien. Berich.*, 1862, t. 66. — *Wied. Ann.*, 1882, t. 18, p. 673.
- S. KOCH. *Wiedem. Ann.*, 1881, t. 14, p. 1.
- SCHWIEDLER. *Wien. Ber.*, 1893, 103, p. 273.
- PRIBRAM et HANDL. *Wiener Berichte*, 1878, t. 78.
- SLOTTE. *Wied. Ann.*, 1881, t. 14, p. 21.
- SPRUNG. *Poggend. Ann.*, 1876, t. 159, 1.
- TRAUBE. *Wiedem. Annal.*, 1897, t. 61, pp. 380, 391, 396.
- THORPE et RODGER. *Philos. Trans.*, 1894, t. 185. Partie II, A, p. 397 à 710.
- GRÆTZ. *Wiedem. Ann.*, 1888, t. 34. V. discussion de la formule de Grætz, dans M. Brillouin, *Ann. chim. et physique*, série VIII, 1909, t. 18, p. 197.
- DE HEEN. *Théorie des liquides*, 1888, 1^{re} partie, p. 103; 2^e partie, p. 88.
- STOEL. *Phys. Rev.*, t. 1, p. 513.
- HEYDWEILER. *Wied. Ann.*, 1895, t. 55, et 1896, t. 59.
- VAN DER WAALS. *Die Continuität der gasförmigen und flüssigen Zustandes*, Leipzig, 1881.
- WARBURG et VON BABO. *Wied. Ann.*, 1882, t. 17, pp. 390 à 427.
- TAMANN. *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903, p. 159 et suiv.
- WARBURG et SACHS. *Wiedem. Annal.*, 1884, t. 22, p. 518.
- RÖNTGEN. *Wiedem. Annal.*, 1884, t. 22, p. 510.
- COHEN. *Wiedem. Ann.*, 1892, t. 45, p. 666.
- HAUSER. *Inaugur. Dissertation*, Stuttgart, 1900.
- GRAHAM. *Liebig's Annal.*, t. 123, p. 105.
- RELLSTAB. *Inaugur. Dissertation*, 1868.
- GUÉROUT. *C. R. Acad. sciences*, t. 78, p. 351; t. 79, p. 1201; t. 81, p. 1025; t. 82, p. 1291.
- DUNSTAN. *Zeitsch. physik. Chem.*, t. 51, p. 738. — *Trans. Chem. Society*, t. 91, p. 89.
- DUNSTAN et THOLE. *Journ. chim. physique*, 1909, t. 7, p. 204.
- HUBNER. *Poggend. Annal.*, t. 150, p. 248.
- ARRHÉNIOUS. *Zeitsch. physik. Chem.*, t. 1, p. 285; t. 9, p. 487.
- WAGNER. *Zeitschrift physik. Chem.*, t. 5, p. 31.
- REYHER. *Zeitschrift physik. Chem.*, t. 2, p. 744.
- GARTENMEISTER. *Zeitschrift physik. Chem.*, t. 6, p. 524.
- JONES. *Zeits. Physik. Chem.*, 1907, t. 57, p. 193.
- GETMANN. *Journal de chimie physique*, 1907, t. 5, p. 344, et 1908, t. 6, p. 577. — *Amer. Chem. Soc. Journal*, 1908, t. 30, p. 1077.

- JONES et VEAZEY. *Amer. Chem. Journal*, t. 27, p. 405.
- BRUCKNER. *Wiedem. Ann.*, 1891, t. 42, p. 287.
- ERRERA. *Cours de physiologie moléculaire*, Bruxelles, 1907, p. 38.
- PLATEAU. *Statique des liquides*, Paris, 1873, t. 2, p. 75.
- J. BOUSSINESQ. *C. R. Acad. Sciences*, 1913, t. 156, p. 983.
- STOKES.
- MAURAIN. *Les états physiques de la matière*, Alcan, 1910, p. 54.
- J. PERRIN. *Ann. chim. et phys.*, série VIII, 1909, t. 18, p. 49. — *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1571.
- J. BOSELLI. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 133.
- EINSTEIN. *Ann. d. Physik.*, 1906, t. 19, p. 289.
- BANCELIN. *Mém. dipl. études supérieures*, Paris, 1911, n° 97. — *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1382.
- EWART. *Protoplasma Streaming*, 1903, p. 20.
- STARKE. *Recueil de l'institut botanique de Bruxelles*, 1907, t. 7, p. 75.
- ZANGER et TSCIARNA FABRIKAN GOKUN. *Inaug. Dissert.*, Zurich, 1910.
- BOTAZZI. *Arch. Ital. biol.*, 1908, t. 50, p. 97, 103.
- HÜRTHLE. *Pfluger Arch.*, 1900, t. 82, p. 415.
- SCARPA, FANO, ROSSI, CAVAZZINI, FERRAN, ALBANESE, MASTROBUONO, MAGNANUM, BUFFORIE, LUCIANI, ZANDA, etc., *passim*, *Arch. Ital. de biol.*, 1905, 1909.
- DETERMANN. *Zeits. f. klin. med.*, 1906, t. 59, n° 2 et 4; 1910, t. 70, n° 3 et 4.
- HESS. *Deutsch. Arch. f. klin. med.*, 1908, t. 94, n° 3 et 4.
- CHÉINISSE. *Semaine médicale*, 1910, t. 30, p. 597.
- RENÉ GAY. *Tribune médicale*, 1909.
- MARTINET. *Pression artérielle et viscosité sanguine*. Paris, Masson, 1912.
- BLUNSCHY. *Correspond. Bl. f. Schweiz. Aerzte*, 15 oct. 1908.
- MULLER et INADA. *Deutsch. med. Wochensch.*, 24 nov. 1904.
- MERVEAU. Thèse de pharmacie, Paris, 1910.
- FOUSSEREAU. *Ann. de chim. et de physique*, 1885, série VI, t. 5, p. 359.
- L. POINCARÉ. *Ann. de chim. et de physique*, 1890, série VI, t. 21, p. 315.
- GROSSMANN. *Ann. Wied.*, 1882, t. 16, p. 619; 1883, t. 18, p. 119.
- WIEDERMANN. *Poggend. Annal.*, 1856, t. 99, p. 221.
- BOUTY. *Journ. de physique*, série II, 1884, t. 3, p. 330, et 1887, t. 6, p. 1.
- GOURÉE DE VILLEMONTÉE. Résistance électrique et fluidité. *Encyclopédie Léauté*, Gauthier-Villars, Paris.
- MOORE. *Phys. Rev.*, t. 3, p. 321.
- POISSON. *Journal de l'École polytechnique*, 1831, t. 13, p. 1 à 174.
- SCHWEDOFF. *Rapports présentés au Congrès international de physique*, Paris, 1900, p. 478.
- MACH. *Poggend. Annal.*, 1872, t. 146, p. 313.
- KUNDT. *Wied. Ann.*, 1881, t. 13, p. 117.
- DE METZ. La double réfraction accidentelle dans les liquides. *Scientia*, Gauthier-Villars, 1906.
- KERR. *Poggend. Ann.*, 1874, t. 151, p. 151.
- LADISLAS NATANSON. *Bull. internat. Acad.*, Cracovie, 1896; 1901, p. 161; 1903, p. 283; 1904, p. 103.
- ZAKRZEWSKI. *Bull. Acad. sciences*, Cracovie, 1904, p. 50.
- ZAREMBA. *Bullet. Acad. sciences de Cracovie*, *passim*, 1901, 1904.
- BUCHBÖCK. *Zeitschrift f. physik. Chem.*, 1900, t. 34, p. 229.
- PISSARJEWSKI. *Zeitschrift physik. Chem.*, 1908, t. 63, p. 257 et 457.
- E. GRUMELL. *Journ. chim. physique*, 1911, t. 9, p. 143.
- REFORMATSKY. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1891, t. 7, p. 34.
- LÉVY. *Gaz. chim. Ital.*, 1900, t. 30, p. 64.
- LÉAUTÉ. *Sur le frottement de pivotement*, th. doct. Toulouse, 1896.
- PAINLEVÉ. *Leçons sur le frottement*, Paris, 1895.
- HADAMARD. *Sur les mouvements de roulement*. *Mém. de la Société sciences physiques et natur.*, Bordeaux, 1894. — *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 1735.
- BOUSSINESQ. *Mém. des savants étrangers*, t. 23.
- DE SAINT-VENANT. *C. R. Acad. sciences*, 1843, t. 17, p. 1240.
- LORD RAYLEIGH. *Proceed. London Mathem. Society*, 1873, t. 4, p. 357.
- BRUNHES. *Dégradation de l'énergie*, Flammarion, 1908, p. 121.
- HELMOLTZ. *Sitzungsber. Berlin. Akad.*, 1882, p. 15.
- DUREM. *Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement*, etc. Paris, Hermann, 1896.

CHAPITRE XXXIV

LES LOIS D'ACTION DES DIASTASES EN TENANT COMPTE DE LA VISCOSITÉ

518. *Pourquoi la loi d'action de la catalase est-elle conforme à la loi des masses?* — Nous avons vu, dans le chapitre xxxii, que, seule, la catalase semble suivre d'une manière complète la loi des masses, soit que l'on examine la vitesse d'une réaction, soit que l'on compare entre elles deux réactions dans lesquelles le seul élément variable est la concentration de l'eau oxygénée.

Ce fait éveille immédiatement l'idée suivante : si les autres diastases considérées s'éloignent de la loi des masses, c'est que, dans les réactions provoquées par elles, figure un facteur qui en trouble la régularité et n'existe pas dans la décomposition diastasique de l'eau oxygénée.

Or, le facteur physique le plus important qui puisse différencier les liquides, dans lesquels se passent ces différentes réactions, semble bien être la viscosité. En effet, l'eau oxygénée a, d'après nos mesures, une viscosité extrêmement voisine de celle de l'eau ordinaire; au contraire, l'addition d'un hydrate de carbone ou d'une matière albuminoïde a pour effet d'augmenter considérablement la viscosité du milieu.

Il m'a donc semblé indiqué de rechercher quelle pouvait être l'influence des variations du facteur viscosité sur la marche d'une réaction diastasique. Les documents sur ce point précis faisant complètement défaut, nous avons, Bresson et moi, institué, dans le but de résoudre ce problème, un grand nombre d'expériences dont nous n'indiquerons ici que les principales, renvoyant, pour plus de détails, à la thèse prochaine de Bresson.

519. *Choix d'une substance destinée à augmenter la viscosité du milieu.* — Il s'agissait d'abord d'observer l'action des variations

de la viscosité en introduisant dans le milieu réagissant un corps susceptible de n'influencer que ce facteur. La glycérine présente, pour une expérience de cette sorte, un remarquable ensemble de propriétés. Son coefficient de viscosité est un des plus élevés qui soit; il est facile de l'obtenir à l'état de pureté et de neutralité absolues; son pouvoir inducteur spécifique, c'est-à-dire son pouvoir ionisant n'est pas très éloigné de celui de l'eau; elle est miscible à l'eau en toutes proportions; enfin sa présence n'exerce aucune action défavorable ni sur la stabilité des colloïdes, ni sur les actions diastasiques. Nous avons donc comparé la vitesse de réaction dans plusieurs mélanges de saccharose et de sucrase, additionnés de quantités variables de glycérine.

Les déterminations de viscosité ont été faites au moyen du viscosimètre de Grobert et Demichel qui, par un examen comparatif, nous a semblé préférable à tout autre en raison de la constance des résultats, lorsque l'on dispose d'une quantité suffisante de liquide.

Le sucre interverti a été dosé par la méthode de Bertrand et nous nous sommes assurés préalablement que la présence de la glycérine n'exerce absolument aucune influence sur la précision des dosages.

Les résultats obtenus sont absolument concluants. Si l'on dresse deux courbes portant en abscisses la concentration en glycérine et en ordonnées, l'une le temps nécessaire à l'interversion d'une proportion constante de saccharose par une même quantité d'invertine à température constante, l'autre le coefficient de viscosité absolue (§ 504), multiplié pour la facilité de la lecture par 10^3 , il est impossible de ne pas être frappé du parallélisme complet qui existe entre les deux courbes, ainsi que l'on peut s'en convaincre par l'examen de la figure 1.

520. Généralisation des résultats obtenus avec la glycérine.

— Pour nous assurer que l'action retardatrice de la glycérine est bien due à un facteur physique, nous avons substitué à cette substance d'autres corps neutres, tels que l'urée, la mannite. Les résultats ont été identiques et le parallélisme des deux courbes encore plus étroit (fig. 2).

Nous avons également recherché si les conclusions de ces expériences peuvent être généralisées à d'autres diastases; et nous avons expérimenté sur l'émulsine, l'amylase, la trypsine, la tyrosinase, en employant, pour faire varier la viscosité, la glycérine, la saccharose, la mannite.

Nous avons même pu constater que le facteur viscosité joue un rôle important dans l'action catalytique des colloïdes inorganiques. Expérimentant sur le ferrocyanure de fer colloïdal, préparé

par la méthode de Wolff, qui oxyde l'acide pyrogallique en présence de l'eau oxygénée, nous avons constaté un retard dans l'apparition des cristaux de purpurogalline, retard sensiblement proportionnel à l'augmentation de viscosité du milieu.

521. *Les variations de la viscosité et la concentration du milieu.* — On peut donc considérer comme définitivement établie l'influence considérable des variations de viscosité sur la vitesse des réactions diastasiques. Il était rationnel de se demander si ce facteur n'est pas susceptible de contre-balancer l'accélération qui, d'après la loi des masses, devrait résulter de l'augmentation de la concentration du corps passif. Nous avons alors institué une série d'expériences dans lesquelles nous avons noté comparativement les vitesses de réaction et les variations de viscosité dues à l'augmentation de la concentration en saccharose; les courbes que nous avons ainsi obtenues présentent un parallélisme très satisfaisant et correspondent à une même loi exponentielle (fig. 3). On ne note en effet de la divergence que pour les très fortes concentrations (72 à 80 p. 100) dans lesquelles l'interversion se

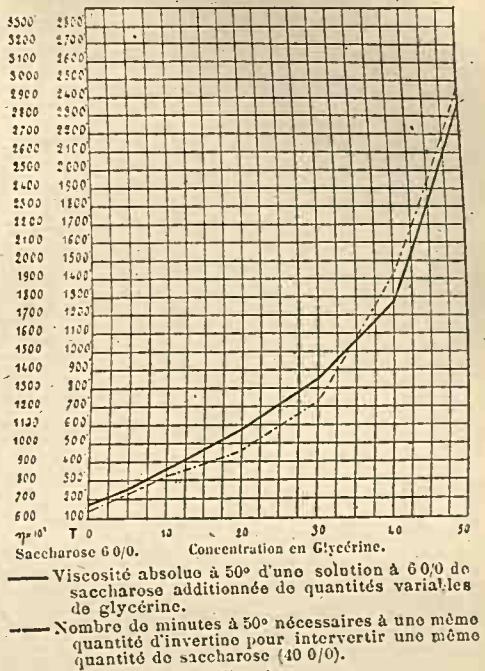


Fig. 1.

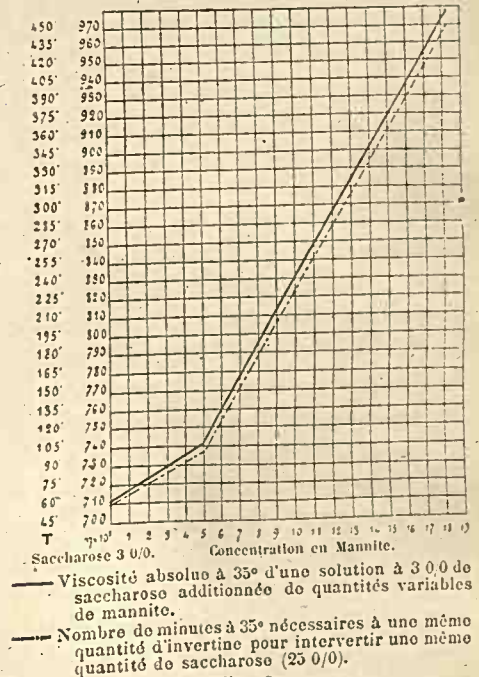


Fig. 2.

fait très lentement. Or, il y a lieu de tenir compte de ce que le saccharose s'hydrolyse spontanément dans l'eau à 35°, ainsi que nous avons pu nous en convaincre; cette hydrolyse spontanée,

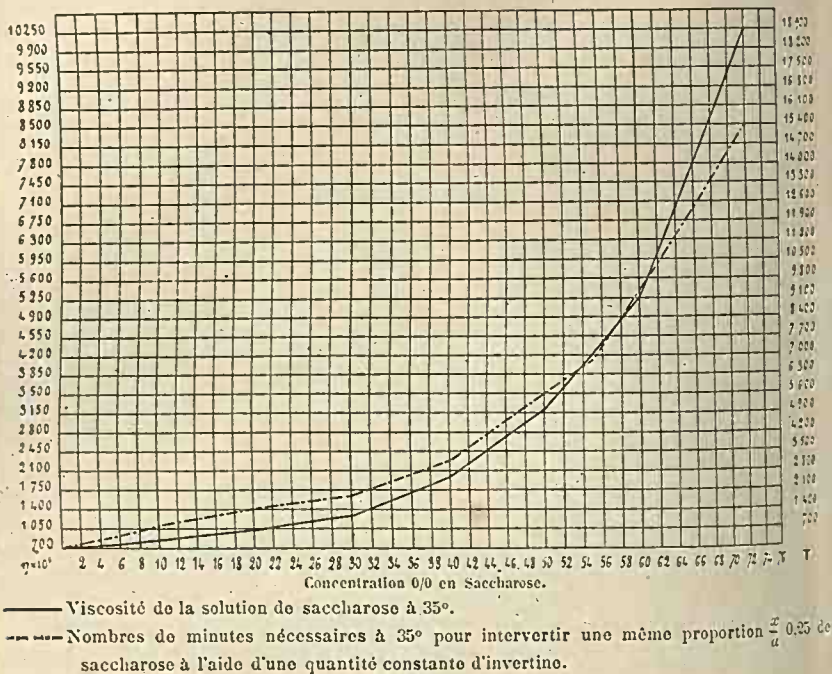


Fig. 3.

négligeable dans les conditions habituelles, ne l'est plus lorsqu'il s'agit de longues durées d'expérience et de fortes concentrations.

522. *Discussion des résultats expérimentaux.* — Dans ces conditions, il est permis d'affirmer que l'augmentation de concentration du saccharose a pour effet de retarder la vitesse de réaction proportionnellement à l'augmentation du coefficient de viscosité qui en résulte. Un calcul très simple permet d'introduire ce facteur dans le calcul des vitesses comparatives que devrait présenter l'hydrolyse du saccharose en concentrations différentes, si l'action diastasique se conformait à la loi des masses.

Un simple regard sur les courbes montre que les temps T et T' ne sont pas proportionnels au coefficient absolu de viscosité, mais à la différence entre ce coefficient et une quantité fixe qui correspond au point où, par extrapolation, on pourrait considérer que le temps nécessaire à l'action diastasique serait égale à 0, c'est-à-dire où la vitesse serait infinie et l'action instantanée. Nous avons cherché à déterminer ce chiffre et nous avons vu qu'il est légèrement

inférieure au coefficient de viscosité de l'eau pure à la température considérée et d'autant plus voisin de ce coefficient que la température est plus élevée.

Ceci dit, si l'on désigne par T et T' le nombre de minutes ou de secondes nécessaires à la modification d'une proportion $\frac{x}{a}$ déterminée de la substance sur laquelle on fait agir la diastase, par ζ le coefficient de viscosité du milieu, par Z le coefficient fixe pour lequel l'action serait instantanée à la température de l'expérience, on peut écrire, ainsi que le démontre le parallélisme des courbes :

$$\frac{T}{T'} = \frac{\zeta - Z}{\zeta' - Z} = \frac{V}{V'}$$

puisque les vitesses sont inversement proportionnelles aux temps;

d'où $V(\zeta - Z) = V'(\zeta' - Z)$ si la concentration reste constante. Faisons varier ce dernier facteur, ce qui agit en même temps sur le coefficient de viscosité du milieu; si l'action diastasique se conforme à la loi des masses, nous devons avoir $V = Kc$, K étant la constante d'affinité et c la concentration de la substance passive.

De même $V' = Kc'$.

Mais si nous remplaçons V et V' par leurs valeurs en fonction du coefficient de viscosité, nous avons :

$$V(\zeta - Z) = Kc \quad \text{et} \quad V'(\zeta' - Z) = Kc'$$

d'où

$$\frac{V}{V'} = \frac{c(\zeta' - Z)}{c'(\zeta - Z)}$$

De la discussion de cette équation nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Lorsque $\frac{\zeta - Z}{\zeta' - Z} = \frac{c}{c'}$ c'est-à-dire lorsque la variation de la viscosité est sensiblement proportionnelle à celle de la concentration, comme cela s'observe pour les concentrations moyennes, on a :

$$c(\zeta' - Z) = c'(\zeta - Z) \quad \text{d'où} \quad \frac{c(\zeta' - Z)}{c'(\zeta - Z)} = 1$$

Nous avons donc $\frac{V}{V'} = 1$, c'est-à-dire $V = V'$.

Nous pouvons en conclure que, dans ces conditions, la quantité absolue de saccharose intervertie dans l'unité de temps est indépendante de la concentration du sucre; c'est la loi de Duclaux, qui,

comme nous l'avons vu (§ 486), s'applique en effet aux concentrations moyennes.

2° Si la viscosité augmente moins vite que la concentration, comme cela s'observe pour les solutions diluées, on a :

$$\frac{c}{c'} < \frac{\zeta - Z}{\zeta' - Z} \quad \text{ou} \quad c(\zeta' - Z) < c'(\zeta - Z)$$

d'où

$$\frac{c(\zeta' - Z)}{c'(\zeta - Z)} < 1 \quad \text{et} \quad V < V'$$

La vitesse d'action augmente donc avec la concentration, et tend à se conformer à la loi des masses. C'est ce que Barth, Victor Henri, etc., ont constaté pour les faibles concentrations de saccharose.

3° Si au contraire la viscosité augmente plus vite que la concentration, comme c'est le cas pour les solutions très concentrées, on a,

$$\frac{c}{c'} > \frac{\zeta - Z}{\zeta' - Z}$$

d'où l'on déduit $c(\zeta' - Z) > c'(\zeta - Z)$, ou encore $\frac{c(\zeta' - Z)}{c'(\zeta - Z)} > 1$, donc $V > V'$. Puisque nous avons pris $c < c'$, la vitesse de réaction dans ce cas est inverse de la concentration. C'est bien le résultat que l'expérience a donné à Victor Henri et à moi-même.

L'introduction du facteur viscosité dans les calculs de la vitesse de réaction donne ainsi une explication facile des apparentes contradictions révélées par l'expérience. Elle rend compte également d'un fait important. On a vu, en effet, en ce qui concerne la sucrase qu'aucun auteur n'a pu déterminer une constante de vitesse pouvant s'appliquer à toutes les concentrations.

La raison en est simple. Si, en effet, on introduit le facteur viscosité dans la formule $\frac{dx}{dt} = K(a - x)$, on obtient $\frac{dx}{dt} = \frac{K(a - x)}{\zeta - Z}$. Or, $\zeta - Z$ étant une fonction exponentielle de la concentration, aucune intégration de cette formule n'est possible.

323. *Deuxième méthode de détermination de l'influence de la viscosité sur la marche des actions diastasiques.* — Étant donnée l'importance de ces déductions, nous nous sommes demandé si nous ne pourrions pas, par un autre dispositif, vérifier cette prépondérance du facteur viscosité, ce qui nous a amenés aux recherches suivantes :

Dans la série d'expériences précédentes, l'augmentation de la viscosité était due exclusivement aux variations dans la concentration de la substance fermentescible : cette augmentation est représentée par $\zeta - Z$ qui, comme nous l'avons vu, varie, suivant la concentration, d'une manière exponentielle. Nous avons recherché ce qui doit se produire, si ce facteur $\zeta - Z$ n'est plus que pour une partie fonction de l'augmentation de concentration de la substance fermentescible, l'autre partie étant due à la viscosité d'une autre substance n'ayant aucune part à la réaction diastasique.

Dans ce cas, en effet, si nous désignons par ζ_f la viscosité fixe due à l'addition d'une même quantité de ce dernier corps, et par ζ_c la viscosité variable avec la concentration de la substance fermentescible, nous aurons $\zeta - Z = (\zeta_f + \zeta_c) - Z$, la viscosité étant, comme nous l'avons vu, une propriété additive.

Il est évident que l'introduction du facteur fixe ζ_f a pour résultat de restreindre les variations du rapport $\frac{\zeta - Z}{\zeta - Z}$ qui est devenu $\frac{\zeta_f + \zeta_c - Z}{\zeta_f + \zeta_c - Z}$, et cela dans des proportions d'autant plus grandes que ζ_f sera plus grand par rapport à ζ_c .

En appliquant cette notion aux données expérimentales, on voit que les variations du temps nécessaire à l'interversion d'une même quantité $\frac{x}{a}$ de saccharose, devront être d'autant plus indépendantes de la concentration en saccharose que la réaction s'opérera dans un milieu rendu préalablement plus visqueux par l'addition d'une substance chimiquement inerte.

Nous avons donc institué plusieurs séries d'expériences dans lesquelles nous avons provoqué, à l'aide d'une quantité constante de sucrase, dans un milieu contenant 30 p. 100 de glycérine, l'interversion de solutions de saccharose diversement concentrées. Dans ces conditions, comme nous le faisait prévoir la théorie, l'influence de la concentration disparaît complètement et la réaction diastasique devient absolument comparable à l'action des acides.

Le tableau suivant rapporte le protocole d'une de ces expériences.

La première colonne au-dessous de chaque lettre indique le nombre de centimètres cubes de solution de permanganate.

La deuxième colonne au-dessous de chaque lettre indique la proportion $\frac{x}{a}$ de saccharose interverti.

| | | |
|--|--------------------------------|----------------------------|
| A) glycérine 30 p. 100 + saccharose 6 p. 100. | $\zeta_f + \zeta_c + Z = 2119$ | $\zeta_f + \zeta_c = 1439$ |
| B) glycérine 30 p. 100 + saccharose 12 p. 100. | $\zeta_f + \zeta_c + Z = 2200$ | $\zeta_f + \zeta_c = 1520$ |
| C) glycérine 30 p. 100 + saccharose 24 p. 100. | $\zeta_f + \zeta_c + Z = 2380$ | $\zeta_f + \zeta_c = 1700$ |

| Temps. | A. | | B. | | C. | |
|------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| 4 heures | 8 | 7,3 | 13,6 | 6,2 | 32,6 | 7,4 |
| 6 heures | 14 | 12,7 | 27 | 12,3 | 69 | 15,6 |
| 7 heures 30' | 19 | 17,3 | 30 | 16,6 | 77 | 17,5 |
| 24 heures | 42 | 38,2 | 72 | 32,7 | 156 | 35,5 |
| 31 heures | 48 | 43,6 | 96 | 43,6 | 212 | 48,2 |
| 96 heures | 79 | 71,8 | 156 | 70,9 | 328 | 74,5 |
| 120 heures | 90 | 81,8 | 184 | 83 | 380 | 86,4 |
| 149 heures | 98 | 89,1 | 200 | 90 | 415 | 94,3 |
| 198 heures | 110 | 100 | 220 | 100 | 440 | 100 |

On peut constater une concordance très satisfaisante entre les trois colonnes indiquant la proportion $\frac{x}{a}$ de saccharose, interverti dans le même temps dans les trois solutions A, B, C.

524. *La viscosité et les actions catalytiques inorganiques.* — Ces deux séries d'expériences mettent bien hors de doute l'influence décisive du facteur viscosité sur le désaccord observé entre les lois d'action diastasique et la loi des masses. Néanmoins une objection se présente aussitôt. Si la viscosité retarde aussi sensiblement l'hydrolyse par les enzymes, comment se fait-il qu'elle n'exerce pas la même influence sur la catalyse par les acides? Nous avons pu nous convaincre, en effet, que l'adjonction de glycérine ou de mannite n'a qu'une action minime sur l'interversion par l'acide oxalique ou l'acide chlorhydrique. Nous avons également signalé plus haut (§ 512) les observations négatives de Buchböck, Pissarejwski, Grummel, Reformatsky et Levy.

Comment expliquer que l'importance de la viscosité soit considérable dans le cas de la sucrase et négligeable dans le cas de l'acide? Il est légitime de se demander si la difficulté n'est pas seulement reculée et si la distinction fondamentale entre les catalyses diastases et les catalyses chimiques ne persiste pas sous cette forme.

Pour répondre à cette objection, nous ne devons pas faire remarquer que les oxydations par les colloïdes inorganiques sont, au même titre que les réactions diastasiques, influencées par les variations de la viscosité du milieu. Nos observations à ce sujet concordent avec celles de Bredig et Toletow. Ces auteurs avaient, en effet, entrevu la différence entre les actions de la viscosité sur la décomposition de l'eau oxygénée par le platine en lame et par le platine colloïdal. En ajoutant une solution de saccharose à 5 p. 100, ils avaient constaté une diminution de la vitesse de réaction égale à 33 p. 100 en milieu macrohétérogène et de 53 p. 100 en milieu microhétérogène.

525. *Conclusions.* — Il n'y a donc pas à faire intervenir d'action vitale dans le problème et tout se résume à rechercher si cette différence ne peut pas rationnellement s'expliquer par la nature du milieu homogène dans le cas des acides, microhétérogène dans le cas des métaux colloïdaux et des diastases.

Nous avons vu, plus haut, que la seule différence fondamentale que l'on puisse établir entre ces deux cas, consiste en ce que le catalyseur se présente, dans le milieu homogène, sous forme de particules de grandeur moléculaire ou même atomique, tandis qu'en milieu hétérogène, il est constitué par des granules beaucoup plus volumineux perceptibles à l'ultramicroscope.

Si nous appliquons ces données aux cas qui nous occupent, nous voyons que dans l'hydrolyse par les acides le catalyseur réel est l'ion H^+ , c'est-à-dire, comme nous l'avons vu, la plus petite quantité possible de matière; dans la sucrase, au contraire, l'activité est liée à la présence de granules colloïdaux incomparablement plus volumineux que l'ion H^+ .

D'autre part, l'intervention de la viscosité évoque immédiatement l'idée de la limitation d'un mouvement et nous sommes ainsi amené à rechercher comment ce facteur peut influencer la rapidité du mouvement moléculaire et, par cela même, du mouvement brownien.

Or, dans l'étude que nous avons donnée plus haut de ce dernier phénomène, nous avons vu que la formule d'Einstein tient compte du coefficient de viscosité et que ce dernier figure, ainsi que le diamètre du granule, au dénominateur du deuxième terme de l'équation :

$$w^2 = T \frac{RT}{N} \times \frac{1}{4\pi\zeta a^3}$$

Dans cette formule, on voit que la grandeur de ce dénominateur est fonction de la troisième puissance du diamètre du granule. Si donc le diamètre devient excessivement petit, l'influence de ζ est à peu près nulle, tandis que son importance devient de plus en plus grande lorsque ce diamètre grandit.

Le mouvement moléculaire d'un ion H^+ sera donc incomparablement moins influencé que celui d'un granule colloïdal, par une variation de viscosité du milieu, et il suffit d'admettre, pour répondre à l'objection soulevée plus haut, que l'action du catalyseur est proportionnelle à l'intensité du mouvement moléculaire dont il est animé.

Cette suite de déductions, concernant l'action de la viscosité du milieu sur les phénomènes diastasiques, nous amène donc à deux résultats importants.

En premier lieu, nous voyons disparaître l'antinomie entre les catalyses chimiques ordinaires et les actions diastasiques; la loi des masses devient, grâce à cette correction, applicable aux phénomènes vitaux, qui perdent de ce fait leur caractère d'exception.

En second lieu, l'établissement d'un rapport rigoureux et mesurable entre l'activité diastatique et l'intensité de l'agitation moléculaire nous permet de pénétrer plus avant dans le mécanisme intime de l'action des enzymes.

BIBLIOGRAPHIE

- ACHALME et BRESSON. *C. R. Ac. sciences*, 1911, t. 152, p. 1328 et p. 1420.
ACHALME. *C. R. Ac. sciences*, 1911, t. 152, p. 1621.
BREDIG et TOLETOW. *Zeitsch. f. Elektroch.*, 1906, t. 12, p. 381, et Toletow. *Dissertation Heidelberg*, 1906.

CHAPITRE XXXV

ACTIONS DES IONS H^+ ET OH^- SUR LES DIASTASES

§26. *Les notions d'acidité et d'alcalinité.* — Il n'y a pas encore bien longtemps, quinze à vingt ans au plus, il était impossible de donner de l'acidité et de l'alcalinité une définition satisfaisante. On disait bien qu'un acide est un corps rougissant le papier de tournesol et formant avec les alcalis des composés neutres nommés sels. Inversement, on nommait base ou alcali un corps ramenant au bleu la teinture de tournesol, rougie par les acides, et formant avec ces derniers des composés neutres ou sels. Il suffit d'énoncer ces définitions à côté l'une de l'autre pour en montrer l'insuffisance; car elles ne renseignent que sur des propriétés contingentes des deux classes de corps qu'elles veulent caractériser et sont muettes sur l'essence même des phénomènes. La théorie des ions a apporté là aussi de précieuses précisions.

§27. *Les ions H^+ et OH^- .* — Lorsqu'un acide monobasique se trouve en solution dans l'eau ou tout autre liquide ionisant, sa molécule subit la dissociation électrolytique et se divise en deux fragments. L'un de ces fragments est constitué par l'ion positif H^+ , c'est-à-dire par un atome d'hydrogène, possédant une charge positive, ou mieux, d'après ma théorie des électrons interatomiques, par un atome d'hydrogène libre, c'est-à-dire sans électron négatif. L'autre fragment est formé par le radical de l'acide et entraîne avec lui l'électron-liaison, auquel faisait équilibre l'atome d'hydrogène détaché; ce fragment possède évidemment une charge négative: c'est l'ion négatif. Il peut être oxygéné ou non. Les halogènes s'unissent, par exemple, directement à l'hydrogène et donnent les acides monoba-

siques : FIII , CIII , BrII , III , qui, en solution dans l'eau, donnent des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et des ions négatifs $\overline{\text{Fl}}$, $\overline{\text{Cl}}$, $\overline{\text{Br}}$, $\overline{\text{I}}$. Les acides oxygénés monobasiques, tels que AzO^2II , AzO^3II , forment également des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et des ions $\overline{\text{AzO}^2}$, $\overline{\text{AzO}^3}$.

Les acides bibasiques, tribasiques, etc., peuvent subir une ionisation plus complète et abandonner autant d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ qu'ils possèdent d'atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par d'autres atomes ou molécules à charge positive.

L'acide sulfurique SO^4H^2 donne deux ions $\overset{+}{\text{H}}$ et un ion $\overline{\text{SO}^4}$, l'acide phosphorique PO^4H^3 se décompose en trois ions $\overset{+}{\text{H}}$ et un ion $\overline{\text{PO}^4}$.

On voit donc immédiatement quel est le caractère commun de tous les acides, caractère dont découlent leurs propriétés communes et l'on peut définir un acide : un corps dont l'ionisation donne naissance à des ions $\overset{+}{\text{H}}$, c'est-à-dire à des atomes d'hydrogène libre.

L'ion $\overline{\text{OH}}$. — Symétriquement, on peut étudier la dissociation des solutions basiques étendues et l'on constate que le métal ou le radical basique, dont elles sont formées, se sépare sous la forme de cation $\overset{+}{\text{M}}$ ou $\overset{+}{\text{R}}$ et que le reliquat de la molécule est constitué par des anions $\overline{\text{OH}}$, dont le nombre est égal à la valence du métal ou du radical.

Par exemple, la soude NaOH forme les ions $\overset{+}{\text{Na}}$ et $\overline{\text{OH}}$, la potasse les ions $\overset{+}{\text{K}}$ et $\overline{\text{OH}}$, la baryte $\text{Ba}(\text{OH})^2$ un ion $\overline{\text{Ba}}$ et deux ions $\overline{\text{OH}}$, etc.

Les bases ou alcalis sont donc les corps composés dont l'ionisation donne naissance à des ions $\overline{\text{OH}}$, c'est-à-dire à des hydroxylions libres.

528. *Relation entre la force d'un acide ou d'une base et son degré de dissociation.* — La notion de force d'un acide ou d'une base devient donc concrète. Thomsen, Ostwald avaient en vain cherché à exprimer cette force numériquement, c'est-à-dire à trouver, pour chaque acide ou chaque base, un coefficient numérique susceptible de donner la mesure de sa participation aux réactions spécifiques des acides et des bases. Ostwald avait bien réussi à établir que les acides se placent en série dans le même ordre, que l'on considère la force suivant laquelle ils se concurrencient vis-à-vis d'une même base, leur facilité avec laquelle ils dissolvent l'oxalate de calcium, la vitesse avec laquelle ils provoquent la transformation de l'acétamide en acétate d'ammonium, de l'acétate de méthyle en alcool et

acide acétique, du saccharose en sucre interverti, etc. Mais cette classification ne se vérifie que pour les réactions s'effectuant en solutions très étendues et, dès que la concentration de l'acide devient plus élevée, des anomalies inexplicables apparaissent et les coefficients varient dans de fortes proportions. Ces variations, d'après les recherches d'Ostwald, sont parallèles à celles que subit la conductibilité électrique de la solution acide employée.

La théorie de l'ionisation donne une explication satisfaisante de ces anomalies. Puisque la conductibilité d'un acide est proportionnelle à son degré de dissociation, et par cela même au nombre d'ions $\overset{+}{\text{H}}$, en liberté, il est loisible d'en conclure également que la force d'un acide peut être mesurée par le nombre d'ions $\overset{+}{\text{H}}$, auquel il est susceptible de donner naissance, c'est-à-dire par son degré de dissociation. On est conduit à conclure de là qu'un acide fort est un acide ionisable et qu'un acide faible est un acide peu dissocié. Il en est de même d'une base et, si l'on veut exprimer cette idée par une formule mathématique, on peut dire que la valeur de la constante de dissociation calculée conformément à la loi d'Ostwald (§ 95) exprime également le degré de force d'un acide ou d'une base.

329. *Degré de l'ionisation de l'eau pure.* — Les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et OH^- , étant les ions de l'eau, on voit que celle-ci doit posséder à la fois les caractères d'un acide et d'une base, et de fait, on enseigne depuis longtemps que l'eau est amphotère, c'est-à-dire susceptible de se comporter comme une base ou un acide suivant les cas. L'eau étant le constituant principal de la matière vivante et le solvant où se passent tous les phénomènes physico-chimiques dont l'ensemble constitue les manifestations vitales, on conçoit de quelle importance est, pour les biologistes, la détermination exacte de ces fonctions acide et basique. Le problème se ramène, d'après ce que nous venons de voir dans le paragraphe précédent, à la mesure du degré de dissociation de l'eau pure.

Tout nous indique que cette dissociation doit être extrêmement petite, étant donnés, d'une part, la faiblesse des fonctions acides ou basiques de l'eau, d'autre part, le fait constaté depuis longtemps (Kohlrausch) que la conductivité électrique de l'eau varie en raison inverse de son degré de pureté.

Ostwald, Arrhénius, Nernst, par la méthode osmotique, Arrhénius, Kanolt par la décomposition hydrolytique des sels, Wijs par l'étude de la saponification des éthers, Kohlrausch et Heydweiller par la mesure de la conductibilité propre de l'eau absolument pure, sont

arrivés à des résultats assez concordants pour que l'on soit fixé d'une manière satisfaisante sur le degré de dissociation de l'eau, c'est-à-dire sur la concentration des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$ dans l'eau pure. Les chiffres obtenus sont extrêmement faibles et oscillent entre $0,91 \cdot 10^{-7}$ et $1,2 \cdot 10^{-7}$ à 25° . L'eau est donc extrêmement peu dissociée en ses ions.

530. Les conclusions découlant de ce fait capital sont les suivantes :

1° Phénomènes de neutralisation. — La dissociation électrolytique étant un phénomène réversible, les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$ ont, lorsqu'ils se trouvent en présence, une tendance irrésistible à reconstituer la molécule H^2O . Ils ne peuvent coexister dans une même solution qu'en très minime quantité. Si donc on mélange un acide fournissant des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et une base fournissant des ions $\overline{\text{OH}}$, les caractères d'acidité et de basicité disparaissent, en même temps que les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$ se recombinent pour former de l'eau. Il ne reste plus en solution, si les proportions ont été choisies convenablement, que les cations de la base et les anions de l'acide. Par leur réunion, ces cations et ces anions forment les sels et la solution ne donne plus aucune des réactions acide ou basique; elle est neutralisée.

2° Phénomènes d'hydrolyse. — D'une manière générale, la concentration des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$ de l'eau pure est si faible qu'elle est négligeable par rapport à la concentration des autres molécules réagissantes. Mais s'il s'agit de sels formés par des bases ou des acides très faibles, c'est-à-dire très peu dissociés eux-mêmes, cette concentration n'est pas absolument négligeable et les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$ entrent en réaction.

Si donc on introduit un de ces sels dans une grande quantité d'eau, la combinaison des ions formés par lui avec les ions de l'eau devra être envisagée et il pourra se former, par exemple, un acide peu dissocié en même temps qu'une base très dissociée, ce qui aura pour résultat de donner à la solution une réaction alcaline.

Un exemple banal fera mieux saisir ce phénomène. Prenons un sel formé par l'union d'un acide très faible, l'acide carbonique, et d'une base très forte, la potasse. Les ions provenant de la solution du carbonate de potasse dans l'eau sont les suivants : 2Na^+ et $\overline{\text{CO}}^3$, plus les ions de l'eau $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$. L'acide carbonique est un acide extrêmement faible, c'est-à-dire que la quantité d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ pouvant exister en présence de $\overline{\text{CO}}^3$ est excessivement petite. De la rencontre des ions $\overset{+}{\text{H}}$

avec un ion CO_3^- , résultera la formation d'un ion monovalent CO_3H , ou d'une molécule neutre CO_3H_2 non dissociée. La rencontre de l'ion Na^+ avec un ion OH^- n'aura au contraire aucune tendance à produire une molécule neutre puisque la molécule NaOH qui se formerait aurait une tendance immédiate à former des ions Na^+ et OH^- . Au bout d'un certain temps, il y aura dans la solution $\text{CO}_3\text{H}_2 + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$. Les ions OH^- libres donneront donc une réaction alcaline.

Symétriquement, Walker a étudié l'hydrolyse des chlorures de bases très faibles (l'aniline, par exemple) et a vu qu'au bout d'un certain temps un équilibre s'établit, laissant des ions H^+ en liberté. De ses recherches, ainsi que de celles de Shields sur les sels à acide faible, on peut déduire que le degré de l'hydrolyse est proportionnel à la racine carrée de la concentration du sel non dissocié.

531. *Indicateurs colorés de l'alcalinité et de l'acidité.* — Ces données nous permettent de comprendre la cause des changements de couleur des corps, servant à indiquer si une solution possède une réaction alcaline ou acide. Pour qu'un acide ou une base faibles puissent être utilisés comme indicateurs, il faut et il suffit que ces corps présentent des colorations différentes, suivant qu'ils existent dans la solution à l'état d'ions ou de molécules non dissociées. La phénolphtaléine, le tournesol, la cochenille, le rouge Congo, le nitrophénol, etc., sont des acides extrêmement faibles dont les ions et les molécules présentent des couleurs différentes.

L'anion de la phénolphtaléine est rouge, les molécules sont incolores; l'anion du tournesol est bleu, la molécule neutre est rouge. En raison de la faible dissociation de ces corps, leurs anions ne peuvent subsister dans la solution que lorsque les ions H^+ sont extrêmement rares. Toute augmentation de ces ions H^+ provoque la formation de molécules non dissociées. Toute diminution de ces ions H^+ , corrélative par exemple de l'augmentation des ions OH^- , a pour résultat la formation d'ions libres.

L'inverse a lieu pour les indicateurs basiques dont le méthylorange offre l'exemple le plus connu.

Le choix des indicateurs doit être dicté par la manière dont se comportent les produits de la réaction vis-à-vis de l'hydrolyse et il convient d'éviter la rencontre d'un acide faible et d'une base faible. Les indicateurs acides (phénolphtaléine, tournesol, nitrophénol, etc.) doivent donc être préférés lorsqu'il s'agit de doser un acide faible; les indicateurs alcalins (méthylorange) se montrent plus sensibles, au

contraire, dans le cas d'une base faible. Dans tous les cas, la solution titrée doit être une base ou un acide fort, c'est-à-dire fortement dissocié.

532. *Acidité totale et acidité libre.* — Si l'on dissout divers acides monobasiques dans l'eau, de manière à avoir une solution normale, c'est-à-dire contenant dans un litre un poids d'acide correspondant à son poids moléculaire, on comprend que chacune de ces solutions est équivalente à l'autre au point de vue de la quantité d'alcali susceptible de produire la saturation de l'acide. Toutes, elles contiennent, en effet, la même quantité d'atomes d'hydrogène remplaçable, c'est-à-dire susceptible d'être remplacé dans la molécule par des métaux ou des radicaux basiques.

Si nous prenons ces mêmes solutions équimoléculaires et si nous examinons leur action catalytique mesurée, par exemple, par leur pouvoir inversif sur le saccharose, nous retrouvons la différence entre les acides forts et les acides faibles et l'action peut varier de 0,1 à 100, comme l'indique le tableau de la page 413.

Une solution acide possède donc deux espèces d'acidité, correspondant à ces deux ordres de phénomènes.

La première est l'acidité totale : elle est mesurée par la quantité d'hydrogène remplaçable existant dans la solution, que cet hydrogène soit ionisé ou non. On sait, en effet, qu'au fur et à mesure de l'addition de la base, l'acide restant s'ionise progressivement jusqu'à ce que la réaction soit totale. On pourrait donc exprimer différemment la proposition précédente en disant que l'acidité totale est mesurée par la quantité d'hydrogène ionisable.

L'acidité libre correspond, au contraire, à la quantité d'hydrogène actuellement ionisé dans la solution, c'est-à-dire y existant à l'état d'ions H^+ libres.

Si la réaction effectuée modifie la concentration des molécules acides, comme c'est le cas habituel dans la chimie ordinaire, l'hydrogène ionisable se transforme progressivement en hydrogène ionisé et le résultat final est le même, qu'il s'agisse d'un acide fort ou d'un acide faible. Dans ce cas, la détermination de l'acidité totale est seule importante. Si, au contraire, la concentration de l'acide reste la même pendant toute la durée de la réaction, comme cela se produit dans les actions catalytiques, l'acidité libre est le seul facteur intéressant et l'acide sera d'autant plus actif qu'il sera lui-même plus fort, c'est-à-dire, comme nous l'avons vu, plus dissocié.

Le même raisonnement est applicable aux bases dans lesquelles on peut considérer une alcalinité totale et une alcalinité libre.

333. *Acidité ou alcalinité libre et catalyse.* — L'acidité libre étant mesurée par le nombre d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ libres et l'alcalinité par le nombre d'ions $\overline{\text{OH}}$, on peut admettre que dans une réaction catalytique due à un acide ou à une base, ce sont les ions $\overset{+}{\text{H}}$ ou $\overline{\text{OH}}$ qui sont seuls actifs. Cette proposition est vérifiée par le fait suivant : Si au lieu de doser l'acidité ou l'alcalinité totale d'une solution acide ou basique, on prend sa conductibilité électrique, qui, comme nous l'avons vu, mesure le degré de dissociation, on trouve que les solutions acides ou basiques équivalentes au point de vue de la conductibilité, c'est-à-dire contenant le même nombre d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ ou $\overline{\text{OH}}$, sont également équivalentes au point de vue catalytique.

Peut-on analyser plus profondément le phénomène et chercher, dans les propriétés des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$, les raisons de cette prépondérance?

334. *Mobilité des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$.* — Si l'on se rapporte à ce que nous avons dit sur la structure des atomes, on voit que l'ion $\overset{+}{\text{H}}$ peut être considéré comme l'unité de matière. De toute manière, il représente la plus petite parcelle matérielle actuellement connue, si on laisse de côté l'électron, dont la masse est, comme nous l'avons vu, uniquement électromagnétique. Or, si nous admettons que chaque particule libre possède une même quantité moyenne d'énergie cinétique, on comprend que la vitesse dont est animé un ion $\overset{+}{\text{H}}$ dans un liquide est beaucoup plus considérable que celle des molécules voisines. La force vive de l'ion $\overset{+}{\text{H}}$, d'après la formule $F = 1/2 mv^2$ est donc considérable par rapport à son volume et ces deux caractères, petitesse et rapidité, lui donneront les propriétés destructives d'un véritable projectile.

Il en est de même, à un moindre degré, de l'ion $\overline{\text{OH}}$, qui constitue également l'anion le plus petit et par cela même le plus mobile.

En dehors de leur volume et de leur mobilité, on sait peu de chose sur les propriétés physiques des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$; on connaît seulement, comme nous l'avons vu, leurs propriétés chimiques qui sont les caractéristiques des acides et des bases. Il y a lieu néanmoins d'insister sur leur extrême solubilité dans l'eau. Le fait est particulièrement remarquable pour l'ion $\overset{+}{\text{H}}$, qui, au contraire, lorsqu'il est uni à un autre atome $\overset{+}{\text{H}}$, grâce à un électron interatomique, constitue la molécule H_2 , qui est fort peu soluble. C'est là un bon exemple des

énormes modifications objectives, que peut provoquer l'adjonction ou la soustraction d'un électron dans un système matériel.

535. *Les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$ et les diastases.* — L'importance des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$ dans les actions catalytiques attire immédiatement l'attention sur leur rôle dans les phénomènes diastasiques. Comme nous l'avons vu ailleurs (chap. xxx), les charges de contact auxquelles est due la stabilité des colloïdes, sont liées également à l'action des mêmes ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$; on est donc amené à prévoir quel intérêt comporte l'étude de l'influence de la réaction du milieu sur l'action des diastases.

Depuis que Kjeldahl a, le premier, montré l'influence favorable exercée sur l'action de l'invertine par l'addition d'une petite quantité d'acide, de nombreuses recherches ont établi que l'on peut assez naturellement diviser les diastases en trois groupes : celles qui n'agissent qu'en milieu acide, celles qui n'agissent qu'en milieu alcalin et enfin celles dont l'optimum d'action se manifeste en milieu neutre.

536. *Diastases agissant en milieu acide.* — Parmi les diastases agissant en milieu acide, on peut distinguer celles qui hydrolysent les hydrates de carbone et celles qui décomposent les substances protéiques.

Invertine. — Parmi les premières, on a pris le plus souvent comme type pour leur étude la sucrase ou invertine, dont la sensibilité aux acides a fait l'objet des recherches de Kjeldahl, de A. Fernbach, de O'Sullivan et Thompson, de Cole, de Hudson, de Sørensen.

Kjeldahl avait montré qu'une petite quantité d'acide augmente l'action de la diastase, mais que l'addition d'une forte dose la diminue. A. Fernbach, reprenant ces expériences avec plus de précision, établit que l'influence favorable de l'acide passe par un maximum au delà duquel l'effet de la diastase diminue, pour faire peu à peu place à l'action inversive de l'acide. Il y a donc une acidité optima. Mais comme, au moment des études de Fernbach, on ne connaissait que l'acidité totale, cet auteur trouva que l'optimum d'acidité varie considérablement suivant la nature de l'acide employé. Voici, en effet, en milligrammes par litre et milligrammes-molécules les doses optima de différents acides.

| | Milligrammes par litre. | Milligrammes moléculaires. |
|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Acide sulfurique | 23 | 0,25 |
| Acide oxalique | 66 | 0,12 |
| Acide tartrique. | 1 000 | 6,7 |
| Acide succinique. | 2 000 | 17 |
| Acide lactique | 5 000 | 55 |
| Acide acétique | 10 000 | 166 |

On le voit, l'action des acides est sensiblement proportionnelle à leur degré d'ionisation et au nombre d'ions H^+ libres, présents dans la liqueur. Cette proposition est corroborée par les recherches de O'Sullivan et Thompson, qui ont montré que l'acidité totale optima est plus faible pour des températures élevées. En opérant à 15°,5 et à 56°, ils observèrent que la dose optima d'acide sulfurique est dans le premier cas de 75 milligrammes par litre, dans le second de 15 seulement, soit 5 fois moins. Or, nous avons vu l'influence considérable de l'élévation de température sur la dissociation électrolytique. Von Hudson, expérimentant avec l'acide chlorhydrique, établit que le maximum d'action est atteint rapidement pour une concentration égale à 0,002 normale et qu'une décroissance commence à apparaître à partir d'une concentration de 0,06 normale.

Sørensen a calculé la concentration des ions H^+ libres présents dans la solution au moment de la concentration optima de l'acide sulfurique et d'autres acides forts. Il l'a trouvée la même pour tous les acides considérés et égale à 0,00003.

Ce résultat indique avec précision que, dans l'action favorisante des acides sur l'invertine, l'acidité libre, c'est-à-dire la quantité d'ions H^+ est, en première approximation, seule à considérer. L'ion H^+ est donc le facteur principal de l'activation de la diastase (voir conformément Kanitz, Michaelis et Davidson).

Néanmoins, si l'on veut aller plus loin dans la précision, il semble que l'anion ne soit pas absolument négligeable. Dans des recherches récentes, Bertrand et Mme Rosenblatt ont établi que, lorsqu'on classe les acides d'après leur action favorisante sur l'invertine, la série ainsi obtenue ne coïncide pas d'une manière absolue avec la série des acides classés d'après leur facilité de dissociation. Cette série varie également suivant l'origine de l'invertine (levure ou *aspergillus niger*).

Lactase. — Bierry et Salazar, Bierry ont étudié l'action des acides sur la lactase et ont vu que, de même que pour l'invertine, des doses faibles favorisent l'action diastasique et des doses fortes la para-

lysent. Pour l'acide chlorhydrique, la dose optima correspond à 0,001 normale, la dose nuisible à 0,01.

Maltase. — L'étude de l'action des acides sur la maltase n'a pas été étudiée d'une manière très précise, sans doute à cause de la très faible quantité d'ions H^+ , qui suffit pour exercer une action nuisible. Néanmoins Bodin et Rolants ont vu que l'action de la maltase végétale est favorisée par une très faible acidité, mais paralysée par une plus grande. Bierry a étudié d'une manière spéciale la maltase contenue dans le suc pancréatique. Il a vu que son action n'apparaît que lorsqu'on a neutralisé partiellement l'alcalinité normale du suc pancréatique, que le maximum d'action semble être voisin de la neutralité (neutralisation des 9/10 de l'alcalinité normale), qu'une petite quantité d'acide faible, l'acide acétique, par exemple, permet encore le dédoublement du maltose, mais qu'une petite quantité d'acide fort paralyse complètement la maltase.

Celle-ci est donc, suivant son origine végétale ou animale, sur la limite des diastases favorisées par les acides et de celles agissant en milieu neutre.

Tréhalase, cellobiase, etc. — Il serait intéressant de préciser l'influence de la réaction du milieu sur ces diastases. On peut néanmoins, par suite de leur origine mycosique, les ranger jusqu'à nouvel ordre dans la catégorie des diastases hydrolysantes favorisées par les acides.

Amylase. — L'influence de la réaction du milieu sur l'amylase végétale a été étudiée par Leyser, Kjeldahl, Effront, Cole, Weiss, Lintner, Maquennie et Roux, Fernbach et Schoen.

Tous ces auteurs ont vu qu'une très faible quantité d'acide libre augmente sensiblement la vitesse de la réaction diastasique, mais qu'il suffit de dépasser de peu cette dose optima pour observer une décroissance rapide de l'action de l'amylase. A la concentration de 0,001, l'acide chlorhydrique exerce déjà une action empêchante.

Bierry et Terroine, Bierry, expérimentant sur l'amylase du suc pancréatique, ont obtenu des résultats analogues à ceux que nous avons rapportés plus haut en parlant de la maltase. Le suc pancréatique normal est inactif; l'adjonction d'une petite quantité d'un acide faible fait apparaître l'action, mais elle disparaît sous l'influence d'une quantité plus grande. D'après Terroine et Jeanne Weil, les acides aminés provenant de la digestion des albumines suffisent à l'activation de l'amylase. Nous verrons plus loin que cette influence des acides peut s'expliquer par la fragilité du colloïde diastasique vis-à-vis des ions H^+ .

L'amylose de la salive ou ptyaline a été étudiée par Bourquelot, Chittenden et Smith, Langley, von Cole. Elle se montre également très sensible aux acides. La dose favorisante est très voisine de la dose paralysante; car à la concentration de 0,001 normale, l'acide chlorhydrique exerce déjà une influence nuisible.

Inulase. — Cette diastase se comporte comme l'amylose. L'acidité optima semble correspondre à 0,0001 d'acide chlorhydrique normal (Bourquelot).

On peut rapprocher de ces diastases les ferments solubles agissant sur les mannanes et les galactanes. D'après Bierry, les sucres digestifs acides du homard, de l'écrevisse, les sucres neutres de l'araignée de mer, de l'hélix, exercent sur ces composés très résistants une action saccharifiante sensible. Ces diastases se rapprochent du reste de la caroubinase d'Effront, qui agit d'une manière peu sensible en milieu neutre et dont l'action est favorisée par une addition de 0,01 à 0,05 p. 100 d'acide formique au milieu.

Cellase. — G. Bertrand et Compton ont trouvé que la concentration optima en ions H^+ pour l'action de la cellase était de l'ordre de 10^{-6} .

Émulsine. — L'émulsine se trouve également sur la limite des diastases favorisées par l'action des acides. D'après Auld, en effet, l'optimum d'action de cet enzyme se manifeste au voisinage de la neutralité. Néanmoins, nous avons observé que de très faibles doses d'acides peu dissociables favorisent ou, du moins, ne diminuent pas sensiblement son action. De faibles quantités d'alcali se montrent au contraire nuisibles.

Vulquin et Martini, Vulquin ont déterminé la concentration optima en ions H^+ et ont trouvé 0,2 à $0,6 \times 10^{-5}$ pour l'hydrolyse de l'amygdaline et 0,36 à $0,41 \times 10^{-5}$ pour l'hydrolyse de la salicine.

337. **Lipases.** — Les lipases végétales semblent, au point de vue de la manière dont elles se comportent vis-à-vis des acides, très différentes de certaines lipases animales.

Green, Hoyer, Connstein, Hoyer et Wartenberg, Armstrong et Ormerod, Nicloux ont montré que l'acidité exerce une action favorisante sur le dédoublement des graisses par les lipases végétales, la lipase du ricin étant le plus souvent prise comme type. On trouve, comme dans les cas précédents, un optimum de concentration correspondant à 0,1 à 0,2 normal, pour les acides expérimentés par Armstrong et Ormerod (acides acétique, succinique, citrique, tartrique), par Hoyer (sulfurique, oxalique, formique, acétique, chlorhydrique). Mais il est intéressant de signaler que, dans ce cas, à l'inverse de ce que

nous avons vu à propos des diastases agissant sur les sucres, la force de l'acide, c'est-à-dire l'acidité libre, ne semble jouer qu'une action relative et que l'action est plutôt proportionnelle à l'acidité totale.

Ce ne serait donc pas l'action des ions $\overset{+}{\text{H}}$ libres qui serait utile, mais bien celle des atomes d'hydrogène ionisable. Ceci s'expliquerait assez bien en raison de la nature spéciale de la réaction, qui correspond au dédoublement d'un véritable sel.

Volhard a étudié la lipase du suc gastrique et a vu que ce liquide saponifie les graisses en milieu neutre ou acide. Une acidité trop grande, par exemple, une solution 0,1 normale d'acide chlorhydrique exerce néanmoins une action nettement défavorable. Mais l'action disparaît par l'addition de la plus minime quantité de soude.

Inversement les lipases du sérum ou du suc pancréatique semblent plutôt gênées par les acides et favorisées par les bases, celles du suc pancréatique plus encore que celles du sérum (Hanriot).

On ne peut, néanmoins, sans de nouvelles expériences, affirmer d'une manière absolue cette action des acides et des bases sur la lipase proprement dite. Les expériences citées plus haut donnent lieu, en effet, à deux critiques. En premier lieu, la méthode employée pour les dosages était basée sur le dédoublement de la monobutyryne. Or il semble que la monobutyrynase doive être distinguée de la lipase et il faut tenir compte, en outre, de ce que, par cette méthode, on obtient de l'acide butyrique, soluble dans l'eau, alors que, dans l'action sur les graisses, on obtient des acides insolubles. En second lieu, l'alcalinité était obtenue à l'aide de carbonate de soude. Or, dans ce cas, la présence des ions $\overline{\text{OH}}$ est due uniquement à des phénomènes d'hydrolyse et n'est nullement proportionnelle à la quantité de sel ajouté. On doit donc hésiter avant de ranger les lipases sanguine et pancréatique dans les diastases auxquelles la présence d'ions $\overline{\text{OH}}$ est nécessaire.

538. *Pepsine*. — Le type le plus accentué des enzymes, auxquels la présence des ions $\overset{+}{\text{H}}$ est absolument nécessaire, est certainement réalisé par la pepsine. Le suc gastrique, exactement neutralisé, se montre complètement inactif.

Si la neutralité n'a pas été dépassée, on peut lui rendre son pouvoir digestif par l'addition d'acide chlorhydrique. Il existe un optimum de concentration de l'acide pour chaque expérience déterminée; mais la nature de la substance digérée (fibrine, albumine), la teneur en pepsine semble influencer sur la concentration optima qui varie entre 1,25 p. 1 000 (Slis), 1,5 p. 1 000 (Didier), 2 p. 1 000 (Huppert et

Scheitz) 1,5 à 3 p. 1 000 (Petit), 2 à 3 p. 1 000 (Iscovesco). D'après ce dernier auteur, des doses inférieures à 1 p. 1 000 sont inefficaces et des doses supérieures à 6 p. 1 000, nuisibles. La plupart de ces chiffres s'appliquent à la solution de pepsine commerciale. Si l'on expérimente sur des sucs naturels, on trouve de grandes différences d'acidité, entre le suc de chien et celui de porc par exemple. Le suc gastrique des oiseaux et celui des poissons possèdent une acidité beaucoup plus grande que celui des mammifères.

L'acide chlorhydrique est l'acide normal du suc gastrique. Il est intéressant de rapprocher ce fait de la grande dissociabilité de cet acide. Néanmoins de nombreux auteurs tels que Mayer, Petit, von Pfeiderer, Moracewski, Hahor, Sjöquist, Larin, etc., ont étudié dans quelle mesure les autres acides sont susceptibles de remplacer l'acide chlorhydrique dans la digestion peptique. Larin a classé les acides expérimentés dans l'ordre suivant, qui correspond assez bien avec leur degré de dissociabilité : acides oxalique, nitrique, sulfurique, tartrique, citrique, lactique, formique, malique, acétique, butyrique, valérianique. Berg et Gries ont vu, du reste, que la nature des albuminoïdes digérés modifie un peu la force relative des acides. La mise en liberté des ions H⁺ semble bien être le facteur principal de l'action de l'acidité.

D'après les recherches de Sørensen, cette activité est maximale lorsque la concentration en ions hydrogène est égale à environ 0,06 normal.

La pepsine n'est pas le seul enzyme protéolytique animal dont l'action soit favorisée par la réaction acide du milieu. Von Hedin et Rowland ont décrit, dans les ganglions lymphatiques, la rate, les reins, des diastases agissant sur les substances albuminoïdes en milieu faiblement acide et dont l'action est empêchée par de petites quantités d'alcali.

539. *Ferments autolytiques*. — De ces ferments viscéraux, on peut rapprocher les enzymes qui donnent naissance aux phénomènes d'autolyse. La réaction optima du milieu a été étudiée par Schwenning, Hildebrand, von Drjewezki, Yoshimoto, Kikkoji. Tous ces auteurs ont reconnu que l'autolyse s'effectue avec une rapidité beaucoup plus grande dans un milieu acide que dans une solution faiblement alcaline.

Il en est de même de l'autolyse des cellules végétales, d'après Butkewitch. Cette autolyse semble due aux enzymes protéolytiques des plantes qui, étudiés à ce point de vue par Weis et Lintner pour le malt, Vines pour la levure et diverses plantes, Malfitano pour l'as-

pergillus niger et le *bacillus anthracis* ont montré un maximum d'action en milieu légèrement acide.

540. *Diastases dont le maximum d'action est en milieu neutre.* — Un petit nombre de ferments solubles semblent être également gênés par la présence des ions H^+ et OH^- . Néanmoins il serait peut-être nécessaire de reprendre ces expériences avec une plus grande précision; car les résultats obtenus par les différents auteurs sont, sauf pour un groupe bien homogène constitué par les diastases coagulantes, trop contradictoires pour que l'on puisse en tirer des conclusions bien nettes. L'émulsine, par exemple, présente, d'après Auld, son optimum d'action en milieu neutre.

Papaïne. — La papaïne a donné lieu aux observations les plus contradictoires. Würtz, Hirschler, K. Osswald, Dott, admettent qu'une légère acidité est utile à son action. Brunton et Wyatt, Martin, Davis, Riola, Umney ont cru observer au contraire, qu'elle était, plus nuisible qu'une légère alcalinité. Pour Rossbach et Chittenden, la papaïne semble indifférente à de petites quantités d'alcali ou d'acide, alors qu'au contraire Weeg et Hirsch les considèrent comme également nuisibles, le maximum d'action étant obtenu en milieu neutre. C'est à cette dernière opinion que se rangent Euler et Javillier; néanmoins, lorsqu'il s'agit de digestion albuminoïde, il serait nécessaire de préciser très exactement la substance employée et les conditions de l'expérience; car les phénomènes d'adsorption sont susceptibles d'influer considérablement sur les résultats et il est imprudent de n'en pas tenir compte.

541. *Présure.* — La présure demande un milieu acide pour sa formation. Hammarsten a observé que, dans ce but, les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, phosphorique, lactique, acétique, se montrent également actifs à concentration moléculaire égale, ce qui semble lié à une action de l'acidité totale. Mais, une fois formée, la réaction du milieu ne semble pas très importante, pourvu qu'elle ne s'éloigne pas trop de la neutralité.

Néanmoins von Dann, après avoir évalué la concentration des ions H^+ dans le lait à 0,14 — 0,32. 10^{-6} , arrive à la conclusion que le temps de coagulation est inversement proportionnel à la concentration en ions H^+ .

Gerber, qui a très consciencieusement étudié le mode d'action des présures végétales, a vu l'action des acides varier dans d'assez grandes

proportions, suivant que l'on emploie comme réactif du lait cru ou du lait cuit.

En tout cas, l'importance de l'acidité du milieu se trouve au second plan, relativement à la prépondérance de l'ion Ca^{++} dans cette réaction.

Il en est de même de la parachymosine, d'après Bang, de la thrombase, d'après Sera, de la pectase, d'après Bertrand et Malleuvre. Il est intéressant de faire ce rapprochement et de montrer que les diastases qui coagulent la fibrine, la caséine et la pectine sont relativement indifférentes aux ions H^+ et OH^- , mais manifestent une extraordinaire sensibilité aux ions Ca^{++} .

542. *Diastases agissant en milieu alcalin.* — Trypsine. — La trypsine est le type des ferments solubles favorisés par une réaction alcaline du milieu. Bien qu'elle agisse encore en milieu neutre et même légèrement acide (au-dessous de $\text{HCl} = 0,05$ p. 100 d'après Kühne), l'addition d'alcalis accélère considérablement la digestion tryptique. Bayliss et Starling, Dietze, Kudo, Kanitz ont étudié l'alcalinité optima qui convient à cette diastase. Ils ont vu qu'elle correspond à environ 0,4 à 1,2 p. 100 de carbonate de soude, ou à 1/140 à 1/300 de molécule d'une base alcalino-terreuse.

Kanitz a pensé que l'on peut attribuer l'activité des alcalis aux hydroxylions OH^- qui sont mis en liberté, puisque les métaux alcalins ou alcalino-terreux se comportent sensiblement de la même manière. Il a donc cherché quelle est l'alcalinité libre qui provoque le maximum d'action de la diastase et il a trouvé que cette alcalinité correspondait à une concentration en ions OH^- comprise entre $\frac{1}{70}$ et $\frac{1}{200}$ normale.

Zymase. — Parmi les diastases agissant sur les hydrates de carbone, la seule qui semble favorablement influencée par la présence d'ions OH^- dans la liqueur est la zymase, qui produit *in vitro* la fermentation alcoolique.

D'après Buchner et Rapp, une faible alcalinité accélère légèrement son action; mais une très légère acidité l'empêche.

Oxydases. — Nous abordons maintenant une catégorie de diastases tout à fait spéciale, les diastases oxydantes qui, toutes, sont gênées par la présence d' H^+ libres et n'agissent qu'en présence d'une petite quantité d'ions OH^- .

Les catalases, qui décomposent l'eau oxygénée, ont été étudiées à

ce point de vue par Jacobson et Senter. Ce dernier auteur a démontré que le pouvoir empêchant d'un acide est sensiblement proportionnel à la troisième puissance de sa concentration.

Les oxydases (laccase, tyrosinase), les peroxydases, sont également paralysées par les acides et, d'après les recherches de Bertrand et Rosenband, Bach et Sbarsky, cette action nuisible est proportionnelle au degré de dissociation. Elle est donc due à l'intervention des ions $\overset{+}{\text{H}}$.

L'action favorisante des ions $\bar{\text{O}}\text{H}$ a fait particulièrement l'objet d'études très intéressantes de Dony Hénault. Cet auteur, cherchant à réaliser synthétiquement un corps ayant les propriétés de la laccase, a constaté que, conformément aux vues de Bertrand, l'intervention d'un composé manganeux représente la partie, pour ainsi dire, spécifique de la diastase. Mais au lieu de chercher, comme le chimiste français, la complémentaire active dans la substance albuminoïde, il admet que c'est l'ion $\bar{\text{O}}\text{H}$ qui, par son couplage avec le sel manganeux, en exalte les propriétés oxydantes. Il est certain que cette interprétation rend compte mieux que toute autre de l'extrême sensibilité des oxydases à l'action des acides et nous amène à discuter d'une manière plus générale le mode d'action des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$, c'est-à-dire l'acidité et de l'alcalinité libres dans les phénomènes diastatiques

543. *Mécanisme de l'action des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$.* — Il est, en effet, intéressant de concrétiser cette action nuisible ou utile en cherchant à pénétrer le mécanisme par lequel les ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$ jouent un rôle dans les phénomènes diastatiques.

L'action nuisible est plus facile à analyser. Tantôt, en effet, cette action est réversible, c'est-à-dire peut être annihilée par une neutralisation et le retour du milieu à la réaction utile; tantôt, au contraire, l'action est définitive et le pouvoir diastatique se trouve affaibli ou supprimé d'une manière permanente. Dans ce dernier cas, il est permis de croire que la substance empêchante détruit la diastase et cette notion est indépendante de l'idée chimique ou physique que l'on peut se faire de la constitution d'un ferment soluble. Nous avons vu plus haut la composition d'un colloïde et les conditions de sa stabilité. La grande importance des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\bar{\text{O}}\text{H}$ dans la charge électrique des granules rend facile la conception de l'effet produit par des variations importantes de la concentration de ces ions dans le liquide ambiant. La coagulation ou la solution des granules en

est la conséquence fatale, suivant que la charge normale en est positive ou négative.

Il faut probablement chercher la solution du problème, de ce côté plutôt que dans une action chimique proprement dite. La possibilité de la réversibilité du phénomène, si l'action n'a été ni trop brutale, ni trop longtemps prolongée, est d'accord avec cette manière de voir; elle serait difficilement explicable si l'on admettait avec E. Duclaux que la diastase est détruite par oxydation.

Victor Henri a mis hors de doute par des observations précises l'intégralité de cette réversibilité. Neutralisant une solution d'invertine par une quantité de soude extrêmement faible, mais suffisante toutefois pour arrêter complètement l'action diastasique, il a constaté qu'après un contact de plusieurs heures, la liqueur peut reprendre toute son activité par la neutralisation; des dosages comparatifs avec la solution témoin montrent qu'elle n'est nullement affaiblie, même après quatre heures de contact.

Effront a étudié, au point de vue pratique, l'effet de l'alcalinité et de l'acidité sur la diastase du malt et a constaté que l'adjonction d'une petite quantité d'acide faible, d'acide lactique par exemple, produit une altération permanente de l'amylase. Au contraire, on peut, même après un temps assez long, rendre son activité par neutralisation à une solution alcaline de diastase.

Par cet exemple, on voit que souvent l'effet utile et l'effet destructif sont complètement indépendants et qu'une diastase favorisée par les ions H^+ peut être plus facilement détruite par l'excès de ces ions que par les ions antagonistes OH^- ; cette considération est peut-être de nature à nous éclairer sur le rôle de la réaction du milieu.

Il faut noter d'abord qu'il semble y avoir un rapport constant entre l'action favorisante des ions H^+ et OH^- et leur action catalytique, lorsqu'ils se trouvent à l'état de liberté. L'interversion du sucre, la saccharification de l'amidon, la saponification des graisses, etc., peuvent être obtenues sous l'action des acides, mais à une concentration telle, qu'elle est incompatible avec l'intégralité des tissus vivants. De même les alcalis à faible dose facilitent l'oxydation, même en l'absence de toute oxydase, et sont susceptibles, sous de fortes concentrations, de produire la dislocation de la molécule albuminoïde jusqu'à la mise en liberté de la leucine et de la tyrosine, comme dans les digestions tryptique et éreptique. L'analogie s'arrête là; car les expériences très précises de Fernbach établissent qu'à la dose optimale pour la diastase, l'acide sulfurique ou l'acide oxalique n'exercent sur le saccharose aucune action.

D'autre part, aux doses où l'on peut constater une action marquée des ions H^+ et OH^- , ceux-ci sont susceptibles de désorganiser fortement les colloïdes albumineux par coagulation ou solution.

Si l'on admet que, les ions H^+ ou OH^- augmentent dans d'énormes proportions leur action utile au point de vue catalytique, lorsqu'ils sont adsorbés par certains colloïdes, en quantité telle qu'ils ne produisent aucune altération, les phénomènes rapportés dans ce chapitre sont expliqués par cette hypothèse d'une manière satisfaisante. Nous allons voir, dans le chapitre suivant, que l'étude de l'action des sels neutres est de nature à apporter des arguments sérieux à l'appui de cette manière de voir.

BIBLIOGRAPHIE

- THOMSEN. *Journ. f. prakt. Chem.*, *passim*, à partir de 1854. — *Termochemischen Untersuchungen*, Leipzig, 1882, 1886.
- OSTWALD. *Zeitschrift physik. Chem.*, t. 1, 1887, p. 74; t. 2, 1888, p. 901; t. 3, 1889, p. 170 et 418.
- OSTWALD. *Zeitschrift physik. Chem.*, 1893, t. 11, p. 521.
- ARRHÉNIUS. *Zeitschrift physik. Chem.*, 1893, t. 11, p. 805.
- NERNST. *Zeitschrift physik. Chem.*, 1894, t. 14, p. 155.
- KANOLT. *Journal Amer. Chem. Soc.*, 1907, t. 20, p. 1402.
- WIJS. *Zeitschr. physik. Chem.*, 1893, t. 12, p. 514.
- KOHLBAUSCH et HEYDWEILLER. *Wiedem. Ann.*, 1894, t. 53, p. 209.
- WALKER. *Zeitsch. physik. Chem.*, 1899, t. 4, p. 319.
- SHIELDS. *Zeitsch. physik. Chem.*, 1893, t. 12, p. 167.
- KJELDAHL. Recherches sur les ferments producteurs de sucre. *Maddelebser fra Carlsberg Laboratoriet*, Copenhagen, 1879.
- A. FERNBACH. Recherches sur la sucrase, diastase inversive du sucre de canne. Thèse Paris, 1890. — *Ann. Institut. Pasteur*, 1889, t. 3, p. 473 et 531.
- O'SULLIVAN et THOMPSON. L'invertase. *Journ. of the Chem. Soc.*, 1890, 1, pp. 834, 931.
- COLE. *Journ. of Physiol.*, 1903, t. 30, pp. 202 et 281.
- SÖRENSEN. *Biochem. Zeitschrift*, t. 21, p. 144.
- MICHAELIS et DAVIDSON. Die Wirkung der Wasserstoffionen auf das Smertin. *Biochem. Zeitschrift*, 1911, t. 35, p. 386.
- G. BERTRAND et ROZENBLATT. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 153, p. 1515; 1912, t. 151, p. 837. — *Bull. Soc. chim.*, 1912, t. 11, p. 176.
- KANITZ. *Biochem. Zeitschr.*, 1911, t. 37, p. 150.
- BIERRY et SALAZAR. Recherches sur la lactase animale. *C. R. Acad. sciences*, 1904, t. 139, pp. 381, 384, et *C. R. Soc. biol.*, 1904, t. 67, pp. 181-183.
- BIERRY. Recherches sur les diastases qui concourent à la digestion des hydrates de carbone. Th. faculté des sciences, Paris, 1911.
- BODIN et ROLANTS. Contribution à l'étude de l'utilisation de l'amylomyces Rouxii. *Bière et boissons fermentées*, mars 1897.
- LEYSER. *Die bayerische Bierbrauer*, 1869, p. 30.
- EFFRONT. Les enzymes et leurs applications. Action des acides minéraux dans la saccharification par le malt. *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1890.
- WEIS. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. 31.
- LINTNER. Studien über Diastase. *Journ. f. prakt. chemie*, 1886, p. 378.
- MAQUENNE et ROUX. Recherches sur l'amidon et sa saccharification diastasiq. *Ann. chim. et phys.*, 1906, 8^e série, p. 179.
- BIERRY et TERROINE. Sur l'amylase et la maltase du suc pancréatique de sécrétine. *C. R. Soc. biol.*, 1905, t. 59, pp. 257-258.

- FERBACH et SCHOEN. De l'influence qu'exerce la réaction sur certaines propriétés des macérations de malt. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 151, p. 894.
- BOURQUELOT. Sur la séparation et le dosage du glycogène dans les tissus. *Journ. des conn. méd.*, Paris, 1884. — *Journ. de pharm. et de chim.*, 1884, t. 10, p. 177.
- TERROINE et JEANNE WEILL. Action des acides aminés sur la saccharification de l'amidon par le suc pancréatique. *C. R. Soc. biol.*, 1912, t. 72, p. 542.
- CHITTENDEN et SMITH. The diastatic action of saliva as modified by various conditions studied quantitatively. *Chemic. News.*, 1886, t. 53, p. 109.
- G. BERTRAND et COMPTON. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 153, p. 360.
- AULD. *Journ. Chem. Soc.*, t. 93.
- VULQUIN et MARTINI. *C. R. Soc. biol.*, 1911, t. 70, p. 763.
- VULQUIN. *C. R. Soc. biol.*, 1911, t. 70, p. 270.
- GREEN. *Proceed. Roy. Soc.*, t. 48.
- HOYER. *Ber. d. Deut. Chem. Gesell.*, 1900, t. 37, p. 1436.
- CONNSTEIN, HOYER et WARTENBERG. *Ber. d. Deut. Chem. Gesell.*, 1902, t. 39, p. 3988.
- ARMSTRONG et ORMEROD. *Proceed. Roy. Soc.*, 1906, t. 78, p. 378.
- NICLOUX. Th. Faculté sciences, Paris, 1903. — *C. R. Soc. biol.*, 1902, t. 54, p. 840.
- VOLHARD. *Zeitsch. klin. med.*, 1901, t. 42 et 43.
- HANRIOT. Sur la lipase du sang et du suc pancréatique. *C. R. Ac. sciences, passim*, 1896 et 1897.
- SLIS. Essai de la pepsine, d'après J. *Pharm. et chim.* (6), 1900, t. 12, p. 278.
- DIDIER. Contribution à l'étude de la digestion peptique. Th. doct. Phar., Paris, 1904.
- PETIT. Études sur la pepsine. Th. doct. Méd., Paris, 1881.
- HUPPER et SCHUTZ. Ueber eine quantitative Verhältnisse bei der Pepsinverdauung. *Pflügers Archiv.*, 1900, t. 80, p. 470.
- ISCOVESCO. Du pouvoir digestif de la pepsine en rapport avec son acidité. *C. R. Soc. biologie*, 1906, t. 58, p. 282.
- LARIN. Peptonisation bei Vertretung der Salzsäure durch andere Säuren. *Biochem. Centralbl.*, 1903, p. 484.
- BERG et GRIES. *Journ. of biol. Chem.*, 1907, t. 2, p. 489.
- HEDIN et ROWLAND. *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1901, t. 32, p. 341 et 531.
- SCHWIENING. *Virchows Arch.*, 1894, t. 136, p. 444.
- HILDEBRAND. *Hofmeister Beiträge*, 1904, t. 5, p. 493.
- VON DRJEWZKI. *Biochem. Zeitsch.*, 1906, t. 1, p. 229.
- YOSHIMOTO. *Zeits. f. physiol. Chem.*, t. 58.
- KIKKOJI. *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1907, t. 51, p. 200.
- LAUNOY. L'autolyse des organes et les ferments endocellulaires, *Bull. Inst. Pasteur*, 1908, 6, p. 289 et 337.
- BUTKIEWITSCH. *Biochem. Zeitsch.*, t. 10.
- VINES. *Ann. of Bot.*, t. 11, p. 19.
- BRUNTON et WYAT, *Practitiones*, 1880, p. 301.
- MARTIN. Papain digestion. *Journ. of Physiol.*, 1884, t. 5, p. 220.
- F. DAVIS. Papain digestion. *The Ph. Journ.*, 1893.
- RIOLAZ. The conditions of papain digestion. *Ph. Jour.*, 1894, t. 15, p. 183.
- UMNEY. Papain. *Bull. Royal. Gardens Kiew.*, 1897.
- HIRSCHLER. *Ungr. Arch. f. med.*, 1892, 1, p. 311.
- OSSWALD. Untersuchungen über das Papain. *Münch. Med. Wochenschr.*, 1894, p. 665.
- DOTT. Papain as a digestive agent. *Phil. J. Trans.*, 1896 (2), t. 4, p. 182.
- ROSSBACH. Physiologische und therapeutische Wirkungen der Papayotin und Papain. *Zeit. f. klin. med.*, 1883, t. 6, p. 527.
- CHITTENDEN. Transact. of the Connecticut. *Acad. of Arts and Scien.*, 1892, t. 9.
- WEEG. *Ueber Papain Diss. Bonn*, 1885.
- HIRSCH. Ueber Papain und seinen Werthals Digest. *Therap. Monatshefte*, 1894, t. 8, p. 609.
- EULER. *Allgemeine Chemie der Enzyme*, Wiesbaden, 1910.
- JAVILLIER. *Les ferments protéolytiques*, Paris, 1909.
- GERBER. *C. R. Acad. sciences, passim*, 146, 148.
- VAN DAM. *Zeitschrift f. physiol. Chem.*, t. 58.
- BANG. *Pflügers Archiv.*, t. 79.
- SERA. *Arch. f. klin. med.*, t. 79 et 80.
- BERTRAND et MALLÈVRE. Sur la pectase et la fermentation pectique. *C. R. Acad. sciences*, 1894, t. 119, p. 1012, et 1895, t. 120, p. 110.

- KÜHNE. Ueber das Verhalten verschiedener organisierter und ungeformter Fermente. *Verhand. der naturhist. med. Ver. Heidelberg*, 1876, t. 1, p. 194.
- BAYLISS et STARLING. The proteolyse activities of the Pancreatic Juice. *Journ. of physiol.*, 1903, t. 30, pp. 61, 83.
- DIETZE. Einfluss von Baryum oxydhydrate, Calcium, Strontium oxydhydrate, auf die tryptische Verdauung. *Diss. Inaug.*, Leipzig, 1900.
- KUDO. *Biochem. Zeitschrift*, t. 15.
- KANITZ. Ueber den Einfluss der Hydroxylionen auf die tryptische Verdauung. *Zeit. f. phys. Chem.*, 1902-1903, t. 37, p. 75.
- BUCHNER et RAPP. *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, t. 30.
- JACOBSON. *Zeits. f. phys. Chem.*, t. 16.
- SENER. Der Wasserstoff superoxyd zersetzende Enzym des Blutes. *Zeits. f. physik. Chem.*, 1903, t. 44, pp. 257-318.
- BERTRAND et ROSENBAUD. *C. R. Acad. sciences*, t. 148.
- BACH et SBARSKY. *Biochem. Zeitschrift*, 1911, t. 34, p. 473.
- DONY HÉNAULT. Contribution à l'étude méthodique des oxydases. *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique (sciences)*, 1908, pp. 103, 153. — Oxydases et diastases. *Rev. génér. des sciences*, 1909, t. 20, pp. 948, 956.
- E. DUCLAUX. *Traité de microbiologie*, t. II, 1900.
- VICTOR HENRI. Lois générales de l'action des diastases. *Th. Doct. faculté sciences*. Paris, 1903.

CHAPITRE XXXVI

ACTION DES AUTRES IONS SUR LES DIASTASES

544. *Du rôle des ions adsorbés dans les réactions diastasiques.* — Dans le chapitre précédent, nous avons cherché à substituer aux notions abstraites de l'influence de l'alcalinité et de l'acidité, la notion plus concrète du rôle des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$, et nous avons vu que certaines diastases ne manifestent leur action qu'en la présence de l'un ou l'autre de ces ions. Comment expliquer la nécessité de cette intervention? Si l'on examine de près les actions chimiques provoquées, on voit qu'il y a un certain rapport entre l'action des ferments solubles considérés et celle des ions $\overset{+}{\text{H}}$ ou $\overline{\text{OH}}$, prise isolément. Par exemple, les hydrolyses des sucres et des glucosides sont facilement obtenues à l'aide des acides; or, l'ion $\overset{+}{\text{H}}$ favorise l'action de toutes les diastases hydrolysantes des corps ternaires. En ce qui concerne les matières albuminoïdes, l'action de la pepsine se rapproche de l'action des $\overset{+}{\text{H}}$ et la digestion trypsique, poussant plus loin la dissociation de la molécule albuminoïde, évoque la désintégration que l'on obtient sous l'influence des ions $\overline{\text{OH}}$.

Il semble donc que la catalyse diastasiqne ne soit dans certains cas autre chose que la catalyse par les ions $\overset{+}{\text{H}}$ ou $\overline{\text{OH}}$, mais dans laquelle la vitesse et l'intensité réactionnelles sont considérablement augmentées par la présence de ce qu'on est convenu d'appeler la diastase. C'est ce qu'a montré Lawrow en étudiant comparativement la digestion de la gélatine par de la pepsine, additionnée d'acide chlorhydrique à 5 p. 1000, et par l'acide chlorhydrique, employé seul à la même concentration. A la température de 37°, il a obtenu exactement les mêmes produits dans les deux cas; mais la digestion, qui était complète en quelques heures en présence de la pepsine, deman-

daît plus de deux mois pour arriver à son terme, lorsque l'on employait l'acide seul (Cf. Abderhalden et Steinbeck).

Si nous nous reportons aux notions que nous avons acquises à propos de la catalyse, nous voyons donc que, dans les cas analogues, nous nous trouvons en présence d'une accélération de réaction à deux degrés. En effet, l'action naturelle de l'eau sur la substance considérée (sucre, matière albuminoïde) est accélérée par l'intervention des ions $\overset{+}{\text{H}}$ ou $\text{O}\overset{-}{\text{H}}$ et l'action de ces ions est énormément augmentée par l'influence du milieu spécial que lui crée la présence du ferment soluble dans le liquide où se passe la réaction.

545. *Les coferments.* — Quel est alors le rôle exact des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\text{O}\overset{-}{\text{H}}$, considérés comme des substances inorganiques? La réponse à cette très intéressante question est contenue dans l'étude des coenzymes ou coferments (Ca, Mn, Fe, etc.); suivant le nom donné par Bertrand aux corps inorganiques dont la présence est nécessaire à l'action de certaines diastases déterminées.

Bien que, chronologiquement, les recherches sur le rôle du calcium dans les fermentations soient les premières en date, nous commencerons ici par l'étude du manganèse; car c'est ce corps qui a fourni à la théorie des coferments les résultats les plus topiques.

546. *G. Bertrand et le manganèse.* — En étudiant les impuretés minérales de la laccase, Bertrand fut frappé de la grande quantité de manganèse, contenue dans cette diastase; il se demanda si cette abondance n'était pas de nature à expliquer le rôle du manganèse, dont la présence est constante chez les êtres vivants. Cette constance de la présence du manganèse à faibles doses dans le sol, d'où il passe dans les plantes et de là dans le corps des animaux, avait déjà été signalée; et certains auteurs, tels que Sachs, avaient cherché sans y réussir à déterminer le rôle que joue ce métal dans les phénomènes vitaux.

En rapprochant les propriétés oxydantes du manganèse, depuis longtemps connues, de sa présence constante dans une diastase oxydante, Bertrand fut amené à rechercher si cette dernière ne doit pas la plus grande partie de son pouvoir au métal qu'elle contient en abondance. L'étude d'une autre oxydase, celle de la luzerne, lui permit d'étayer cette hypothèse sur des phénomènes expérimentaux. L'oxydase de cette plante est, en effet, fort peu active à l'état normal: d'autre part, elle ne contient qu'une très minime quantité de manganèse (1/5 000 du poids des cendres). Or, si l'on ajoute du manganèse

à du suc de luzerne, on voit que son pouvoir oxydant augmente dans de grandes proportions et que cette augmentation est sensiblement proportionnelle à la quantité de manganèse ajoutée. Il semble bien que ce métal joue un rôle primordial dans l'activité du ferment.

Bertrand alla plus loin et montra qu'un sel manganoux est susceptible de produire les mêmes effets qu'une oxydase sur la résine de gaïac, le pyrogallol, l'hydroquinone, le paramidophénol, etc. Le manganèse est donc capable de servir d'intermédiaire entre l'oxygène et un composé organique et de provoquer l'oxydation de ce dernier. Il représente ainsi une véritable oxydase inorganique. Ce rôle de convoyeur d'oxygène est, du reste, depuis longtemps utilisé dans l'industrie. On sait, en effet, que les huiles siccatives se transforment en vernis par oxydation et que l'addition du manganèse active considérablement cette réaction dont Livache a cherché à établir le mécanisme. Villers a montré que cette action favorisante du manganèse semble pouvoir être étendue à la majorité des oxydations.

Il était donc permis de conclure avec Bertrand que les diastases oxydantes ou, du moins, certaines d'entre elles se comportent comme des composés manganoux, dont le pouvoir plus intense est dû à la manière dont le manganèse se trouve incorporé au mélange diastatique. Bertrand semble plutôt porté à croire à une véritable combinaison chimique. L'étude récente des phénomènes d'adsorption permet de supposer que c'est sous cette forme que l'ion manganèse est fixé au granule colloïdal et lui communique ses propriétés oxydantes particulières.

Dans certains cas, le processus est encore plus complexe et les facteurs chimiques, concourant à la réaction, encore plus nombreux. Par une admirable analyse de l'oxydation du bolétole, réaction qui correspond au bleuissement de certains champignons, Bertrand a montré que le concours d'au moins six substances est nécessaire pour obtenir un résultat. Ce sont : l'oxygène, le bolétole, l'eau, la diastase (?), le manganèse, et enfin un autre métal monovalent ou bivalent, appartenant à la famille des métaux alcalins, ou à celle des métaux alcalino-terreux, le magnésium figurant parmi ces derniers.

547. *Dony Hénault et le couplage catalytique.* — Or, nous avons vu, à propos de l'influence de l'alcalinité sur l'action des oxydases, que certaines d'entre elles, entre autres la laccase, n'agissent qu'en présence d'une quantité suffisante d'ions OH^- . Dony Hénault a étudié tout particulièrement cette question et est arrivé à des conclusions intéressantes. Pour lui, l'intervention des ions OH^- est aussi nécessaire

que celle du manganèse et il semble se produire, entre ces deux substances, une sorte de couplage, ayant pour résultat non d'ajouter, mais de multiplier leur puissance oxydante propre.

En précipitant par l'alcool une matière colloïdale (gomme, dextrine) dans un milieu contenant un sel manganoux en solution alcaline, Dony Hénauld obtient une sorte de diastase artificielle, dont les propriétés oxydantes sont analogues à celles de la laccase.

Trillat avait obtenu, du reste, antérieurement les mêmes résultats en incorporant des traces de chlorure manganoux à une solution d'albumine d'œuf légèrement alcalinisée.

Nous aurons à revenir, à propos de la nature des diastases, sur les faits primordiaux, découverts par Bertrand et auxquels les recherches de Dony Hénauld ont apporté un complément d'une objectivité saisissante.

L'activité du manganèse ne se manifeste pas, du reste, uniquement sur les oxydases. D'après Hoyer, sa présence favorise l'action des lipases végétales; Gigon et Rosenberg ont établi l'activation énergétique qu'il exerce sur les ferments amylolytiques du sang et du pancréas.

548. *Les succédanés du manganèse.* — Le rôle du manganèse dans les oxydations est, pour ainsi dire, corroboré par la substitution possible, dans certains cas, d'un métal encore plus répandu et dont les propriétés chimiques sont très voisines; nous voulons parler du fer. Sarthrou a, en effet, mis en évidence dans le *schinus molle* ou faux poivrier, l'existence d'une oxydase, la schinoxydase, qui ne contient qu'une minime quantité de manganèse, mais d'autre part paraît assez riche en fer. Or, dans plusieurs latex contenant des proportions inégales de fer, l'activité diastasique s'est montrée sensiblement proportionnelle à la quantité de ce métal. Ce rôle du fer, déjà entrevu par Spitzer, a été singulièrement confirmé par les recherches de Stœcklin et de Wolff sur les propriétés oxydantes du ferrocyanure et du sulfocyanate de fer colloïdaux.

D'après Durham, les sels de fer exerceraient une action spécifique dans l'activation de la tyrosinase.

Le cuivre paraît également susceptible de pouvoir, dans certains cas, se substituer au manganèse ou au fer. Bourquelot et Bougault, puis Gascard ont insisté sur les oxydations par les sels de cuivre et ont rapproché de ce fait la substitution du cuivre au fer dans l'hémoglobine du sang de certains céphalopodes; mais aucune diastase à base de cuivre n'a encore été mise en évidence avec la même netteté que les oxydases à base de manganèse et les oxydases à base de fer.

Le vanadium, les terres rares (Job, Fouard), le mercure (Dimroth), pourraient, semble-t-il, remplacer également le manganèse et le fer dans l'activation des oxydases.

Si nous voulons compléter sommairement nos notions sur cette question capitale du rôle des corps inorganiques dans les diastases oxydantes, nous devons encore signaler l'opinion d'Euler et Bolin, suivant lesquels l'oxydase de la luzerne est formée par un mélange de sels mono, bi et tricalciques et rappeler que, d'après les recherches des mêmes auteurs, ainsi que d'après celles de Wolff, certaines diastases oxydantes sont favorisées par l'acidité du milieu, c'est-à-dire la présence des ions H^+ .

L'apparente complexité de ces résultats serait de nature à enlever un peu de son importance à la notion acquise par Bertrand, si l'on voulait se placer au point de vue purement chimique. Il est bien évident que, quand on veut faire de la diastase oxydante mise en œuvre dans ces diverses recherches un corps unique, chimiquement défini tant dans sa composition élémentaire par la présence d'un métal lourd, que dans sa configuration stéréochimique, conformément à la théorie de Fischer que nous étudierons plus loin, une pareille hypothèse est absolument incompatible avec les données expérimentales. Au contraire si, conformément à ce que nous avons dit à propos de la chlorophylle, nous considérons les phénomènes biologiques comme des actions chimicophysiques, dans lesquelles la nature chimique des facteurs intervient principalement pour conditionner un milieu physiquement favorable au développement des actions diastasiques, la substitution possible d'un métal à un autre plus ou moins voisin devient beaucoup plus facile à expliquer. Il est évident, toutefois, que, dans notre esprit, cette antinomie entre les actions chimiques et les actions physiques existe plutôt entre les mots qu'entre les réalités; mais tant que, dans beaucoup d'esprits, les deux sciences sœurs chercheront à défendre des frontières appelées fatalement à disparaître, on est bien obligé de chercher à localiser, même artificiellement, le terrain sur lequel on se trouve.

En tout cas, si l'on se place au point de vue purement objectif, l'étude des oxydases, plus nettement encore que celle des autres diastases, a montré la nécessité de la présence d'un élément inorganique, constitué le plus souvent par un ion métallique de la famille manganèse-fer, couplé avec un des ions de l'eau, l'ion négatif de préférence.

C'est cet ion métallique qui, dans l'espèce, forme le coferment, la complémentaire active suivant le vocable de Bertrand; la diastase organique représente le ferment proprement dit ou la complémen-

taire activante. Nous aurons à discuter plus loin l'idée et les mots, mais nous devons dès maintenant insister sur l'importance que présente la notion nouvelle tant au point de vue théorique qu'au point de vue pratique que nous devons à G. Bertrand.

549. *Le calcium et les diastases coagulantes.* — Après le manganèse, le calcium est certainement l'atome métallique qui semble exercer l'influence la plus grande sur la mise en œuvre de certaines diastases. De même que le manganèse est par lui-même un agent oxydant, le calcium peut être considéré comme un coagulant énergétique des solutions colloïdales. Or, ce sont précisément les diastases coagulantes qui semblent ne pas pouvoir exercer leur action, lorsque le milieu est totalement dépourvu d'ions Ca.

Toutes les expériences faites pour la démonstration de l'impossibilité de certaines coagulations diastasiques, en l'absence de sels de chaux, sont conçues sur le même modèle. On précipite le calcium sous forme d'oxalate ou de fluorure et l'on constate que dans ces conditions la coagulation ne se produit plus sous l'influence de la diastase. Si, au contraire, on ajoute un sel de calcium en excès, l'action diastasique reparait.

Pectinase. — Le fait est tout à fait net lorsque l'on opère avec la pectase, ainsi que l'ont montré Bertrand et Mallèvre. La pectine est une substance hydrocarbonée, d'apparence gélatineuse, que l'on rencontre dans le suc de certains fruits ou de certaines racines. Elle coagule facilement sous l'action du suc de carotte et Frémy a montré que ce suc doit son action à un ferment soluble auquel il a donné le nom de pectase ou pectinase.

Bertrand et Mallèvre ont montré que, si l'on précipite la chaux par un excès d'oxalate, le mélange d'une solution de pectine et d'une solution de pectase reste indéfiniment limpide; le précipité n'apparaît qu'en présence d'un excès de sels de chaux. Ils en concluent qu'il s'est formé du pectate de calcium.

E. Duclaux conteste ce dernier fait en se basant sur des arguments chimiques et sur l'impossibilité pour la pectine, corps neutre, d'enlever le calcium à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique.

Les notions, que nous avons acquises dans ces dernières années sur l'ionisation des sels et l'adsorption, donnent de ces faits une explication satisfaisante. Il est nécessaire pour la coagulation qu'il existe des ions Ca dans le liquide et ces ions métalliques sont adsorbés soit par la pectine, qu'ils sensibilisent, soit par la pectase qu'ils activent; l'apparition de la coagulation en est la conséquence. Le calcium

est donc un coferment de la pectase au même titre que le manganèse est le coferment de la laccase.

Thrombase. — Ce que nous venons de dire de la coagulation de la pectine peut s'appliquer d'une manière complète à la coagulation du sang. Depuis qu'Arthus et Pagès ont montré que le sang, reçu dans une solution soigneusement dosée d'oxalate de potasse, se conserve sans se coaguler jusqu'à ce qu'on ait ajouté un léger excès de sel calcique, divers auteurs ont recherché par quel mécanisme les sels de chaux exercent sur la coagulation sanguine une influence prépondérante.

Pour Arthus et Pagès, les sels de chaux agissent d'une manière spécifique et, sans intervenir dans la production du fibrinferment, ils prennent part matériellement à la formation de la fibrine en contractant une union moléculaire avec l'un des termes de dédoublement du fibrinogène.

La première proposition d'Arthus et Pagès a été contestée par Schmidt, qui ne voulait pas attribuer aux sels calciques un rôle sensiblement plus important qu'aux autres sels neutres, et par E. Duclaux, qui voyait principalement dans l'action empêchante de l'oxalate la cause de la non-coagulation. Mais les très remarquables travaux d'Hammarsten ont mis définitivement hors de doute l'action spécifique des sels de calcium et le rôle essentiellement, sinon exclusivement décalcifiant des oxalates.

D'autre part, une analyse approfondie du phénomène a permis à Hammarsten d'établir que la présence de l'ion Ca n'est pas indispensable à la transformation du fibrinogène en fibrine, si le sang contient une quantité suffisante de fibrinferment. La formation d'une combinaison riche en chaux, soutenue par Arthus, Pekelharing, Liliensfeld, a été reconnue controuvée à la suite des analyses de Schmidt et surtout d'Hammarsten. En précipitant par le sulfate de magnésie les globulines d'un plasma oxalaté, et en faisant digérer le précipité avec du chlorure de calcium, Pekelharing a montré que, en éliminant ensuite l'excès de sel calcique par dialyse, on obtient une substance possédant un pouvoir ferment très énergique vis-à-vis de la fibrine. Cette substance présente ceci de particulier que, redissoute dans l'eau légèrement salée, elle ne fournit aucun précipité avec l'oxalate d'ammoniaque. Elle contient néanmoins du calcium; car, après calcination, les cendres reprises par un acide fournissent avec les oxalates un précipité abondant. Le fibrinferment semble donc être pour Pekelharing une combinaison calcique organique, dans laquelle les propriétés de calcium sont masquées. En tout cas, il résulte des recherches de Pekelharing, corroborées par

celles d'Hammarsten, qu'il existe dans le sang une substance qui n'est pas le fibriniférent, mais qui le devient sous l'influence des sels de chaux. S'agit-il là d'un coenzyme ou de la transformation d'un proenzyme? Il y a là plutôt une querelle de mots qu'une querelle de choses, ainsi que nous le verrons plus loin à propos de la genèse des ferments et spécialement de l'activation du suc pancréatique inactif. Néanmoins, nous devons indiquer, dès maintenant, que l'adsorption élective des ions Ca est de nature à rendre compte, mieux encore qu'une combinaison, des phénomènes observés par Arthus et Pagès, Pekelharing, Hammarsten.

Présure. — Le mécanisme de la coagulation de la caséine sous l'influence de la présure a donné lieu aux mêmes discussions que le mécanisme de la coagulation du sang.

Hammarsten avait établi que, seules, se montrent sensibles à l'action de la présure, les solutions de caséine contenant un sel de calcium. Soxhlet et Söldner démontrèrent peu après que les sels de chaux solubles sont seuls efficaces et que le phosphate de chaux tribasique, insoluble, n'exerce aucune action. Enfin Arthus et Pagès établirent expérimentalement que le lait, décalcifié par l'oxalate d'ammoniaque ou le fluorure de potassium, ne coagule plus sous l'action de la présure. Arthus concluait même que la paracaseïne coagulée est constituée par une combinaison calcique insoluble.

Les expériences d'Arthus et Pagès ont été reprises par E. Duclaux, Lorcher, Briot. Le fait, sinon de la nécessité mais au moins de l'influence extrêmement favorisante des sels solubles de chaux, a été mis hors de doute. Les théories émises pour l'explication de ce fait ont pu différer et se sont du reste ressenties du point de vue exclusivement chimique auquel se sont placés la plupart des auteurs. Nous pensons que la coagulation par la présure, de même que la coagulation pectique ou sanguine, s'explique sans difficulté par l'influence cofermentative des ions Ca adsorbés.

Succédanés du calcium. — Toutefois, de même que pour les oxydases, la propriété spécifique du calcium ne semble pas complètement exclusive. Les recherches de Javillier, de Sellier et surtout de Gerber sur des présures de différentes provenances végétales ou animales ont établi que l'on peut diviser ces présures en classes différentes suivant leur sensibilité aux acides ou aux bases. Les présures acidophiles, auxquelles appartiennent les présures des animaux supérieurs, sont en général en même temps très calciphiles; les présures basiphiles, au contraire, sont plus sensibles aux anions et principalement à SO_4 ou au chlorure de sodium (Gerber et M^{lle} Ledebt).

D'autre part, les autres métaux alcalino-terreux sont susceptibles d'être substitués au calcium, mais possèdent toutefois une efficacité beaucoup moindre.

550. *Le calcium et les autres diastases.* — En dehors de son action favorable sur la coagulation, le calcium semble jouer un rôle important dans d'autres phénomènes diastasiques. Delezenne a mis en évidence le phénomène très particulier de l'activation du suc pancréatique sous l'influence des ions Ca. Nous aurons à revenir sur cette intéressante question à propos des proenzymes et nous étudierons jusqu'à quel point cette propriété peut être reliée aux phénomènes de coagulation.

Certains ferments hydrolytiques semblent également être puissamment activés par la présence du calcium. Gaube, traitant soit par l'oxalate d'ammoniaque, soit par le fluorure de potassium, une solution de myrosine, diastase de la moutarde qui dédouble la sinigrine ou myronate de potasse, a vu que le mélange de sinigrine et de myrsine décalcifiée ne présente aucune modification, mais que l'adjonction d'une faible quantité de chlorure de calcium ou de sulfate de chaux suffit pour qu'au bout de peu d'instant, on puisse percevoir l'odeur caractéristique de l'essence de moutarde.

De même Pottevin et Kanitz ont montré combien l'adjonction d'un sel de chaux ou de magnésie augmente l'action saponifiante du suc pancréatique sur les graisses. Abderhalden a signalé également l'action favorisante de l'ion Ca sur l'érepsine.

Comme on le voit, le calcium peut être considéré comme un coferment très actif. D'après Lœw, il possède même à lui seul un pouvoir catalyseur considérable et est susceptible de provoquer la polymérisation de la formaldéhyde. Cette notion jette un jour nouveau sur le rôle important du calcium dans les organismes vivants.

551. *Inactivation par dialyse.* — La nécessité de la présence de certains éléments minéraux pour la manifestation des actions diastasiques a été démontrée également par des procédés un peu moins directs qu'en ce qui concerne l'action des sels manganéux ou calciques, néanmoins ces expériences corroborent utilement cette notion d'une importance si capitale.

En effet, au lieu de séparer les éléments actifs par la précipitation, on peut chercher à opérer par dialyse. La nature colloïdale de la diastase constitue alors un obstacle à sa diffusion, alors que les électrolytes traversent rapidement la membrane perméable. Cette

méthode a donné d'excellents résultats entre les mains de Bierry, de Giaja, de Victor Henri, de M^{lle} Gruzewska, de Frouin.

Ces auteurs, en dialysant du suc pancréatique sur une membrane de collodion, ont constaté la disparition complète de tout pouvoir fermentatif du suc sur l'amidon, le glycogène et le maltose. L'amylase et la maltase pancréatique sont donc complètement inactivées par la privation de leurs sels.

Cette dissociation a permis à Bierry et Giaja de rechercher électivement quel est l'élément salin dont la privation amène la perte du pouvoir diastasique. En effet, l'adjonction de sulfates, de carbonates, de bicarbonates, d'acétates, d'oxalates, de phosphates, est impuissante à restituer la fonction fermentative. Les iodures manifestent une action légère (cst. Neilson et Terry). Les bromures alcalins sont plus efficaces. Mais les chlorures alcalins, alcalino-terreux, manganésiens se montrent également aptes à rendre au suc inactivé son pouvoir diastasique. Il semble donc que l'élément actif soit l'ion Cl, pouvant être remplacé plus ou moins complètement par un autre ion halogène.

D'autres expériences furent entreprises par Bierry, seul ou en collaboration avec Giaja, pour étendre à d'autres ferments hydrolytiques les conclusions du travail précédent. Ils n'arrivèrent pas à des résultats aussi nets. La dialyse n'exerça aucune action affaiblissante sur l'amylase végétale, l'émulsine animale et la lactase intestinale. En revanche la sucrase intestinale peut être complètement inactivée par la dialyse et récupérer son pouvoir par l'adjonction de chlorures; la tréhalase et la maltase de même origine sont simplement affaiblies par l'exode des sels et l'adjonction ultérieure de chlorures leur rend leur puissance primitive.

Plus récemment Lisbonne et Vulquin ont vu que, par la dialyse électrique, c'est-à-dire s'effectuant sous l'action d'une différence de potentiel (110 volts) entre les deux extrémités d'un tube en V contenant de la macération de malt et fermé à ses deux extrémités par une membrane de collodion, on peut inactiver l'amylase du malt; celle-ci reprend son pouvoir par l'adjonction d'un électrolyte et surtout d'un chlorure. Les recherches des auteurs français ont été corroborées par celles de Starkenstein, qui a inactivé par dialyse l'amylase hépatique et lui a rendu son pouvoir par l'addition de chlorure.

Ces expériences doivent être également rapprochées de celles d'Osborne, de Bierry et Schaffer, de Wohlgemuth, de Lockemann, de Thies et Wichem, de Lisbonne, de Bang sur l'action des sels alcalins dans la digestion des substances hydrocarbonées. Cole était

arrivé à un résultat un peu différent et avait conclu à une action favorisante des cations et nuisible des anions.

Visser a reconnu que cette action favorisante des chlorures s'étendait aux protéases végétales.

Frouin et Compton ont réussi à inactiver complètement la trypsine pancréatique par dialyse dans l'eau distillée et à la réactiver par l'adjonction de sels alcalins ou de sels alcalino-terreux.

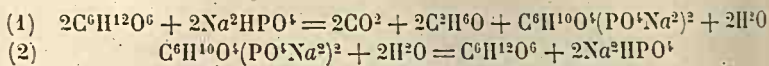
La dialyse a permis également à Magnus de séparer la lipase du foie en deux principes, inactifs isolément, mais dont le mélange possède un pouvoir lipolytique considérable. L'élément dialysable résiste à l'ébullition, est soluble dans l'alcool, mais non dans l'éther. Sa nature chimique n'a pas été déterminée. Mais il semble qu'il faille rapprocher cette expérience des résultats obtenus par Pavlov et Bruno, Rachford, Lowenhardt, Furtz et Schutz et surtout Terroine sur l'activation de la lipase par les sels biliaires, même d'origine synthétique (Magnus). L'adjonction des sels biliaires, à l'exclusion de la lécithine (Kuttner, Terroine et M^{lle} Kalaboukoff), a pour effet d'accélérer la saponification des graisses et de la rendre plus complète. Quant à l'affaiblissement de la lipase qui se manifeste à la longue en présence des sels biliaires, il est dû, d'après Terroine, à la précipitation de la diastase sous l'action combinée des sels biliaires et des acides acétique, butyrique, etc., mis en liberté sous l'action de la lipase.

552. *La zymase et son coferment. Rôle de l'ion PO⁴*. — De très intéressantes observations sur un coferment de la zymase sont dues, d'une part à Harden et Young, d'autre part à Buchner et Antoni.

Harden et Young ont établi que, par filtration ou dialyse, on peut séparer le suc de levure en deux parties également inactives et que, d'autre part, l'addition de suc de levure bouilli a pour résultat d'augmenter considérablement le pouvoir fermentatif d'une zymase active. Ils ont donc conclu à l'existence d'un coferment, susceptible de diffuser facilement et de supporter la température de l'ébullition.

Buchner et Antoni, tout en confirmant les résultats d'Harden et Young, attribuent ce pouvoir favorisant à la présence d'une combinaison organique de l'acide phosphorique et discutent si une telle action peut être considérée comme étant celle d'un coferment. A la suite du travail de Buchner et Antoni, Harden et Young ont repris leurs recherches et conclu à une complexité encore plus grande du processus fermentatif. En dehors du colloïde qui ne traverse pas le filtre de gélatine, ils ont reconnu, en effet, que l'action diastasique nécessite non seulement la présence de phosphates, mais aussi celle d'un autre coenzyme dont la nature reste encore inconnue. D'après

ces auteurs, le phosphate de soude agit en formant avec le sucre une combinaison intermédiaire, partiellement réversible suivant les formules suivantes :



Les phosphates, de même que le calcium, semblent du reste exercer sur certaines diastases une influence favorisante considérable. Effront a indiqué la grande accélération qui résulte de l'addition de phosphates monobasiques d'ammoniaque ou de chaux à un mélange d'amidon et d'amylase. Roger a vu l'action de la ptyaline augmentée par la présence de phosphates. Il est vrai que, dans ces cas-là, la présence des phosphates n'est pas absolument nécessaire suivant les recherches de Lisbonne, mais simplement favorisante.

Il en est de même de l'action des phosphates monobasiques sur certaines présures, signalée par Gerber, et celle des phosphates bibasiques dans les oxydations par la laccase ou le ferrocyanure de fer colloïdal (Wolff).

553. *Cofermets et sensibilisatrices*. — On voit par ces exemples que la notion de coenzymes ne saurait être bien nettement limitée; car on observe toutes les transitions entre la nécessité absolue de la présence d'un corps inorganique défini et son action simplement favorisante. Bien que le cadre de cet ouvrage ne nous permette pas d'examiner longuement les problèmes relatifs à l'immunité et que nous nous réservions d'y revenir ailleurs avec tous les détails que cette question comporte, il est impossible de ne pas signaler ici l'analogie frappante, pour ne pas dire l'identité physiologique, qui existe entre les coenzymes et les substances auxquelles on a donné le nom de sensibilisatrices, d'ambocepteurs, etc. On sait que, dans la défense de l'organisme contre les microbes, le rôle actif, au point de vue biochimique, est formé par un couple de substances qui, suivant les auteurs, ont reçu des noms divers.

La première, très analogue aux diastases, connue sous le nom de cytase, alexine, complément, etc., est facilement détruite par la chaleur et ne semble pas spécifiquement adaptée à tel ou tel microorganisme.

La seconde, désignée sous le nom d'ambocepteur, de sensibilisatrice, et dont on peut rapprocher les opsonines, est fort peu thermolabile et sa formation est en rapport immédiat avec l'introduction préalable, dans un but de vaccination, de la substance, vivante ou morte, d'un microorganisme déterminé.

Le processus diastasique de défense résulte de l'action combinée des deux substances. La sensibilisatrice seule est impuissante à détruire et même à paralyser le microbe pathogène. L'alexine, sans le secours de la sensibilisatrice, est également inefficace; car elle reste étrangère au microorganisme et ne peut se fixer à sa substance, comme l'eau reste en dehors d'une réaction se passant dans un milieu tel que l'huile, qu'elle est incapable de mouiller sans l'intermédiaire d'un alcali.

Le mécanisme interne de l'immunité est donc dû à l'existence d'un ferment et d'un coferment et l'analogie ne saurait être plus complète.

Du reste, si des microorganismes nous passons aux colloïdes, nous avons vu, dans l'action des agglutinines et des précipitines, une transition naturelle entre la digestion défensive, facteur de l'immunité, et la digestion ordinaire (§ 469 et 470).

554. *Les kinases.* — L'existence des kinases et leur rôle dans la digestion tryptique complète le parallélisme étroit qui existe entre les deux processus. On sait que les recherches de Chepownikoff, élève de Pavloff, puis de Delezenne ont montré que le suc pancréatique, tel que l'on peut le recueillir dans le canal de Wirsung, par exemple après l'injection de secrétine, se montre absolument inactif sur l'albumine, la caséine, etc. Si l'on ajoute une quantité minime de suc intestinal, immédiatement l'action diastasique apparaît. Comme Mesnil et moi-même l'avons indiqué, dès 1901, l'analogie avec la sensibilisatrice et l'alexine est frappante. Néanmoins cette interprétation n'est pas la seule qui ait été donnée du phénomène. Chepownikoff et Delezenne semblèrent pencher plutôt en faveur d'une activation par la transformation fermentative d'une protrypsine en trypsine active. La kinase se comporterait comme un ferment de ferment.

Néanmoins les expériences ultérieures de Larguier des Bancelles, Bierry et Henri, qui montrèrent l'action kinasique du suc intestinal bouilli, semblent être en désaccord avec cette hypothèse. Il en est de même, comme nous le verrons bientôt (chap. xxxix), de l'analyse des phénomènes d'arrêt exercés sur le suc pancréatique actif par les anti-kinases.

Nous pensons donc que la kinase intestinale ou leucocytaire doit être considérée comme un véritable coferment électif.

555. *Action des sels neutres.* — Tels sont les principaux faits que l'on peut grouper pour l'étude encore mal délimitée des coferments. Le rôle joué par certains ions inorganiques devait diriger

les recherches vers l'étude systématique de l'action des sels neutres sur les fermentations diastases.

Néanmoins, en dehors des résultats rapportés plus haut, les recherches, ayant pour objet l'action des sels neutres sur les diastases hydrolysant les hydrates de carbone, n'ont pas donné lieu à des conclusions bien intéressantes.

Seules, les études récentes de Gerber sur l'amylase du malt et l'action des sels neutres sur la marche de la saccharification donnent l'impression de recherches systématiques.

Les travaux de Dubourg sur la maltase, de Kjeldahl, d'Ebstein et Schultze, de Lintner, d'Esfront sur l'amylase, ont néanmoins mis en relief l'existence d'un optimum de concentration pour les sels actifs, dont beaucoup sont favorisants à faible dose et paralysants à dose plus forte.

D'autre part, l'action des sels sur la pepsine a été l'objet d'un grand nombre de travaux, parmi lesquels nous citerons ceux de Grutzner, d'A. Schmidt, de Wohlberg, de Petit, de Wroblewski, de Klug, de Mann, de Pfeiderer, de Pons, de Fugitani, et surtout de Schütz et Levites; ces auteurs ont reconnu que les sels neutres exercent presque tous une action retardatrice proportionnelle à leur concentration et que les anions se montrent plus actifs que les cations.

556. *La trypsine et les sels neutres.* — Au contraire, les résultats obtenus avec la trypsine sont très suggestifs, car ils montrent avec évidence la grande influence exercée sur l'action de cette diastase par les ions inorganiques ou organiques présents dans le liquide.

Quelques essais avaient été faits par Chittendem et Cummine, Biffi, L. Wohlberg, E. Duclaux, Wroblewski. A leur suite, Richard Weisz, dans un travail plus récent, conclut à l'action nuisible de la plupart des sels neutres, les sels à réaction alcaline ayant au contraire une influence favorisante.

Mais la technique suivie ne présentait pas une sensibilité suffisante. Ainsi que je l'ai montré, dès 1901, le meilleur réactif pour le dosage de l'activité tryptique est certainement le lait. L'action du suc pancréatique kinasé ou de la pancréatine sur le lait se manifeste par deux réactions, également faciles à suivre objectivement. C'est d'abord une coagulation en fins grumeaux, pouvant aller jusqu'à la prise en masse : puis le caillot se morcelle : le liquide s'éclaircit : la graisse monte à la surface, formant un disque opaque surmontant un liquide louche et jaunâtre.

J'avais attribué à une même diastase ce double effet protéolytique et présurant. C'est à la même conclusion qu'ont abouti les recherches

ultérieures de Pekelharig, de Pawloff et Paratschuk, de Sanjalow, de Gewin, de Vernon, de Sawitsch, de Delezenne, de Wohlgemuth, de Briot, de Van Dam et plus récemment de Sellier, bien que l'hypothèse de la dualité des deux enzymes ait été soutenue par Hammarsten et Glässner.

De toute manière, cette double réaction est extrêmement utile pour l'étude de l'action des différents ions sur la protéolyse pancréatique.

J'avais à ce propos institué un certain nombre d'expériences en 1900 et j'avais obtenu des résultats intéressants restés inédits. J'engageai donc un de mes élèves, A. Cordier, à reprendre ces recherches dans mon laboratoire. Cordier expérimenta un grand nombre d'ions métalliques, l'ion négatif étant représenté par l'acide acétique ou un autre acide reconnu inactif. Inversement, après avoir constaté que l'ion Na est à peu près sans action sur la coagulation et la digestion, Cordier compara l'action des divers anions en utilisant leur combinaison sodique.

Un grand nombre de sels ont activé la coagulation du lait à la dose d'une goutte de solution à 1/10 dans 3 centimètres cubes de lait. On peut les ranger à ce point de vue de la manière suivante :

1° Très grande accélération de la coagulation : glucinium, calcium ;

2° Accélération moyenne : cerium, didyme, cadmium, manganèse, fer, zirconium, étain, strontium, platine, palladium, rubidium, erbium, lanthane, baryum, zinc, magnésium ;

3° Accélération légère : plomb, cuivre, cobalt, mercure.

4° Aucune action : potassium, sodium, ammonium, lithium, caesium, nickel, chrome, thallium, uranium.

5° En présence de sels d'argent, on n'a noté aucune coagulation.

Si l'on se place au point de vue de la redissolution du caillot :

1° Quelques-uns n'ont manifesté aucune action empêchante et la digestion s'est faite dans les délais normaux. Ce sont les suivants : sodium, potassium, ammonium, lithium, cérium, magnésium, uranium ;

2° D'autres ont produit un léger retard : calcium, strontium, thallium, cobalt, baryum, plomb, nickel ;

3° Les sels suivants ont retardé considérablement la redissolution du caillot : zirconium, cérium, didyme, erbium, lanthane, rubidium, glucinium, zinc, cadmium, manganèse, fer, chrome, argent ;

4° Enfin, en présence de l'étain, du cuivre, du mercure, du palladium, la digestion a été indéfiniment retardée.

Dans toutes ces expériences, un tube témoin contenait simplement du lait additionné de quelques gouttes de la solution saline. Sauf

pour le glucinium, qui a produit une légère coagulation, aucune modification n'a été observée dans ces tubes.

Les expériences similaires portant sur les anions ont montré que leur influence n'est pas moindre que celle des cations :

1° La coagulation a été avancée par les sels de soude suivants : pyrosulfate, lactate, valérienate, persulfate, hypophosphate, phosphite, fluosilicate, molybdate, formiate;

2° Le temps nécessaire à la coagulation n'a pas été modifié par les sels suivants : chlorure, chlorate, fluorure, iodure, iodate, bromure, bromate, sulfate, méthylsulfate, hyposulfite, bisulfite, métabisulfite, pyrophosphate, arseniate, azotate, cyanure, ferrocyanure, ferricyanure, sulfocyanure, zincate, tartrate, salicylate, benzoate, succinate, sulfoviniate, sulfophénate, camphorate;

3° Les sels suivants ont plus ou moins retardé la coagulation : cacodylate, cinnamate, hyposulfate, perchlorate, hypochlorite, phosphate;

4° Enfin la phase de coagulation n'est pas apparue avec les sels énumérés ci-après : sulfite, phosphotungstate, arsénite, méthylarséniate, manganate, permanganate, chromate, carbonate, borate, séléniate, sélénite, silicate, tungstate, acétotungstate, citrate, phénate, tannate, lactophosphate, glycérophosphate, oxalate, picrate, vanadate, sulforicinate.

Quant à la protéolyse : 1° Elle a été accélérée par les cyanure, ferrocyanure, zincate, silicate, arsenite, manganate, carbonate, sulfate, sulfite, phosphate, pyrophosphate, vanadate, sélénite;

2° Elle a été retardée par les : tannate, perchlorate, hypochlorite, picrate, molybdate, formiate, valérienate, salicylate, benzoate, sulfoviniate, lactophosphate, cinnamate;

3° En présence des : persulfate, pyrosulfate, fluosilicate, lactate, la redissolution du caillot n'a jamais été complète;

4° Quant aux autres sels expérimentés, ils n'ont eu aucune influence sur la durée de la digestion qui s'est accomplie dans le même délai que celle du tube témoin.

Baucoup des résultats intéressants obtenus par Cordier mériteraient d'être repris en détail, de manière à suivre le mécanisme intime de l'action des sels. Certains agissent en modifiant la réaction par suite de l'hydrolyse. D'autres peuvent précipiter soit la chaux, soit les chlorures, soit les matières albuminoïdes elles-mêmes. Mais, dans la plupart des cas, il semble bien y avoir une action synergique de l'ion inorganique avec le ferment et il est intéressant de voir que la plupart des corps qui accélèrent la coagulation exercent un effet inverse dans la protéolyse.

Une autre étude systématique de l'action des sels sur la présure a été faite par Gerber, qui a obtenu des résultats très voisins de ceux de Cordier. Les différences que l'on peut relever sont facilement explicables par le fait qu'au lieu de se servir de la présure pancréatique, Gerber a utilisé, dans ses expériences, la présure qu'il avait découverte dans les champignons basidiomycètes.

557. *Rôle des substances organiques.* — Parmi les produits organiques étudiés par les différents auteurs, la plupart sont indifférents ou exercent une action empêchante. Certains alcaloïdes néanmoins semblent accélérer la digestion des albuminoïdes.

Wroblewski a observé une action favorisante de la caféine et de la théobromine sur la pepsine. La quinine, sans action sur cette diastase, accélère la digestion tryptique, comme l'a montré L. Wohlberg. Cordier a vu que ce pouvoir favorisant s'exerce aussi bien sur l'action présurante que sur l'action protéolytique.

Le même auteur a signalé l'influence empêchante de la saccharine sur la pancréatine, alors qu'au contraire, Roger et Garnier avaient montré l'influence activante de ce corps sur la digestion peptique.

558. *Rôle des antiseptiques.* — À côté de ces substances, dont l'influence se fait sentir, tantôt dans le sens de l'accélération, tantôt dans le sens du retard, il existe une catégorie de corps dont l'action a été spécialement étudiée en raison de leur intérêt physiologique : nous voulons parler des antiseptiques.

On sait que les recherches sur les ferments solubles sont fréquemment troublées par l'intervention de réactions parasites, dues au développement des microorganismes.

Les méthodes habituellement employées pour obtenir des liquides stériles (chaleur, filtration sur bougie de porcelaine) se heurtent à des difficultés techniques, liées à la labilité ou à la nature colloïdale des diastases. On a donc cherché à introduire, dans les milieux réagissants, des substances susceptibles de s'opposer au développement des microbes, tout en n'exerçant aucune influence sur le processus diastasique. Les applications possibles de ces recherches à la thérapeutique sont encore de nature à en accroître l'intérêt. Aussi ne faut-il pas s'étonner du grand nombre de travaux entrepris sur cette question. Nous ne citerons ici que les principaux. Parmi les antiseptiques, les uns appartiennent à la chimie minérale, les autres à la chimie organique.

Antiseptiques inorganiques. — À la suite des recherches d'Arthus et Huber sur les fluorures alcalins, on avait espéré trouver,

dans ces corps, la substance cherchée, mortelle pour les microorganismes, indifférente aux diastases hydrolytiques. Il faut, en effet, noter que, comme nous l'avons vu plus haut, les fluorures s'opposent à l'action des diastases coagulantes calciphiles. Les recherches ultérieures de Lœwenhart, de Kastle et Lœwenhart sur la lipase, d'Åbderhalden, de Cæmmerer et Pinkussohn sur l'érepsine ont montré que les conclusions d'Arthus et Huber ne sont pas susceptibles de généralisation.

Dans certains cas néanmoins, les fluorures peuvent remplir un rôle utile. Ainsi, d'après Buchner, la zymase est renforcée par l'addition de fluorure d'ammonium; ce fait doit être rapproché de l'exaltation du pouvoir fermentatif, signalé par Effront, Hansen, chez les levures cultivées en présence d'un fluorure. D'après Van de Velde et Pope, le fluorure de sodium, qui gêne considérablement l'action de la lipase, est sans influence sur les digestions peptiques ou tryptiques.

Le sublimé corrosif $HgCl_2$, dont on connaît le pouvoir antimicrobien, est également un poison violent des diastases. Euler a montré son influence nuisible sur l'uréase, les amylases végétale et animale, la trypsine, l'érepsine, la catalase.

L'action des borates a été tout spécialement étudiée par Agulhon. Cet auteur n'a pu mettre en évidence qu'une action légèrement favorisante sur les diastases coagulantes et très faiblement empêchante sur les autres.

L'arsenic gêne l'action de l'amylase (Kjeldahl), de la pepsine (Ascher). D'après Buchner, les sels arsénieux s'opposent à la fermentation par la zymase; mais l'albumine et le sucre se comportent comme des substances protectrices vis-à-vis de ce poison.

L'ozone gêne l'action de la lipase (Kastle), de la zymase (Buchner et Hoffmann).

Les sels de fer sont très nuisibles à l'action de la pepsine (Ascher); le permanganate de potasse influence défavorablement la lipase (Kastle et Lœwenhart). Il en est de même du chlorure de calcium sur la sucrase (E. Duclaux).

Seule, d'après Vandewelde, l'eau oxygénée favorise l'action de la plupart des diastases.

La catalase est spécialement sensible aux poisons (Faitelowitz). De très faibles quantités d'acide cyanhydrique ou de cyanure suffisent à supprimer son action. Les fluorures, l'hydrogène sulfuré (Fermi et Pernossi), les nitrates, les chlorates, les iodures (Senter, Santesson), se montrent également toxiques.

Antiseptiques organiques. — Parmi les substances organiques, les plus étudiées ont été le chloroforme et l'alcool.

On trouvera dans le mémoire de Kaufmann la bibliographie des travaux concernant l'action du chloroformé sur les ferments solubles. Cette substance retarde l'action de l'amylase végétale ou animale, de la pepsine, de la présure, de l'uréase. Elle est sans action sur la trypsine, l'érepsine, la maltase, la sucrase, la zymase.

L'alcool à faibles doses active certaines diastases comme la lipase (Gizelt) mais exerce sur d'autres, telles que la présure (Reichel et Spiro), la trypsine, une action empêchante.

La précipitation partiellement réversible de la diastase par l'alcool est la cause probable de cette action nocive (Schöndorf et Victorow).

Le formol, pour une raison probablement analogue, exerce une action retardatrice sur de nombreuses diastases (Kastle et Lævenhart, Euler).

Le phénol, le thymol (Schlesinger, Pugliese, Freudenreich, Kaufmann), l'acide salicylique sont aussi légèrement nuisibles. Ce dernier corps, d'après Burian, accélère pourtant l'action de la xanthinoxydase.

De tous les corps, c'est le toluène qui, d'après Fischer, maintient le mieux la stérilité microbienne du liquide, sans altérer dans un sens ou dans l'autre l'action de la diastase. Certaines essences possèdent la même propriété à des doses encore moindres. En plaçant, par exemple, quelques gouttes d'essence de moutarde dans le tampon de coton d'un tube contenant du suc pancréatique inactif de sécrétine, nous avons pu conserver plusieurs mois ce suc stérile sans modifier en rien ses propriétés biologiques. Néanmoins l'action de l'essence de moutarde sur les sels cuivriques est un inconvénient, si l'on doit doser des sucres dans le liquide étudié. Dans ce cas, il faut donner la préférence au toluène.

Ce dernier doit être au contraire rejeté, si l'on veut étudier l'action de certains ferments sur le lait selon la technique que nous avons donnée pour l'étude de la trypsine ou de l'antitrypsine. On doit dans ce cas avoir recours à l'essence de moutarde, qui donne d'excellents résultats.

559. *Action antienzymatique du sérum.* — A côté de l'effet nuisible exercé sur les fermentations diastasiques par des corps chimiquement bien définis, nous devons étudier sommairement ici l'action élective que peuvent acquérir, vis-à-vis de la plupart des enzymes, certains liquides biologiques, parmi lesquels le sérum sanguin occupe incontestablement la première place.

Sans pouvoir les définir, comme nous le verrons, autrement que par leurs propriétés physiologiques, on a donné le nom de antienzymes

à ces substances et leur étude a pris pendant ces dernières années un grand développement.

Bien que les antienzymes des diastases agissant sur les matières protéiques aient principalement attiré l'attention, quelques expérimentateurs, néanmoins, ont étudié l'action empêchante des sérums sur certains ferments hydrolysants des substances hydrocarbonées.

C'est ainsi qu'une anti-amylase agissant sur la ptyaline a été décrite par Schütze, Beitzke et Neuberg, Bertarelli. Des essais en vue d'obtenir un anti-enzyme de la diastase du malt n'ont donné à Kussmaul que des résultats incertains et à Ascolique des résultats négatifs.

Saiki a obtenu une anti-inuline.

Un des premiers antienzymes connus a été l'antiémulsine, étudiée par Hildebrandt. Les recherches de cet auteur ont été corroborées par celles de Beitzke et Neuberg; celles-ci présentent une importance particulière en raison des déductions théoriques tirées par ces auteurs de leurs expériences: nous y reviendrons à propos de la réversibilité.

Schütze a également décrit une anti-diastase, obtenue à l'aide d'injections de la lactase du képhir. Le même auteur a signalé également, en collaboration avec Bergell, la possibilité d'obtenir un sérum agissant légèrement sur l'invertine.

Gessard a étudié, avec sa clairvoyance habituelle, la préparation d'un sérum empêchant l'action de la laccase et de la tyrosinase et a insisté sur les propriétés spécifiques de ces antienzymes.

Une anticatalase a été recherchée par Batelli et Stern, mais son existence a été contestée par de Waell et Vandevelde.

Signalons encore l'anti-urée de Moll, les antilipases spécifiques de Bertarelli et passons à l'étude beaucoup plus touffue des anti-enzymes des diastases protéolytiques.

360. Antiferments des diastases coagulantes. — Antiprésure.

— Les anti-diastases des ferments coagulants ont été les premières étudiées. Hammarsten signala l'impossibilité de coaguler, par la présure, du lait additionné de sérum de cheval. Röden vérifia le fait et l'étudia soigneusement. Le travail de Röden est en effet la première recherche systématique sur les antienzymes.

Dix ans plus tard, Camus et Gley signalaient à nouveau l'action antiprésurante du sérum. Puis parurent les travaux, parallèlement conduits, de Morgenroth et de Briot, auxquels vinrent s'adjoindre bientôt les recherches de Fuld et Spiro.

Sellier compléta ces notions en ce qui concerne l'antiprésure des animaux inférieurs.

Antithrombase. — Presque en même temps paraissait le travail de Bordet et Gengou sur l'antifibrinolyse. Ces auteurs démontraient qu'en injectant du sang normal de lapin à un cobaye, le sérum de cobaye acquiert la propriété de s'opposer à la coagulation du sang de lapin et, par une analyse minutieuse de ce phénomène, établissaient qu'il doit être attribué à la neutralisation de la thrombase normale du lapin.

561. *Antiferments des diastases protéolytiques.* — Papaine. — Parmi les diastases protéolytiques, la papaine s'est signalée par son indifférence complète vis-à-vis du sérum des animaux neufs ou préparés. Les recherches que j'avais faites à ce sujet dès 1901, ont été depuis confirmées par tous les biologistes qui se sont occupés de la question, entre autres Bergell et Schutze, Stenitzer, Pozerski. Ce dernier auteur a consacré à ces essais un chapitre important de sa thèse.

Pepsine. — L'action du sérum sanguin sur la pepsine a été signalée presque en même temps par Hahn et par Camus et Gley. Mais, malgré les nombreux travaux qui ont eu pour objet cette étude, il a été jusqu'ici impossible d'établir qu'il s'agit bien là d'un effet antidiastatique. La nécessité d'un milieu acide pour l'action de la pepsine fait jouer évidemment un rôle à l'alcalinité du sérum. D'après Camus et Gley, ce rôle est prépondérant. Les recherches de Sachs, de Briot, de Jochmann et Kantarowicz, de Cantacuzène et Jonescu-Michaïesti ont conduit ces auteurs aux mêmes conclusions. Slovtsof n'a pas observé d'augmentation du pouvoir antidigestif dans le sérum du sang d'animaux vaccinés contre la pepsine. Eisner, non plus qu'Oguro, n'a pas constaté d'action antipeptique dans les sérums doués d'un fort pouvoir antitryptique.

Néanmoins, Jacoby a voulu identifier l'antipepsine et l'antiprésure du sérum en se basant sur l'identité encore contestée de ces deux ferments.

Trypsine. — Mais l'antienzyme de beaucoup le mieux étudié, en raison de l'importance clinique que l'on a voulu lui donner pendant ces derniers temps, est l'antitrypsine, signalée pour la première fois dans un mémoire qui passa presque inaperçu de Schnappaut et Nasse. Cette propriété nouvelle du sérum sanguin fut de nouveau signalée par Kahn, Camus et Gley, Pugliese et Coggi, Mesnil, Lansteiner, Charrin et Levaditi, mais je crois avoir été le premier à en faire une étude systématique complète. Depuis 1901, les travaux sur cette question se sont multipliés au point que, dans sa thèse qui constitue une excellente mise au point de la question, Stévenin a publié une bibliographie de l'antitrypsine comportant 233 numéros.

Ces nombreux travaux ont élargi la question au point que, dans une revue récente, Launoy pouvait considérer comme acquis que l'action antiprotéolytique est une propriété intégrante de tout protoplasma vivant. De fait ce pouvoir a été retrouvé par Sellier dans le sérum des poissons : par Sellier et Mesnil dans celui des mollusques : par Fermi et Pernossi, Welsch, dans les extraits d'organe : par Weinland et Klug dans les mucus gastrique et intestinal. Herzog, Dastre et Stassano, Hamill ont étudié le processus antitryptique par lequel les vers intestinaux se défendent contre les sucs digestifs. Buchner et Haehn ont décrit une antiprotéase de la levure de bière. D'après Müller et Dochez, le liquide céphalo-rachidien, seul de tous les produits organiques expérimentés, se montrerait inactif.

Ce pouvoir s'exerce indifféremment sur les trypsines de diverses origines : pancréatine, actinodiasase (Mesnil), amibodiasase (Mesnil et Mouton), trypsines microbiennes (Achalmé, Malfitano). Néanmoins c'est aller un peu loin que d'affirmer avec Launoy que cette action s'exerce sur toutes les diastases protéolytiques. Nous avons vu plus haut que la papaïne et peut-être la pepsine sont insensibles à l'action du sérum.

On a discuté sur la spécificité absolue de l'antitrypsine et certains auteurs, tels que Landsteiner, Glassner, Cathcart, avaient cru pouvoir assigner à l'antiferment une spécificité très étroite ; mais les recherches ultérieures, entre autres celles de Finzi, ne sont pas venues confirmer cette proposition.

Du reste, quand on veut entrer dans le détail du processus, le mot antitrypsine ne correspond pas exactement à la réalité ; car si l'on admet que la digestion par le suc pancréatique ou les ferments analogues est due au concours nécessaire de deux substances dont la trypsine vraie serait l'élément thermolabile, il semble que l'antienzyme porte son action au contraire sur l'autre facteur, la kinase. C'est à cette conclusion que Mesnil et moi avons été amenés et c'est elle qu'a concrétée Delezenne en proposant de substituer le mot d'antikinase à celui d'antitrypsine.

La nature des antienzymes et spécialement de l'antitrypsine n'a pu encore être déterminée d'une manière précise. Un grand nombre d'auteurs ont voulu voir, dans cette action, une manifestation diastatique et se sont basés pour cela sur la thermolabilité des antiferments. J'avais néanmoins signalé que cette thermolabilité peut n'être qu'apparente ; l'antienzyme semble simplement fixé sur le précipité qui se produit dans le sérum à partir de 55°. Récemment Döblin a insisté de nouveau sur la thermolabilité de l'antitrypsine.

Divers auteurs veulent voir dans le pouvoir antitrypsique une

propriété particulière des albumines du sang; mais, tandis que Fuld et Spiro, Glässner la localisent dans les globulines, pour Landsteiner, Cathcart, Opie et Barker, Vernon, Hedin, Baer, c'est au contraire la séroalbumine qui exerce l'action antitryptique. D'après Oppenheimer et Aron, la globuline et l'albumine jouissent des mêmes propriétés antitryptiques, ce qui est d'ailleurs contraire aux résultats des expériences de Döblin. L'accord est donc loin d'être fait à ce sujet; d'autres expérimentateurs considèrent les substances lipoides du sang comme étant le support de l'action antitryptique. Telle est l'opinion de Weinland, Neumann, Pick et Pibram, Schwarz, Bauer, formellement contredite, du reste, par les recherches de Kurt Meyer, Cobliner, Kavashima, Terroine et M^{lle} Kalaboukoff, Launoy.

562. *Antiferments et antitoxines.* — Devant un pareil flottement dans le déterminisme chimique des antienzymes, il est impossible de raisonner autrement qu'en se plaçant au point de vue purement physiologique. Il est vrai qu'on trouve alors une analogie frappante entre les phénomènes antidiastases et l'action, bien étudiée, en raison de son immense portée pratique, des antitoxines sur les toxines microbiennes. Au cours de divers travaux sur l'immunité dans les maladies infectieuses et la sérothérapie, j'ai insisté, dès 1891-1895, sur le fait que le sérum sanguin n'est susceptible d'acquérir des propriétés préventives que vis-à-vis des toxines microbiennes offrant, comme la toxine diphtérique, les caractères des diastases. Les recherches d'Ehrlich sur les toxalbumines végétales, de Phisalix et de Calmette sur les sérums antivenimeux, établissent une transition naturelle entre les antitoxines microbiennes et les antidiastases. Je pense avoir assuré une continuité complète entre les deux ordres de phénomènes en mettant en lumière, en même temps que le pouvoir antitryptique du sang *in vitro*, la protection conférée par le sérum des animaux vaccinés contre les propriétés pathogènes que j'avais découvertes dans la pancréatine employée.

Il n'y a pas lieu de traiter ici avec détails cette question des toxines et des antitoxines, sur laquelle nous nous proposons de revenir ailleurs. Mais nous ne pouvons pas ne pas signaler combien ce mot de toxine est impropre au point de vue de la biologie générale. Il provient d'une notion par trop exclusivement anthropocentrique, car c'est au microbe sécréteur et non à l'homme qu'il convient de se reporter quand on veut caractériser ces corps. Or, vis-à-vis du micro-organisme, une toxine est une diastase, agissant probablement sur certaines substances plus ou moins nécessaires à la vie cellulaire. Si

cette diastase est susceptible d'être fixée par le protoplasma vivant de certaines cellules et d'exercer sur lui son action, les phénomènes pathologiques apparaissent. Mais, de même que pour l'antitrypsine, si le sang contient naturellement un corps empêchant cette fixation ou si l'apparition d'un anticorps est provoquée par des injections vaccinatrices, la diastase anormale est détruite ou éliminée sans avoir pu exercer ses ravages.

Quant au mécanisme intime de l'action des antienzymes sur les diastases, nous ne pouvons que renvoyer aux nombreux travaux dans lesquels a été étudiée l'action des antitoxines sur les toxines. En effet, Levaditi, Kurt Meyer, Rondoni ont montré que les anti-diastases présentent le phénomène de Danysz et Dunger; c'est-à-dire qu'une quantité définie de sérum neutralise une quantité de trypsine beaucoup plus grande lorsque celle-ci est ajoutée en une seule fois, que si elle est introduite dans le mélange par fractions répétées. Il ne s'agit donc pas d'une véritable combinaison chimique, mais bien plutôt de phénomènes d'absorption.

Signalons, toutefois, l'opinion suivant laquelle l'antidiastase serait douée d'un pouvoir fermentatif de sens contraire à celui de la diastase antigène; nous aurons à revenir sur cette hypothèse à propos des actions synthétiques et de la réversibilité des diastases.

BIBLIOGRAPHIE

- LAWROW. Ueber den chëmismus der peptischen und triptischen Verdaugung der Eiwëiss K6rper, *Zeit. f. physiol. Chem.*, t. 26, 1898-1899, pp. 513-523.
- ABDERHALDEN et STEINBECK. *Zeitschrift physiol. Chem.*, 1910, t. 68, pp. 293-311.
- G. BERTRAND. Sur le latex de l'arbre à laque. *C. R. A. S.*, 1894, t. 118, p. 1215, et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 11, p. 674 et 717. — Sur la laccase et le pouvoir oxydant de cette diastase. *C. R. Acad. sciences*, 1895-1896, t. 120-122, *passim*. — *Archives de Physiologie*, 1896, t. 28, p. 23. — *Bulletin de la Société chimique*, 1895-1896, *passim*. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1895-1896, *passim*. — Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. *C. R. Acad. des sciences*, 1897, t. 124, *passim*. — *Bulletin de la Société chimique*, 1897. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1897, t. 5, p. 545. — Sur le bleuissement de certains champignons du genre *Boletus*. *Ann. de l'Institut Pasteur*, 1901, t. 16, pp. 179-184. *C. R. Acad. sciences*, 1901, t. 133, p. 1233, et t. 134, p. 124. — Les ferments solubles ou diastases. *Revue scientifique*, 1909, 47^e année, 1^{er} sem., p. 609.
- LIVACHE. Du rôle du manganèse dans certaines oxydations. *C. R. Acad. sciences*, 1897, t. 124, p. 1520. — *Journ. Pharm. et Chimie*, 1897, t. 6, p. 169.
- VILLIERS. Sur les procédés d'oxydation et de chloruration. *C. R. Acad. des sciences*, 1897, t. 124, p. 1349, et *Bull. Soc. Chem.*, série 3, t. 16, p. 675.
- DONY HÉNAULT ET MLE VAN DUNREN. Contribution à l'étude méthodique des oxydases dans les tissus animaux. *Bull. Acad. roy. de Belgique. Classe des sciences*, 1907, p. 337. — *Arch. intern. de physiol.*, 15 juin 1907.
- DONY HÉNAULT. Contribution à l'étude méthodique des oxydases. *Bull. Acad. roy. de Belgique. Classe des sciences*, 1908, pp. 105-163, et 1909, pp. 342-387.
- DONY HÉNAULT ET LEROY. Action de certains sels d'acides organiques sur la catalyse oxydante des sels manganoux. *Bull. Acad. roy. de Belgique*, 1909, pp. 387-409.

- DONY HÉNAULT. Oxydases et diastases. *Revue gén. des sciences pures et appliquées*, 1909, t. 20, pp. 948-956.
- TRILLAT. Réactions catalytiques diverses fournies par les métaux. Influences favorisantes et paralysantes. *Bull. Soc. chim.*, Paris, série 5, t. 29, pp. 939 à 943. — *C. R. Acad. des sciences*, 1903, t. 137, p. 187 et 922, 1904, t. 138, p. 94 et 274.
- HOYER. *Chem. Centrbl.*, 1905, 2^e partie, p. 582.
- GIGON ET ROSENBERG. *Skand. Arch. f. Physiol.*, t. 20.
- SARTIROU. Sur une oxydase retirée du Schinus molle, la schinoydase. *Journ. pharm. et chim.*, 1900, t. 11, pp. 482-488, et 583 à 589, t. 12, pp. 104-108, 1901, t. 13, p. 461.
- SPITZER. Contribution à l'énergie oxydante des tissus. *Pfluger archiv.*, t. 60, pp. 303 à 339, t. 67, p. 615, t. 71, pp. 596 à 603.
- E. DE STOECKLIN. Sur une nouvelle peroxydase artificielle. *C. R. Acad. sciences*, 1908, t. 147, p. 1489. — Thèse de la faculté des sciences de l'université de Genève, 1907.
- WOLFF. Contribution à l'étude de divers phénomènes oxydasiques naturels et artificiels. Th. faculté des sciences de Paris, 1910. — *C. R. Acad. des sciences*, 1908, t. 146, p. 781 et 1217, t. 147, p. 745, 1909, t. 148, p. 500. — *C. R. Société de biologie*, 1909, t. 66, p. 842.
- DURHAM. *Proceed. Roy. Soc.*, t. 74.
- BOURQUELOT ET BOUGAULT. Action de l'acide cyanhydrique sur l'action oxydante du sulfate de cuivre. *C. R. Soc. biol.*, 1897, t. 49, p. 498.
- GASCARD. Ferments solubles et métaux. *Revue méd. de Normandie*, 1902, pp. 147-152.
- JOB. *C. R. Acad. sciences*, t. 134, p. 1092, t. 136, p. 45. — *Ann. Chem. et de Physique*, 1900, (7), t. 20.
- FOUARD. Sur une réaction du type oxydasique présentée par les composés halogènes des terres rares. *C. R. Ac. sciences*, t. 142, p. 1163.
- DIMROTH. *Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft*, t. 35, p. 2853.
- EULER ET BOLIN. Zur Kenntniss biologischer wichtiger oxydationen. *Zeitschrift f. physiol. chem.*, 1908, t. 57, pp. 80-98. *Zeitschrift f. physiol. chem.*, 1909, t. 61, pp. 1-12 et 72-92.
- BERTRAND ET MALLÉVRE. Sur la pectase et la fermentation pectique. *C. R. Acad. sciences*, 1894, t. 119 et 1895, t. 120, p. 110.
- E. DUCLAUX. *Traité de microbiologie*, t. 2, Paris, 1899.
- ARTHUS ET PAGÈS. Nouvelle théorie chimique de la coagulation du sang. *Arch. de Physiologie*, 1890, t. 2, p. 739.
- ARTHUS. Recherches sur la coagulation du sang. Th. doctorat ès sciences, Paris, 1890. — La coagulation du sang et les sels de chaux. *Arch. de Physiologie*, 1896, p. 47.
- A. SCHMIDT. Ueber den flüssigen zustand des Blutes un organismus. *Centralblatt f. Physiologie*, 1892, t. 4, p. 257. — *Zur Blutlehre*, 1892. — *Weitere Beiträge zur Blutlehre*, 1895.
- HAMMARSTEN. Ueber die Bedeutung der löslichen kalksalze für die Faserstoff gerennung. *Zeitsch. f. phys. chem.*, t. 22, p. 333.
- PEKELHARING. Ueber die Bedeutung der kalksalze für die Gerinnung des Blutes, 1891.
- LILIENFELD. Ueber die flüssigen Zustand des Blutes und die Blutgerinnung. *Arch. f. Physiol.*, 1892, p. 550 et 1893, p. 560.
- HAMMARSTEN. Zur kenntniss des Kaseins und der Wirkung des Labferments. *Zeitschf. f. physiol. Chem.*, 1883, t. 8.
- SOXHLET. *Munch. med. Wochenschrift*, 1893, t. 40.
- SOLDNER. *Die Salze der Milch und ihre Beziehungen zu der Verhalten der Kaseins*. Inaug. diss. Erlangen, 1898.
- E. DUCLAUX. *Le lait*, Paris, 1890.
- ARTHUS ET PAGÈS. *Arch. de Physiologie*, 1890, t. 2, pp. 331 et 540.
- ARTHUS. *Coagulation des liquides organiques. Sang, lymphe, transudats lait*, Paris, 1895.
- LORCHER. *Pflugers Archiv.*, 1890, t. 49.
- BRIOT. Études sur la présure et l'antiprésure. Th. fac. des sciences, Paris, 1900.
- JAVILLIER. Contribution à l'étude de la présure chez les végétaux. Thèse de Pharmacie, Paris, 1903.
- SELLIER. Existence de la présure chez les Invertébrés. *C. R. Soc. biol.*, 1906, t. 68, p. 449 et 693.
- GERBER. Travaux sur les présures végétales. *C. R. Acad. sciences. Passim*, 1907-1908-1909-1910-1911-1912. — *C. R. Soc. biol. Passim*, 1907-1908-1909-1910-1911-1912.
- GERBER ET Mlle LEDEBT. Le chlorure de sodium sensibilisateur des ferments présurants végétaux. *C. R. Ac. sciences*, 1907, t. 145, p. 577.
- GAUBE, DU GERS. *Cours de minéralogie biologique*, t. 2, Paris, Maloine, 1899.
- POTTEVIN. *C. R. Acad. sciences*, t. 136.
- KANITZ. *Zeitsch. f. phys. chem.*, t. 46.

- ABDERHALDEN. *Zeitsch. f. phys. chem.*, t. 59.
- O. LOEW. *Ber. der deutsch. chims. Gesells.*, 1905, t. 38, p. 2531.
- BIERRY, GAJA ET VICTOR HENRI, BIERRY ET SCHEFFER. BIERRY, BIERRY ET GAJA, BIERRY, BIERRY ET FROUIN, M^{me} GRUZEWSKA ET BIERRY. Inactivation du suc pancréatique et d'autres ferments par dialyse. *C. R. Acad. sciences, passim*, 1906-1907. — *C. S. Soc. Biologie, passim*, 1906-1907.
- BIERRY. Recherches sur les diastases qui concourent à la digestion des hydrates de carbone. Th. doctorat es sciences, Paris, 1911.
- TERRONE. Action des sels biliaires sur la lipase pancréatique. *C. R. Soc. biol.*, 1910, p. 404, 439, 518, 754.
- TERRONE ET M^{lle} KALABOUKOFF. Sur l'activation des ferments par la lécithine. *C. R. Soc. Biol.*, 1907, p. 372, 617, 674.
- KUTTNER. Ueber den Einfluss der Lecithins auf die Wirkung der Verdauungsfermente. *Zeitschr. f. physiol. Chemie*, t. 50, pp. 472-497.
- HARDEN ET YOUNG. *The Alcoholic ferment of Yeast-Juice, etc.*, *Proceed. Roy. Soc.*, 1906, t. 77, B, pp. 405-420, t. 78, B, pp. 369-375, 1908, t. 80, B, pp. 299-211, 1909, t. 81, B, pp. 336-347, 1910, t. 321-330.
- BUCHNER ET ANTONI. Existiert ein coenzyme für die Zymase. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1905, t. 46, pp. 136-154.
- EFFRONT. *Les enzymes et leurs applications*. Paris, Gauthier-Villars, 1899.
- ROGER. *C. R. Soc. Biol.*, t. 65.
- CHEPOWALNIKOFF. Physiologie du suc intestinal. Th. Saint-Petersbourg, 1899.
- DELEZENNE. *C. R. Soc. biol.*, *passim*, 1901-1906.
- HAMBURGER ET HERMA. *Journ. Physiol. et Pathol. gén.*, 1902-1904. — *Pour l'histoire de l'entérokinase. Voir Bayliss.* — *Journ. of Physiol.*, 1904, t. 30, p. 80.
- MESNIL. Digestion chez les Actinies. *Ann. Int. Pasteur*, 1901, t. 15, pp. 352-397.
- ACHALME. Recherches sur les propriétés pathogènes de la trypsine et le pouvoir antitryptique du sérum des cobayes neufs et immunisés. *Ann. Inst. Pasteur*, 1901, t. 15, pp. 738-752.
- LARGUIER DES BANCELIS. *C. R. Soc. biol.*, 1901, t. 54, p. 667.
- BIERRY ET HENRI. *C. R. Soc. biol.*, 1902, t. 54, p. 667.
- DUBOURG. Amylase de l'urine. *Ann. Inst. Pasteur*, 1889, t. 3, pp. 304-317.
- KJELDAHL. Recherches sur le ferment producteur du sucre. *Comptes rendus des trav. du labor. de Carlsberg*, 1879.
- NEILSON ET TERRY. *Americ. Journ. Physiol.*, t. 22.
- LISBONNE ET VULQUIN. Inactivation de l'amylase du malt par la dialyse électrique. *C. R. Soc. Biol.*, 1912, t. 72, pp. 936-938.
- STARKENSTEIN. Ueber Ferment wirkung und deren Besinflussung durch Neutralsalze. *Biochim. Zeitschrift*, 1910, t. 24, pp. 210-218; 1911, t. 33, p. 423-435.
- OSBORNE. Beiträge zur Kenntniss des Invertins. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1893, t. 28, pp. 399, 425.
- WOHLGEMUTH. *Biolog. Zeitschrift*, 1911, t. 33, p. 303-314.
- THIES ET WICHEM. *Zeitsch. f. Physiol. chem.*, t. 58.
- LISBONNE. *C. R. Soc. biologie*, 1911, t. 60, p. 62-132-207.
- BANG. Untersuchungen über Diastasen. *Biochem. Zeitschrift*, 1911, t. 32, pp. 417-412.
- COLE. *Journ. of Physiol.*, t. 30.
- VINES. *Ann. of botan.*, 1897, t. 22.
- FROUIN ET COMPTON. Inactivation de la trypsine par dialyse. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 153, p. 1032.
- MAGNUS. Zur Wirkungsweise des esters paltenders Fermentes der Leber. *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1904, t. 41, pp. 149-154. Die wirkung synthetische Gallensäuren auf die pancreatische Fettsplattung. *Zeits. f. physiol. Chemie*, 1906, t. 48, pp. 376-379.
- RACHFORD. *Journal of Physiol.*, 1899, t. 25, p. 165.
- LOEVENHART. Further observations on the Action of Lipase. *Amer. Journ. of Physiol.*, 1905, t. 15. — *Journ. biol. chem.*, 1907, t. 2, pp. 391-395.
- FURTH ET SCHÜTZ. Ueber den Einfluss der Galle auf die Fett- und eiweiss paltenden Ferments des Pankreas. *Hofmeisters Beitr. chem. Phys. und Pathol.*, 1907, t. 9, pp. 28-49.
- EBSTEIN ET SCHULZE. *Chem. Centralbl.*, t. 94, p. 177.
- LINTNER. Studien über Diastase. *Journ. f. prakt. chemie*, 1886, p. 378.
- GRUTZNER. Notiz über einige ungeformte Fermente des säugethierorganismus. *Pflügers Arch.*, 1874, t. 12, p. 285.
- A. SCHMIDT. Ueber Beziehungen des Kochsalzes zu thierischen Fermentations processus. *Pflügers Arch.*, 1876, t. 13, p. 93.

- WOHLBERG. Einfluss einiger salze und Alkaloïde auf die Verdauung. *Pflügers Arch.*, 1880, t. 22, p. 291.
- PETIT. Recherches sur la pepsine. Th. médecine, Paris, 1881.
- WROBLEWSKI. *Zeits. f. Physiol. Chem.*, 1893, t. 21.
- KLUG. Beitr. zur Pepsinverdauung. *Pflügers Arch.*, 1896, t. 65, p. 330.
- MANN. *Pepsinverdauung. Diss. inaug. Erlangen*, 1897.
- PFLEIDERER. Ein Beitrag zur Pepsin und Labwirkung. *Pflügers Arch.*, 1897, t. 66, p. 605.
- FUGITANI. *Arch. intern. de Pharmacodyn.*, 1903, t. 14.
- PONS. Digestion peptique de l'ovalbumine additionnée au préalable de certaines substances. *Arch. Int. de Pharmacodyn.*, 1907, t. 17, p. 247.
- SCHÜTZ. Ueber die Hemmung der Pepsinwirkung durch Salze. *Hofmeister Beiträge*, 1904, t. 5, p. 406.
- LEVITES. Ueber den Einfluss neutraler Salze auf die peptische Spaltung des Eiweisses. *Zeitsch. f. Physiol. Chemie*, t. 48, pp. 137-171.
- CHITTENDEN ET CUMMINS. Der Einfluss verschiedener Substanzen auf der Proteol. Wirkung d. Pankreasfermente. *Jahresbericht f. Tierchemie*, 1883, 1887, p. 475.
- BIFFI. Zur Kenntniss der Spaltungsprodukte des Caseins bei der Pankreasverdauung. *Virch. Arch.*, t. 162.
- R. WEISZ. Zur Kenntniss der Trypsinverdauung. *Zeitschrift f. physiol. Chem.*, 1904, t. 40, pp. 480, 491.
- PAWLOFF ET PARATSCHUK. Ueber die ein und denselben Eiweissfermente zu kommende proteolytische und milchkoagulierende Wirkung, etc. *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1904, t. 42, p. 415.
- VERNON. The precipitability of pancreatic ferments by alcohol. *Journ. of physiol.*, 1903, t. 29, pp. 302-334.
- SAWITSCH. Zur Frage nach der Identität der milchkoagulierenden und proteolytischen Fermente. *Zeitsch. f. physiol. Chemie*, 1903, t. 55, pp. 84, 106.
- DELEZENNE, Sur la formation du lab pancréatique. *C. R. Soc. biol.*, 1907, p. 187.
- VOHLGEMUTH. Untersuchungen über der Pankreassaft der Menschen. Ueber das Labferment. *Biochem. Zeitsch.*, 1907, t. 2, pp. 350, 356.
- BRIOT. Sur l'identité de la parachymosine et de la pepsine. *C. R. Soc. biol.*, 1903, t. 64, p. 369.
- SAWJALOW. Zur Frage nach der Identität von Pepsin und Chymosin. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1903, t. 46, p. 307.
- GEWIN. Pepsin und Chymosin. *Zeits. f. phys. Chem.*, 1908, t. 54, p. 32.
- VAN DAM. Sur les enzymes de la présure. *Revue générale du lait*, 1910, t. 8, juin-août.
- SELLIER. Recherches sur les ferments protéolytiques des invertébrés. Thèse faculté Sciences, Paris, 1911.
- GLASSNER. Ueber menschliches Pankreassekret. *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1904, t. 40, pp. 465, 479.
- BANG. Sind die proteolytischen und milchkoagulierenden Fermentwirkungen verschiedene Eigenschaften eines und desselben Fermenten. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1904, t. 43, p. 358.
- CORDIER. De l'influence des sels neutres sur la digestion tryptique des albuminoïdes. Th. doct. méd., Paris, Michalon, 1909.
- ROGER ET GARNIER. Influence de la saccharine sur la digestion peptique. *Arch. méd. expérimentale*, 1907, t. 19, p. 497.
- ARTHUS ET HUBER. *C. R. Acad. sciences*, 1892, t. 115, p. 839.
- LOEWENHART. *Biochem. Zentralblatt*, t. 6, p. 192.
- KASTLE ET LOEWENHART. *Amer. Chem. Journ.*, t. 24.
- ABDERHALDEN, CAEMMERER ET PINKUSOHN. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. 59.
- VAN DE VELDE ET POPE. Influence du fluorure de sodium sur la pepsine et la trypsine. *Biochem. Zeitschrift*, 1910, t. 27, pp. 134-138.
- II. AGULHON. Recherches sur la présence et le rôle du bore chez les végétaux. Th. faculté sciences, Paris, 1910.
- EULER. *Ark. f. Kemt*, t. 2.
- KASTLE. *Chem. Zentralbl.*, 1906, t. 77, I, p. 1555.
- BUCHNER ET HOFFMANN. *Biochem. Zeitschrift*, t. 4.
- VANDELDELDE. *Hofmeister Beiträge*, t. 5.
- FAITELOWITZ. *Diss. Inaug. Heidelberg*, 1904.
- FERMI ET PERNOSI. *Zeitschrift f. Hyg.*, 1894, t. 18.
- SENER. *Zeits. Physik. Chem.*, t. 51.
- SANTÉSSON. *Skand. Arch. f. Phys.*, 1909, t. 23.

- KAUFMANN. *Zeits. f. phys. Chem.*, t. 39.
- GIZELT. *Zentralbl. f. Physiol.*, t. 19.
- REICHEL et SPIRO. *Hofmeister Beiträge*, t. 7.
- SCHONDORFF et VICTOROW. *Pflüg. Arch.*, t. 116.
- BURIAN. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. 43.
- SCHÜTZE. *Zeitsch. f. Hyg.*, 1904, t. 48.
- BEITZKE et NEUBERG. Zur Kenntniss der Antifermenten. *Virchows Arch.*, 1906, t. 183, pp. 169, 179.
- BERTARELLI. *Centralbl. f. Bakt.*, t. 40.
- KUSSMAUL. *Arch. f. klin. med.*, t. 14.
- ASCOLI. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. 43.
- SAIKI. *Journ. biol. Chem.*, t. 3.
- HILDEBRANDT. *Virch. Arch.*, t. 131.
- SCHÜTZE et BERGELL. *Zeitschr. f. klin. med.*, 1903.
- GESSARD. *C. R. Soc. biol.*, t. 55.
- BATELLI et STERN. *C. R. Soc. biol.*, t. 59.
- DE WAELE et VANDEVELDE. *Biochem. Zeitschrift*, t. 9.
- MOLL. *Hofmeister Beitr.*, t. 2.
- HAMMARSTEN. *Maly. Jahresbericht*, 1887, t. 17, p. 160.
- RÖDEN. *Upsalas Lakareförenings foerhandlingar*, 1887, t. 22, p. 546.
- CAMUS et GLEY. Action du sérum sanguin sur quelques ferments digestifs. *C. R. Soc. biol.*, 1897, p. 825. — *Arch. Physiol.* (5), 1897, t. 9, p. 764.
- MORGENROTH. *Centralbl. f. bakt. und Parasit.*, 1899, t. 16, p. 349, et 1900, t. 27, p. 720.
- FULD et SPIRO. *Zeits. f. physiol. Chem.*, 1900, t. 31, p. 132.
- BORDET et GENGOU. Coagulation du sang et sérums anticoagulants. *Ann. Inst. Pasteur*, 1901, t. 15, p. 129-144.
- VON STENITZER. *Biochem. Zeitschrift*, t. 9.
- POZERSKI. Contribution à l'étude physiologique de la papaïne. Th. doct. ès sciences, Paris, 1908.
- HAHN. Zur Kenntniss der Wirkung des extravascularen Blutes. *Berl. klin. Wochen.*, 1897.
- SACHS. Ueber antipepsin. *Fortsch. d. med.*, 1902, t. 20, p. 425.
- BRIOT. Sur le mode d'action du sérum sanguin sur la pepsine. *C. R. Soc. biol.*, 1902.
- JOCHMANN et KANTOROWICZ. Ueber antitrypsine und antipepsin un menschlichen Blutsérum. *Zeitsch. f. klin. med.*, 1908, t. 46, p. 153.
- CANTACUZÈNE et JONESCU-MIHAIESTI. Action empêchante du sérum sur la digestion par la pepsine. *C. R. Soc. biol.*, 1908, t. 63, p. 273, et 1909, t. 66, pp. 53-54.
- SLOTSOF. Sur la formation d'antipepsine dans le sang. *Rousski. Vrach.*, 1910, t. 9, p. 364.
- EISNER. Untersuchungen über die fermentative, besonders die antitryptische Wirkung des Blutsérums. *Zeitschr. f. immunitätsforsch. Origin.*, 1909, t. 1, pp. 659, 675.
- OGURO. Sur une méthode de dosage de l'antipepsine dans le sérum. *Biochem. Zeitschr.*, 1909, t. 22, pp. 266, 277.
- JACOBY. Untersuchungen über die Fermente und Antifermente. *Biochem. Zeitschr.*, 1906, t. 2, pp. 247, 250, et 1907, t. 4, pp. 471, 484.
- SCHNAPPAUT et NASSE. V. Dastre et Stassano. *Arch. Int. Phys.*, 1904.
- PUGLIESI et COGGI. *Boll. Scien. med. d. Bologna*, 1897, t. 8.
- LANDSTEINER. *Centralbl. f. baktér.*, 1900, t. 27, et 1905, t. 38.
- STÉVENIN. Le pouvoir antitryptique du sérum sanguin. Th. doct. méd., Paris, 1911.
- SELLIER. Action antiprotéolytique du sérum sanguin des animaux inférieurs. *C. R. Soc. biol.*, 1905, pp. 628, 630.
- FERMI et PERNOSI. *Zeitschr. f. Hygiene*, t. 18.
- WELSCH. Le rôle antitryptique de la cellule hépatique. *Arch. int. de physiol.*, 1908, t. 7.
- WEINLAND. Ueber Antifermente. *Zeitschr. f. biol.*, 1903, t. 44, pp. 1, 15, et 45, 60.
- KLUG. Pourquoi les ferments protéolytiques ne digèrent-ils pas l'estomac et l'intestin sur le vivant? *Arch. int. physiol.*, 1907, t. 5, pp. 297, 317.
- O. HERZOG. *Zeits. f. phys. Chem.*, t. 60.
- DASTRE et STASSANO. Nature de l'action exercée par l'antikinase sur la kinase. *C. R. Soc. biol.*, 1903, t. 55, pp. 633, 635. — *Arch. int. physiol.*, 1904, pp. 1, 86.
- HAMILL. On the mechanism of Protection of intestinal Worms, etc. *Journ. of physiol.*, 1905-1906, t. 476, 492.
- BUCHNER et HAHN. Ueber eine Antiprotease im Hefepressaft. *Biochem. Zeitsch.*, 1910, t. 19, pp. 171, 198.
- MULLER. Ueber das Verhalten proteolytischen Leukocytenferments und seine antiferments. *Deutsch. Arch. f. klin. med.*, 1907, t. 91, et 1908, t. 92.

- DOCHEZ. Proteolytic enzymes and antienzymes of normal and pathological cerebrospinal fluids. *Journ. of experim. med.*, 1909, t. 11, pp. 718-742.
- MESNIL et MOUTON. Sur l'action antiprotéolytique comparée des sérums sur l'amibodiastase et quelques diastases voisines. *C. R. Soc. biol.*, 1903, t. 53, pp. 1019, 1021.
- MALFITANO. *C. R. Soc. biol.*, 1903, t. 53, p. 1611.
- CATHCART. On the antitryptic action of normal serum. *Journ. of physiol.*, 1904, t. 31, pp. 497-506.
- FINZI. Propriétés antitryptiques du sérum d'animaux sains et malades. *C. R. Soc. biol.*, 1910, 19 juin, 2 juillet, 9 juillet.
- DÖBLIN. *Zeitschr. f. Immunitätsforschung*, 1909, t. 4.
- OPIE et BARKER. Leucoprotease and antileucoprotease of mammals and of birds. *Journ. of experim. med.*, 1907, t. 9.
- VERNON. The protective value of proteids and their decomposition production trypsin. *Journ. of physiol.*, 1904, t. 31; p. 346-358; 1911, t. 74, pp. 242-252, t. 72, pp. 487-214; 1912, t. 76, pp. 353-368.
- HEDIN. Ueber verschiedenartige Hemmung der tryptischen Verdauung. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1907, t. 52, pp. 412-414.
- BAER. Ueber die Wirkung des Serums auf die intracellulären Fermenten. *Arch. f. exp. Pathol. und Therap.*, 1906, t. 56, pp. 68-91.
- OPPENHEIMER et ARON. Ueber das Verhalten des genuinen Serum gegen die tryptischen Verdauung. *Hofmeister Beiträge*, 1903, t. 4, pp. 279-290.
- NEUMANN. *Berl. klin. Wochenschrift*, 1908, n° 26.
- PICK et PIBRAM. *Handbuch d. Technik und methodik d. Immunitätsforschung*. Von Kraus et Levaditi, t. II, p. 84.
- SCHWARZ. Ueber die natur des antitrypsins im Serum und den Mechanismus seiner Wirkung. *Wien. klin. Woch.*, 1909, t. 22, p. 1151.
- BAUER. *Zeitschrift f. Immunitätsforsch.*, 1909, t. 5, p. 586.
- KURT MEYER. Ueber trypsin und antitrypsin. *Biochem. Zeitschrift*, 1909, t. 23.
- COBLINER. Ueber das antitrypsin. *Biochem. Zeitschrift*, 1910, t. 25, pp. 494-504.
- KAVASHIMA. Ueber das Verhalten der Antikörpes der Blutsérums, etc. *Biochem. Zeitschr.*, 1909, t. 23, pp. 186, 192.
- LAUNOY. Antagonisme du sérum sanguin et des ferments protéolytiques. *Bull. Inst. Pasteur*, 1911, t. 9, pp. 289, 303.
- ACHALME. Immunité dans les maladies infectieuses, Paris, Bibl. Charcot-Debove, 1892. Sérothérapie, Bibl. Charcot-Debove, Paris, 1895.
- ACHALME et STÉVENIN. Sur la technique à suivre pour la détermination du pouvoir antitryptique du sérum. *C. R. Soc. biol.*, 1911, p. 133, et p. 480.
- RONDONI. *Arch. ital. de biol.*, 1911, t. 54.

CHAPITRE XXXVII

DU RÔLE DES SUBSTANCES MINÉRALES CONSTITUANT LES ÊTRES VIVANTS

563. *Alimentation minérale des végétaux.* — Végétaux supérieurs. — Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les faits qui démontrent directement le rôle capital joué dans le mécanisme diastatique par la présence des ions minéraux autres que H et OH. Si l'on admet que les échanges chimiques qui forment la base essentielle de la vie sont dominés par l'action des enzymes, une preuve indirecte de l'importance de ces ions minéraux peut être tirée de la nécessité de leur présence dans la composition de la matière vivante. Bien que de date relativement récente, cette question de l'alimentation minérale des êtres vivants a pris un tel développement et suscité un si grand nombre de travaux que nous serons obligés de faire un choix parmi ceux-ci pour ne pas allonger inutilement la bibliographie de ce chapitre.

Il est naturel que cette étude ait porté d'abord et principalement sur les végétaux supérieurs. De cela, on peut admettre deux raisons : en premier lieu, le fait que ces plantes, grâce à leur chlorophylle, sont susceptibles d'emprunter directement le carbone à l'acide carbonique de l'air et l'azote aux nitrates, permet de leur fournir uniquement des corps cristallisables, d'une composition chimique simple, et par cela même faciles à obtenir à l'état de pureté.

D'autre part, au point de vue pratique, le problème de la nutrition minérale des végétaux cultivés a révolutionné, d'une manière complète, les notions anciennes sur la constitution des engrais et domine actuellement toute la science agricole.

564. *Théorie de Liebig.* — Malgré de vagues indications de Bernard Palissy, Sennebier, de Saussure, Sprengel, etc., on peut dire

que, jusqu'aux travaux de Liebig, l'importance des aliments minéraux a été complètement méconnue et Boussingault pouvait écrire en 1838 : « Aujourd'hui la science agricole a fait justice de l'importance que l'on attribuait à la composition minéralogique des terrains. Les analyses assez nombreuses des sols arables n'ont rien appris qui puisse faire présumer une influence marquée des terres sur la végétation. »

Aussi, lorsque Liebig, en 1840, fit paraître son livre célèbre sur la *Chimie organique appliquée à l'agriculture et à la physiologie*, on put considérer comme une notion absolument nouvelle l'affirmation qu'il inscrivait à la première page : « C'est la nature inorganique exclusivement qui offre aux végétaux leurs premières sources d'alimentation ».

La publication du livre de Liebig provoqua un grand mouvement dans le monde agricole et, la même année, l'Académie des sciences de Gœttingue fondait un prix pour le meilleur mémoire sur la question suivante : « Les éléments inorganiques (cendres) des végétaux sont-ils utiles au développement de la plante? »

565. *Cultures sur sable.* — Ce concours provoqua l'important travail de Wiegmann et Polstorff qui constitue la première étude expérimentale du rôle des principes minéraux dans la végétation. Ces auteurs furent, en effet, les premiers à employer la méthode des cultures sur sable calciné et lavé et constatèrent que, semées sur un pareil terrain dans des conditions favorables de chaleur et d'humidité, les graines de céréales, de sarrasin, de trèfle, etc., parviennent à germer, mais donnent une récolte presque nulle. Si, au contraire, on ajoute au milieu, du phosphate de chaux et des sels de potasse, les plantes parcourent les phases normales de leur évolution et parviennent jusqu'à la floraison et à la fructification.

Cette méthode des cultures sur sable, reprise ultérieurement par Salm Horstmar, Hellriegel, etc., permit de mettre en évidence, non seulement la nécessité des aliments minéraux, mais encore la difficulté de trouver un milieu ne cédant aucune matière nutritive aux plantes auxquelles il sert de support. Malgré toutes les précautions prises pour obtenir un sable uniquement siliceux, ce dernier contient toujours de très petites quantités de potasse et de chaux qui permettent un faible développement de la plante.

566. *Cultures dans l'eau.* — La culture dans l'eau permet d'opérer dans des conditions plus rigoureuses en ce qui concerne l'alimentation minérale, bien que moins favorables au point de vue

des autres conditions végétatives. Cette méthode, déjà ancienne, puisqu'elle fut employée par Woodward, puis par Duhamel du Monceau, de Saussure, a donné de très beaux résultats entre les mains de Sachs, Knop, Stohmann, Nobbe, Raulin, Hellriegel, Oltmanns, etc.

Nous ne pouvons entrer ici dans le développement des très nombreuses expériences instituées par ces différents auteurs; toutes concourent, en tout cas, à démontrer que l'on peut obtenir le parfait développement d'un végétal en le cultivant dans une solution diluée (0,5 à 5 grammes par litre) d'un mélange salin contenant les substances suivantes :

| | |
|--------------------------------|------------|
| Nitrate de chaux | 4 parties. |
| Nitrate de potasse | 1 partie. |
| Phosphate de potasse | 1 partie. |
| Sulfate de magnésie | 1 partie. |

plus une petite quantité de phosphate de peroxyde de fer.

Ces solutions, étant fortement ionisées, par suite de leur dilution, on peut considérer que les ions positifs K, Ca, Mg, Fe et les ions négatifs AzO^3 , PO^3 , SO^4 , sont nécessaires et suffisants pour permettre le développement complet d'une plante verte pouvant emprunter son carbone à l'acide carbonique de l'air.

Des expériences parallèles montrèrent, d'autre part, que les matières organiques ne peuvent être assimilées par les végétaux supérieurs qu'après que leur décomposition a amené leur azote à la forme ammoniacale, puis à la forme nitrique.

567. *Importance pratique de l'alimentation minérale des végétaux.* — Ainsi se trouvaient vérifiées les deux assertions fondamentales de Liebig :

1° *Les véritables aliments des plantes sont les substances inorganiques;*

2° *Les matières organisées ne peuvent servir à la nutrition des végétaux supérieurs qu'après leur putréfaction, qui ramène à l'état minéral les corps simples engagés dans les combinaisons complexes qui sont la résultante de la vie.*

En première approximation, on peut considérer que, en dehors de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de l'azote, éléments des substances ternaires et quaternaires organiques, six corps simples sont nécessaires au développement des végétaux supérieurs. Ce sont : le potassium, le phosphore, le calcium, le magnésium, le soufre et le fer.

On sait que cette notion a produit une véritable révolution agricole; nous ne pouvons insister ici sur l'énorme développement qu'a pris l'industrie des engrais minéraux, grâce à d'infatigables vulgarisateurs, parmi lesquels il ne faut pas oublier les noms de G. Ville et de Grandeau.

La restitution au sol des matières exclusivement minérales, telles que le potassium et l'acide phosphorique — qui, le dernier surtout, ne se rencontrent qu'en de faibles proportions dans la nature, sous un état convenable à l'assimilation par les plantes — est apparue comme aussi nécessaire que l'addition des nitrates, servant à la constitution des matières albuminoïdes. Les autres corps simples : la magnésie, le fer, la chaux, le soufre, se trouvent, en général, en quantité suffisante dans les sols arables; néanmoins, dans certains terrains, le chaulage est une nécessité et, dans d'autres, l'addition d'engrais soufrés a donné d'excellents résultats.

568. *Végétaux inférieurs. Moisissures. Travaux de Raulin.* — L'expérimentation sur les végétaux supérieurs, malgré les excellents résultats obtenus, offre quelques inconvénients, résultant de la lenteur de la végétation et des variations des conditions extérieures, éclaircissement, température, hygrométrie, qui ne rendent comparables que les résultats d'une même expérience. En leur substituant un végétal inférieur, une moisissure se développant en quelques heures dans des conditions que l'on peut rendre rigoureusement identiques, Raulin a fait faire à la question de l'alimentation minérale des êtres vivants un second pas dont l'importance ne le cède guère au premier.

Son étude de la culture de l'*aspergillus niger* sur des milieux minéraux parfaitement définis, constitue un modèle qui n'a jamais été dépassé.

La méthode employée par Raulin, consiste à déterminer par tâtonnements un milieu optimum sur lequel l'*aspergillus niger* se développe abondamment en donnant un poids maximum de récolte et à observer ensuite les réductions résultant de la suppression de l'un des éléments minéraux composant la solution nutritive.

Cette solution, connue sous le nom de liquide Raulin, a la composition suivante :

| | |
|----------------------------------|------|
| Eau distillée | 1500 |
| Sucre candi | 70 |
| Acide tartrique | 4 |
| Nitrate d'ammoniaque | 4 |
| Phosphate d'ammoniaque | 0,6 |
| Carbonate de potassium | 0,6 |
| Carbonate de magnésium | 0,40 |

| | |
|---------------------------------|------|
| Sulfate d'ammoniaque | 0,25 |
| — de zinc | 0,07 |
| — de fer. | 0,07 |
| Silicate de potassium | 0,07 |

Si l'on supprime un des éléments minéraux qui entrent dans la composition de la solution, on observe une diminution sensible du poids de la récolte, diminution que l'on peut chiffrer en la comparant au poids d'une culture témoin, obtenue sur un liquide complet.

Les observations de Raulin ont montré que le rapport entre le mycélium provenant des deux cultures peut être évalué en moyenne aux valeurs suivantes.

| Nature de la substance minérale supprimée. | Culture sur liquide incomplet. Culture sur liquide complet. |
|---|--|
| PO ⁴ | $\frac{1}{182}$ |
| NH ⁴ | $\frac{1}{153}$ |
| Mg | $\frac{1}{91}$ |
| K | $\frac{1}{25}$ |
| SO ⁴ | $\frac{1}{25}$ |
| Zn | $\frac{1}{10}$ |
| Fe | $\frac{1}{2,7}$ |
| SiO ² | $\frac{1}{1,4}$ |

Comme on le voit, un des éléments nécessaires aux plantes supérieures, le calcium, n'est pas indispensable au développement de l'*Aspergillus niger*. Ce fait intéressant a été mis hors de doute par les recherches de Molisch, Lœw, M^l^{re} Robert.

Les éléments minéraux agissant à faible dose et les engrais catalytiques. — Le point absolument nouveau du travail de Raulin est la mise en lumière de l'influence considérable d'éléments tels que le fer, le zinc, le silicium contenus en très faibles quantités dans le milieu nutritif. A côté des éléments minéraux de premier ordre que nous avons signalés dans le paragraphe précédent, on voit donc se dégager le rôle d'éléments secondaires agissant à très faible dose, à la manière des agents catalytiques.

Javillier a étudié spécialement l'influence du zinc sur l'*Aspergillus*. Voici les chiffres obtenus par lui, après une purification systématique de tous les produits, permettant de connaître avec certitude la quantité de zinc introduite dans le liquide de culture.

Zinc en milligrammes
pour 250 centimètres cubes de liquide.

Poids de la récolte.

| | |
|----------------|-----|
| 0 | 1,7 |
| 0,01 | 2,7 |
| 0,02 | 3,4 |
| 0,05 | 4,4 |
| 0,1 | 4,4 |

On voit qu'une quantité de zinc correspondant à $\frac{1}{23\ 000\ 000}$ peut faire varier la récolte presque du simple au double. Il est intéressant de constater que les cellules de *Aspergillus* fixent le zinc du liquide et que, par exemple, dans une solution à $\frac{1}{500\ 000}$, l'absorption par le végétal réduit cette concentration à $\frac{1}{10\ 000\ 000}$, alors que, dans le protoplasma cellulaire, cette dernière atteint $\frac{1}{10\ 000}$, c'est-à-dire est 1 000 fois plus forte.

L'étude de l'action du manganèse a été d'abord abordée par Javillier, puis par Gössl, avec des résultats contradictoires. La question a été reprise par Javillier et Bertrand, qui ont établi que ce métal exerce une influence favorable sur le développement de *Aspergillus*. Cette action, déjà sensible dans une solution à $\frac{1}{1\ 000\ 000}$, s'accroît avec la quantité de métal, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement. Au-dessus de $\frac{1}{100}$, une influence nuisible se manifeste, mais semble due plutôt aux modifications osmotiques qu'à une action toxique.

Dans une deuxième note, les mêmes auteurs ont montré que l'action du zinc et celle du manganèse sont associées et que l'augmentation de poids total, résultant de l'adjonction simultanée des deux métaux, est plus grande que celle due à l'addition d'un seul. De même l'association du fer et du zinc exerce, d'après Javillier et Sauton, une influence curieuse sur la sporulation de *Aspergillus*. Celle-ci, en effet, n'apparaît pas en l'absence du fer, le zinc étant présent, alors que les conidies se forment dans toutes les autres conditions : présence des deux métaux, absence des deux métaux, présence du fer et absence du zinc.

Javillier a également étudié le mécanisme de l'action du zinc et a pu établir qu'en présence de ce métal, le rendement économique de la plante augmente, c'est-à-dire que les dépenses d'entretien diminuent, alors que la proportion d'hydrates de carbone et d'azote ammoniacal utilisés à la construction des tissus augmente. En ce qui

concerne les autres éléments des cendres, en présence du zinc, les proportions de soufre et de magnésium fixes diminuent alors que celles de phosphore, de silicium, de fer et de manganèse augmentent.

Ces études, plus serrées et plus souples que celles qu'il était possible de poursuivre sur les végétaux supérieurs, ont donc complété les notions acquises relativement à l'importance des engrais minéraux et montré l'influence possible, sur la culture, de certains corps simples fournis au sol en faible quantité. Ce sont les engrais catalytiques dont G. Bertrand a développé, le premier, l'utilisation pratique.

C'est ainsi que l'on a utilisé des engrais au manganèse et la bibliographie des résultats obtenus est déjà extrêmement riche.

De même Javillier a pu préconiser l'emploi d'engrais catalytiques au zinc, et Agulhon indiquer la possibilité de l'emploi d'engrais boriques en agriculture.

Levure. — L'importance industrielle de la levure de bière a attiré l'attention sur la nutrition minérale des *saccharomyces*; néanmoins, sur cet intéressant sujet, effleuré par Pasteur, il n'existe pas de travail aussi complet que celui de Raulin pour *Aspergillus niger*.

A. Mayer, Beneke, Kusserow, Elion, ont démontré la nécessité du potassium, de l'acide phosphorique et du magnésium, ainsi que l'utilité de faibles quantités de calcium. Stern a insisté sur la présence indispensable du soufre dans le milieu.

Les recherches sur les éléments accessoires ont mis en relief certains faits intéressants, tels que l'action du fluor qui, à faibles doses, augmente considérablement, d'après Effront, l'activité des levures.

Bactéries. — On ne peut guère déterminer exactement les besoins minéraux des bactéries : car, ces microorganismes ne se développant qu'aux dépens de substances organiques complexes, il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, d'opérer sur des milieux complètement débarrassés de sels minéraux. Néanmoins, la présence constante, dans leurs cendres, du potassium, du phosphore, du soufre et peut-être du magnésium, semble démontrer que leur développement nécessite la présence de ces éléments dans les aliments qui leur sont offerts.

Nous avons vu plus haut le rôle des halogènes dans le fonctionnement de la photogénèse chez certaines espèces de bactéries phosphorescentes (§ 242).

569. *L'alimentation minérale dans le règne animal.* — L'importance des sels minéraux dans les manifestations vitales des animaux ne semble pas avoir été mise en relief d'une manière aussi

complète qu'en ce qui concerne les végétaux. Cela tient évidemment aux difficultés plus grandes de l'expérimentation, qui ne peut porter que sur des corps dont la présence est nécessaire à des doses massives; car, pour les autres, d'une part la difficulté de purification totale de tous les aliments, d'autre part, l'existence de réserves dans l'organisme, réserves dont il est impossible de connaître l'état au début de l'expérience, rendent forcément incertains les résultats expérimentaux.

Aussi ne faut-il qu'à demi s'étonner de voir une place si restreinte affectée dans les traités de physiologie et de chimie biologique à l'étude des nécessités minérales de l'organisme animal. Encore n'accorde-t-on le plus souvent aux substances inorganiques que le rôle effacé de substances de soutien ou d'excrétion et se préoccupe-t-on beaucoup plus des bilans d'entrée et de sortie des substances minérales que de leur métabolisme dans l'organisme.

Une réaction s'est néanmoins fait sentir durant ces dernières années. Les travaux sur le rôle des ions dans les actions diastasiques ne semblent pas avoir été étrangers à cette évolution. Quelques points particuliers, tels que la découverte de Baumann sur la nécessité de quantités très faibles d'iode, celle d'Armand Gautier et G. Bertrand sur la présence constante de l'arsenic dans les tissus animaux, ont attiré l'attention sur le rôle indispensable de certains éléments minéraux secondaires.

Mais l'on peut dire que la question a été posée d'une manière beaucoup plus générale dans les travaux de trois savants : Loeb, Gaub, Quinton, qui, partis de points de vue très différents, sont arrivés, les uns et les autres, à reconnaître la prédominance des éléments inorganiques dans le développement et le fonctionnement de la vie animale.

370. *Travaux de Loeb.* — Loeb admet que, parmi les substances minérales entrant dans la constitution des tissus animaux, les unes tels que PO_4 , SO_4 , K, remplissent une fonction nutritive; les autres tels que Na, Ca, agissent principalement comme substances protectrices et jouent un rôle important dans l'activité cellulaire.

D'après cet auteur, tous les phénomènes liés au fonctionnement des muscles, des nerfs, des glandes, subissent des modifications importantes suivant la teneur en sels du milieu intérieur dans lequel baignent les cellules. Le point capital semble être moins la concentration absolue de tel ou tel ion métallique que le rapport entre les ions alcalins, K, Na, et les ions alcalino-terreux Ca, Mg.

« Les propriétés normales et principalement l'excitabilité dépen-

draient principalement de la présence de ces ions K, Na, Ca, Mg, ce dernier jouant un rôle moins certain que les autres. Ces ions seraient liés en partie à des colloïdes (corps gras et albuminoïdes). La variation dans le rapport de ces ions à l'intérieur de ces combinaisons colloïdales changerait les propriétés des tissus et, pour une variation suffisamment rapide, il y aurait soit excitation, soit inhibition suivant le sens de la variation. »

Les conceptions de Loeb, qui dévoluent ainsi aux substances minérales un rôle primordial dans les phénomènes vitaux, ont pour base des expériences variées sur les contractions rythmiques (muscle cardiaque et muscles respiratoires).

Loeb et, indépendamment de lui, Pauli invoquent pour l'explication des faits étudiés la formation de combinaisons métalloprotéiques ou de savons métalliques en proportions définies. Si l'on substitue à cette hypothèse la notion d'adsorption, que nous avons développée plus haut (§ 445 et suiv.), la théorie de Loeb gagne certainement beaucoup en vraisemblance.

571. *Travaux de Gaube.* — Le D^r Gaube (du Gers) s'est fait, en France, l'apôtre de la théorie minérale, appliquée à la vie animale et il a consacré les quatre volumes de son *cours de minéralogie biologique* au développement de ces idées.

Pour lui la minéralisation domine toutes les fonctions biologiques. Fécondation, fermentation, nutrition azotée, tout, jusqu'à la spécificité morphologique se trouve sous la dépendance étroite des éléments inorganiques. La doctrine de Gaube est appuyée sur un grand nombre d'analyses personnelles de tissus, d'aliments, d'humeurs, qui constituent des documents du plus grand intérêt. En tout cas, par l'absolutisme même de ses idées, on peut dire que les recherches et l'enseignement de Gaube constituent une étape importante dans l'histoire de la minéralogie biologique.

572. *Travaux de Quinton.* — Tout différent est le point de vue auquel s'est placé Quinton. On connaît l'intéressante théorie de ce savant sur l'origine marine de la vie animale. Pour Quinton, continuateur d'Heckel, la vie animale a pris naissance au sein des mers anciennes, probablement un peu moins chargées en sels minéraux que les mers modernes (Cf. de Launay). De cette origine marine, les animaux ont conservé la nécessité vitale de maintenir leurs éléments cellulaires dans un milieu liquide, contenant les mêmes éléments minéraux que l'eau des océans, leur milieu originel. L'analyse comparée de l'eau de mer d'une part, des humeurs et des

tissus animaux d'autre part, permet d'établir un parallélisme entre les deux compositions chimiques, non seulement en ce qui concerne les éléments principaux, mais encore en ce qui touche les minéraux secondaires, présents seulement en faible quantité dans les deux milieux.

L'argumentation de Quinton est appuyée d'un grand nombre de faits, les uns originaux, les autres recueillis au cours d'une bibliographie très complète. Il va sans dire que la théorie si nouvelle de Quinton a soulevé un grand nombre d'objections et n'a pas été universellement adoptée. Néanmoins, on peut considérer qu'elle fait son chemin dans la science et, récemment encore, Joubin, dans son livre sur la *Vie dans les Océans*, lui apportait l'appui de sa grande autorité en signalant de nouveaux arguments à l'appui de la probabilité de l'origine marine de la vie animale.

573. *Mode d'action des aliments minéraux.* — Avant de passer à l'étude sommaire des diverses substances minérales nécessaires aux êtres vivants, nous devons nous demander, encore une fois, si l'action constatée des substances minérales est du ressort de la physique ou de la chimie, c'est-à-dire si les substances contenues dans les humeurs ou les tissus vivants agissent physiquement ou chimiquement.

On a voulu voir dans la présence des substances inorganiques solubles un simple moyen employé par l'organisme pour maintenir à un niveau constant la pression osmotique intérieure. On sait, en effet, que celle-ci, chez les mammifères, s'élève à environ 8 atmosphères, correspondant à un abaissement du point de congélation oscillant entre 0°,56 et 0°,64. Il est certain que l'osmose joue un rôle de la plus haute importance chez les êtres vivants tant animaux que végétaux, puisqu'elle domine les phénomènes d'imbibition dont nous avons montré l'importance à propos des colloïdes (§ 441 et suiv.). Mais quand on étudie les effets produits par l'introduction d'une solution saline dans le milieu vivant, on ne saurait, sans s'éloigner de la vérité, faire abstraction de sa composition chimique pour s'attacher uniquement à son isotonie.

574. *Métaux alcalins.* — *Potassium.* — Tous les biologistes sont unanimes à considérer le potassium comme absolument indispensable à la vie. Chez les végétaux inférieurs, chez les plantes à chlorophylle, chez les animaux, ce métal alcalin se rencontre dans l'intimité des tissus en quantité d'autant plus grande que les fonctions vitales de l'organe considéré sont plus importantes. Dans les plantes, on le trouve en abondance dans les jeunes pousses dont il

constitue la dominante minérale. Il semble être nécessaire à la formation de la chlorophylle et à son fonctionnement.

Chez les animaux, le potassium se trouve localisé principalement dans les éléments les plus élevés des tissus : les hématies, les cellules musculaires, nerveuses et, bien qu'il s'y rencontre en quantité absolue moindre que chez les plantes, la présence du potassium semble tout aussi nécessaire au règne animal qu'au règne végétal, suivant les observations de Kemmerich, Dehn, etc. Cette influence nettement vitale du potassium est intéressante à rapprocher de son pouvoir radioactif (§ 44).

Sodium. — Le potassium est très répandu dans le sol où il provient principalement de la décomposition des feldspaths, micas, etc. ; c'est l'alcali terrestre par excellence. Le sodium, au contraire, domine la minéralisation marine. Si donc on attribue aux végétaux une origine surtout terrestre et aux animaux une filiation principalement marine, il faut prévoir un rôle plus important du sodium chez les animaux que chez les plantes. C'est en effet ce que l'on constate. Cadet de Gassicourt, Wiegmann et Polstorff, Weigelt, Hoffmann, ont obtenu des cultures de céréales dans des solutions d'où la soude était complètement exclue.

Les cellules animales, au contraire, semblent ne pouvoir vivre sans un milieu intérieur sodique. Aussi le sodium est-il, chez toutes les espèces animales, le plus abondant des métaux alcalins dans le sérum sanguin et semble-t-il présider principalement aux échanges de substances entre l'intimité des tissus et le monde extérieur.

Autres métaux alcalins. — Les autres métaux alcalins ne jouent qu'un rôle assez effacé dans les phénomènes vitaux. Le lithium, bien que très répandu, ne semble pas pouvoir remplacer le potassium. Salm Horstmar a néanmoins signalé l'influence favorisante qu'il exerce sur le développement de l'orge d'été. De même, son abondance dans les cendres de tabac pourrait faire supposer que le lithium contribue au développement de cette plante (Grandeau).

Le rubidium, qui se rapproche du potassium par ses propriétés radioactives (§ 44), peut lui être substitué dans la culture de certains champignons (Bencke, Winogradski), mais non dans celle des algues (Molisch) et des végétaux supérieurs. Quelques-uns de ces derniers, la betterave, par exemple (Grandeau), peuvent fixer le rubidium d'un sol où on ne le rencontre qu'à l'état de traces presque impossibles à déceler chimiquement. Quant au cæsium, son influence est beaucoup plus incertaine.

Bunge, qui a étudié tout spécialement le métabolisme des métaux alcalins dans l'organisme animal, avait voulu restreindre leur rôle à la

neutralisation des acides formés par les processus vitaux. On ne comprendrait guère, en ce cas, la différence considérable entre les divers métaux alcalins. D'autre part, le même auteur considère que l'utilité du sodium chez les animaux consiste principalement dans l'élimination par les urines des sels de potassium en excès. Cette opinion, d'accord avec certains faits, mais en contradiction avec beaucoup d'autres, a été longuement discutée par Quinton.

Nous avons indiqué sommairement, plus haut, quel est, suivant Loeb, le rôle joué dans l'irritabilité cellulaire par le couple sodium-potassium. Gérard, au cours d'un travail récent, a tout particulièrement mis en relief l'importance du rapport potassium-sodium dans les divers tissus. Il a montré la plus grande valeur de ce rapport chez les cellules que dans les tissus de conduction ou de soutien et a établi le rôle du sodium dans l'élimination du potassium, confirmant sur ce point les expériences de Bunge.

575. *Métaux alcalino-terreux.* — Magnésium. — Le magnésium ne paraît pas remplir un rôle de beaucoup inférieur à celui du potassium dans le déterminisme des phénomènes vitaux. Alors que les levures (A. Mayer, Raulin), les moisissures (Molisch, Beneke), certains champignons peuvent se passer, d'une manière probablement complète, de calcium, aucun être vivant ne saurait exister en l'absence de sels magnésiens. L'abondance relative de ces sels dans tous les sols arables a eu pour résultat d'attirer moins l'attention sur le dosage de cet élément que sur celui de la potasse ou de l'acide phosphorique; il existe toutefois certains terrains où l'emploi d'engrais magnésiens serait à recommander.

Gaube insiste d'une manière toute particulière sur le rôle capital que jouerait le magnésium chez les animaux et lui attribue une influence directe sur les fonctions de reproduction. L'abondance de ce métal dans les organes génitaux mâles est invoquée par cet auteur à l'appui de cette affirmation.

Le mécanisme intime de l'action du magnésium n'est pas connu; il est néanmoins indiqué de rappeler, à ce sujet, la facilité de formation et les propriétés des composés organo-magnésiens, étudiés si brillamment par Grignard.

Calcium. — Le calcium s'oppose au magnésium en ce qu'il correspond à une époque plus avancée de la vie, soit au point de vue ontogénique, soit au point de vue phylogénique. Alors que le magnésium est surtout abondant chez les tissus jeunes, le calcium, au contraire, s'accumule dans les organes complètement développés. De même, soit dans le règne végétal, soit dans le règne animal, le magnésium

suffit peut-être aux classes les plus inférieures, alors que, pour les plantes ou les animaux supérieurs, le calcium est un aliment nécessaire. Nous avons insisté suffisamment, au cours du chapitre précédent, sur le rôle du calcium à propos de certains phénomènes diastatiques. Il semble que son influence s'exerce principalement dans le sens de la coagulation. La double valence des métaux alcalino-terreux et la forme de l'atome que nous en avons déduite, peuvent, jusqu'à un certain point, par la formation de chaînes ouvertes, donner l'explication objective de cette action.

Autres métaux alcalino-terreux. — Lœw, Noëgeli avaient prétendu que les autres métaux alcalino-terreux, glucinium, strontium, baryum, peuvent remplacer le magnésium et le calcium dans leurs fonctions biologiques. Molisch et Beneke ont repris ces expériences d'une manière plus précise et sont arrivés à des résultats diamétralement opposés.

576. *Fer. Manganèse.* — Le fer, bien qu'existant en plus petite quantité que les éléments précédents, ne semble pas moins nécessaire qu'eux au développement des êtres vivants.

Nous avons vu son rôle dans le liquide Raulin et signalé les recherches de Javillier et Sauton sur les rapports du fer avec la fructification de l'*Aspergillus niger*.

Chez les végétaux supérieurs, E. Gris a le premier signalé la présence du fer comme une condition indispensable de leur développement. Cette proposition a été ensuite confirmée par Salm-Horstmar, Knop, Sachs, Zimmermann. Bien que la molécule de chlorophylle ne semble pas contenir de fer, cet élément est absolument nécessaire au verdissement de la plante, qui peut être provoqué en ajoutant à la solution nutritive une très faible quantité de chlorure ferrique.

Il est à peine besoin d'insister sur la présence du fer chez les animaux supérieurs, puisque ce métal paraît entrer dans la composition de la molécule d'hémoglobine. Mais il résulte de nombreuses analyses (Genth, Chatin et Muntz, Lapicque, etc.) qu'il existe également dans toute la série animale.

Le lien étroit qui unit l'élément fer à la chlorophylle d'une part, à l'hémoglobine de l'autre, peut faire supposer que ce métal exerce une grande influence sur le métabolisme de l'oxygène dans l'organisme. Or, nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'élément actif de certaines oxydases paraît être le fer.

Dans cette action, le fer semble être puissamment secondé par le manganèse, dont nous avons, plus haut, étudié longuement l'importance. Depuis les travaux de Bertrand, de nombreuses recherches

ont été dirigées dans ce sens; la diffusion du manganèse a été reconnue comme beaucoup plus grande qu'on ne le supposait et le succès du manganèse comme engrais catalytique a affirmé pratiquement l'exactitude des résultats expérimentaux. Chez les animaux, Portier a étudié l'influence, sur les oxydases animales, du manganèse, dont la présence constante dans le sang a été établie par Riche. Griffiths a même décrit chez un lamellibranche marin (*Pinna squamosa*) un pigment sanguin, la pinnaglobine, dans lequel le manganèse semble s'être substitué au fer de l'hémoglobine.

Néanmoins, d'après Bertrand et Medigreceanu, la quantité de manganèse que contient le sang total des mammifères est très faible et souvent même indosable, étant inférieure à 0,02 par litre.

Nous avons indiqué plus haut la présence du cuivre dans l'hémocyanine, pigment sanguin de certains mollusques (§ 548).

577. Phosphore. Arsenic. — Parmi les métalloïdes, le phosphore est certainement l'élément minéral qui vient immédiatement après l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le carbone, au point de vue de son importance biologique. Il est, en effet, la caractéristique minérale des nucléïnes dont est constitué le noyau cellulaire; sa présence est donc inséparable de la partie de la cellule que l'on peut considérer comme la plus intensément vivante.

Mais, à l'inverse des métaux précédents, le corps simple P à l'état d'ion libre exerce, au contraire, un effet toxique; l'élément actif est l'acide phosphorique PO_4 , combiné aux métaux alcalino-terreux ou aux bases organiques.

Depuis que le duc de Richemond, au commencement du siècle dernier, eût démontré l'utilité des phosphates dans l'agriculture, l'industrie des engrais phosphatés a pris un développement colossal et, étant donnée la pauvreté relative de beaucoup de terrains en phosphore, on peut dire qu'avec la restitution de l'azote, l'apport du phosphore déficitaire constitue le moyen d'action primordial permettant de combattre l'épuisement du sol.

L'importance biologique des phosphates chez les êtres vivants a été développée avec toute l'ampleur qu'elle mérite dans le volumineux travail de Jolly, qui a étudié les fonctions des combinaisons phosphoriques, tant à l'état statique comme formant le support, le « squelette » de toute cellule vivante, qu'à l'état dynamique comme stimulant puissamment l'activité cellulaire. Les recherches de Buchner et Antoni, Harden et Young, que nous avons signalées à propos de la zymase (§ 552), établissent expérimentalement l'intervention de l'ion PO_4 dans certains processus diastasiques.

Le phosphore peut-il être remplacé par d'autres corps appartenant à la même famille? Boulliac avait prétendu que dans certains cas l'acide arsénique (AsO_3) est susceptible d'être substitué à PO_3 . Ces conclusions ont été contestées (Knop, Molisch). Néanmoins les recherches d'Armand Gautier, puis de G. Bertrand, ont établi sans conteste la présence constante de très faibles doses d'arsenic chez tous les animaux et ces auteurs, sans définir précisément ses fonctions, regardent cet élément comme indispensable à la vie animale.

578. *Soufre*. — On admet que le soufre fait partie de la molécule albuminoïde et, à ce titre, cet élément apparaît comme indispensable à la vie. Néanmoins l'assimilation du soufre se fait principalement sous forme de sulfate. Il est permis de se demander si l'union intime du soufre avec les colloïdes vivants ne se produit pas souvent sous forme de l'adsorption de l'ion SO_3 , donnant ainsi des complexes stables. L'absence de réaction avec les sels barytiques en présence de matières protéiques pourrait s'expliquer ainsi.

La valeur nutritive du soufre pour les plantes a été mise récemment en évidence, au cours des nouvelles recherches sur les engrais catalytiques et Boullanger, par des expériences très bien conduites, a montré l'influence constamment favorable qu'exercent la fleur de soufre et les sulfates incorporés aux engrais chimiques.

579. *Chlore et halogènes*. — Le chlore ne semble pas indispensable aux végétaux et *Aspergillus* peut atteindre son complet développement dans un milieu d'où cet élément est complètement banni. Toutefois, son absence entrave notablement la culture des végétaux supérieurs dans les solutions aqueuses (Nobbe, Bayer, Aschoff); d'ailleurs Knop et Dworzak n'ont vu aucune modification défavorable en effectuant une culture de maïs dans un milieu absolument privé de chlore.

Chez les animaux, au contraire, le chlore se rencontre d'une manière constante dans les humeurs; les tissus le retiennent avec une avidité qui a été mise en évidence par les études récentes sur les cures de déchloruration, et qui serait bien en faveur de la théorie de Quinton. Le chlore semble aider aux échanges entre l'intimité cellulaire et le milieu intérieur et nous avons vu l'influence des chlorures sur l'action de certaines diastases hydrolysantes (§ 552).

Parmi les autres halogènes, le rôle de l'iode chez les animaux supérieurs a été mis en évidence par Chatin, puis par Baumann. Sa présence paraît indispensable au fonctionnement des glandes thyroï-

diennes. D'autres auteurs, en particulier Bourcet, ont montré la présence constante de l'iode dans les tissus d'un grand nombre d'espèces animales. Le fluor et le brome sont également assez répandus chez les animaux et les végétaux; mais on sait peu de chose sur leur rôle et leur importance biologiques.

580. *Éléments minéraux secondaires.* — A côté de ces éléments chimiques principaux et de leurs succédanés possibles, on peut ranger quelques corps dont l'utilité chez les êtres vivants semble incontestable.

En premier lieu, se trouve le zinc dont le mode d'action a été spécialement étudié par Risse et par Javillier, tant chez les moisissures que chez les végétaux supérieurs.

Le pierre a montré récemment qu'il pouvait être remplacé dans son action par le cadmium ou le glucinium.

Le silicium est également très répandu chez les êtres vivants. Chez les animaux, il n'a jamais été démontré qu'il fût indispensable. D'après Gaube, ce métalloïde se localise principalement dans les tissus ayant comme origine le feuillet externe du blastoderme. Chez les végétaux, sa présence dans le liquide Raulin indique son utilité. Néanmoins Sachs, Knop, Jodin ont cultivé des céréales sur des milieux complètement dépourvus de silice. Mais Kreuzhage et Wolff, expérimentant sur de l'avoine, dans ces conditions, ont observé une diminution sensible de récolte. Boullanger a signalé l'influence favorisante du silicate de soude sur le céleri et la pomme de terre. Certains cryptogames, les équisétacés, les diatomées, sont particulièrement sensibles à cette action.

L'influence favorisante du bore a fait principalement l'objet des recherches d'Agulhon, qui a consacré sa thèse à l'étude de cette question.

Quant à l'aluminium, malgré son extrême diffusion dans les sols arables, il n'existe qu'en faible quantité dans les cendres de quelques végétaux. Chez les lycopodes, toutefois, on en trouve des quantités notables (Wolff, Church, Berthelot et André, Yoshida). Son influence favorisante sur le développement de *Aspergillus niger* fit supposer à Stoklasa que son action ne saurait être considérée comme négligeable. D'après cet auteur, l'action de l'aluminium serait fréquemment couplée avec celle du manganèse et s'exercerait principalement dans la photosynthèse. Il y a peu de chose à dire sur la présence des autres corps simples, Hg, Co, Ni, Pb, Sb, Ti, etc., qui ne semblent exister qu'à l'état accidentel dans les êtres vivants.

Notons néanmoins qu'un élément qui ne se rencontre que rare-

ment dans les plantes, l'uranium, a donné une augmentation notable de récolte dans les expériences de Boullanger sur la betterave.

581. *Couplage des éléments minéraux. Optimum de concentration.* — Deux faits généraux dominant l'histoire des éléments minéraux nécessaires à la vie.

En premier lieu, apparaît le couplage. Ce n'est pas tel ou tel corps qui est particulièrement nécessaire : c'est l'ensemble des éléments. Pour les minéraux de deuxième rang, l'augmentation de récolte due à l'union de deux corps, est supérieure à la somme des effets obtenus par l'adjonction d'un seul. Javillier et Bertrand ont très nettement établi ce fait en ce qui concerne le manganèse et le zinc.

En deuxième lieu, la courbe des concentrations qui définit l'action favorisante d'un des éléments nécessaires ou simplement utiles présente toujours une branche ascendante et passe par un maximum auquel succède une branche descendante. Il existe donc, pour chaque corps, un optimum de concentration variable suivant les familles, les genres et les espèces, et qui peut être, soit absolu, soit corrélatif de la concentration d'un autre élément.

Il est intéressant de relever que ces lois du couplage et de l'optimum, que nous avons déjà signalées dans le chapitre précédent au sujet de l'action des substances minérales sur les diastases, rappellent d'une manière frappante les lois du couplage et de l'optimum que nous avons vu caractériser les phénomènes de phosphorescence (§ 207 et 208).

582. *Résumé.* — En résumé, voici les corps simples qui semblent nécessaires ou utiles au développement des êtres vivants, en dehors des quatre éléments H, O, C, Az.

| | |
|---|-------------------------------------|
| Animaux : nécessaires | K. Na. P. Mg. S. Ca. Fe. Cl. As. I. |
| — : utiles | Mn. Si. Zn. F. Cu. |
| Végétaux inférieurs : nécessaires | K. P. Mg. S. |
| — : utiles à divers degrés | Fe. S. Mn. Zn. |
| Végétaux supérieurs : nécessaires | K. P. Mg. S. Ca. Fe. |
| — : utiles à divers degrés | Rb. Mn. Zn. F. B. Si. Na. Cl. |

BIBLIOGRAPHIE

- BERNARD PALISSY. Cité par Grandeau.
 SENNEBIER. *Physiologie végétale*, 1800, t. 3, p. 28-45.
 DE SAUSSURE. *Recherches chimiques*, 1804, p. 261.
 SPRENGEL. *Die Lehre vom Dünger*, 1839, p. 1-351.
 LIEBIG. *Chimie organique appliquée à l'agriculture et à la physiologie*. Brunswick, 1840.

- BOUSSINGAULT. *Agronomie chim. agric.*, vol. I.
- WIEGMANN et POLSTORFF. *Ueber die anorg. Besandthe d. Pflanzen*, 1842.
- SALM HORSTMAR. *Journ. f. prakt. chem. passim* de 1849, t. 46, à 1855, t. 61.
- HELLRIEGEL. *Jahresb. d. Agricultur. chem.*, 1861-62; *Beiträge z. d. naturw. Grundlagen d. Ackerbaues*, 1883, *Unters. ueber die Steckstoffnahrung*, 1888.
- WOODVARD. *Philosoph. Trans.*, 1699, t. 21, p. 208.
- DUHAMEL DE MONCEAU. *Naturgesch. d. Bäume*, 1765, t. 2, p. 160.
- SACHS. *Wien. Akad.*, 1858, t. 26, p. 331. *Versuchsstat.*, 1860, t. 2, p. 22 et 224; *Experimental physiol.*, 1865, p. 144.
- KNOP. *Versuchsstat.*, 1861, t. 3, p. 295, 1884, t. 30, p. 203; *Kreislauf. d. Stoffes*, 1865, p. 614.
- STORMANN. *Ann. d. Chem. und Pharmac.*, 1862, t. 121, p. 314.
- NOBBE. *Versuchsstat.*, 1864, t. 6, p. 40, 343; 1870, t. 13, p. 331.
- RAULIN. *Ann. des sciences naturelles*, 1869, série V, t. 2, p. 224.
- OLTMANN. *Monatsber. Berlin. Akad.*, 1891, p. 201. *Jahrb. f. wissen. Bot.*, 1892, t. 23, p. 405; *Flora*, 1893, p. 51.
- G. VILLE. *Les engrais chimiques*, 1868-70, *passim*, 1878-1898.
- GRANDEAU. *Chimie et physiologie appliquée à l'agriculture*, Berger-Levrault, Paris, 1878. *L'épéissement du sol et les récoltes*, Hachette, Paris, 1889, etc.
- RAULIN. *Ann. chim. et phys.*, série IV, 1871, t. 24, p. 266.
- LOEW. *Bull. of the V. S. Depart. Agriculture*, 1899, n° 18, p. 44.
- JAVILLIER. *C. R. Acad. sciences*, 1907, t. 145, p. 121; 1908, t. 146, p. 365; 1911, t. 152, p. 1337, 153, p. 1177; 1912, t. 154, p. 383, t. 155, p. 190.
- GÖSSL. *Beith. bot.*, t. 18, p. 119.
- JAVILLIER et BERTRAND. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 151, p. 225, 900.
- JAVILLIER et SAUTON.
- M^{re} ROBERT. *C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 153, p. 1175.
- AGULHON. *Th. fac. sciences*, Paris, 1910.
- PASTEUR. *Mém. sur la fermentation alcoolique*. *Ann. chim. et phys.*, 1859, t. 58.
- A. MAYER. *Untersuchungen ueber alkoholische Gähierung*. Heidelberg, 1869.
- BENEKE. *Botan. Zeitung.*, 1896, p. 97. *Bot. Centralbl.*, 1894, t. 60, p. 195; *Jahrb. f. wiss. Bot.*, 1893, t. 28, p. 487.
- KUSSEROW. *Brennerei Zeitung*, 1897, p. 318.
- ELION. *Centrabl. f. Bakt.*, 1899, t. 14.
- STERN. *Proc. of the chem. Society*, 1898, p. 182.
- EFFRONT. *Bull. Soc. chimique*, série III, 1891, t. 5, p. 476.
- BAUMANN. *Zeitschrift f. phys. chem.*, 1896, t. 21, p. 319; t. 22, p. 1.
- Münchener med. Wochenschrift*, 1896, p. 309.
- A. GAUTIER. *C. R. Acad. sciences*, *passim*, 1899, 1903, t. 129, 130, 131, 134, 135, 137.
- Bull. Soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 31, 466.
- G. BERTRAND. *Ann. Inst. Pasteur*, 1902, t. 16, p. 533. *Ann. chim. et phys.*, série VII, t. 28, p. 242. *C. R. Acad. sciences*, 1902, t. 134, p. 1434; t. 135, p. 809, 1903; t. 136, p. 1083; t. 137, p. 266.
- LOEB. *La dynamique des phénomènes de la vie*. Paris, Alcan, 1908, p. 144.
- PAULI. *Wiener Akad. Anz.*, 12 oct. 1899.
- GAUBE. *Cours de minéralogie biologique*. 4 volumes, Paris, Maloine, 1897-1903.
- QUINTON. *Eau de mer milieu organique*, Paris, Masson, 1912, 2^e édit.
- JOUBIN. *La vie dans les Océans*. Paris, Flammarion, 1912.
- KEMMERICH. *Physiol. Wirkung der Fleischbrühe*, Diss. Bonn, *Arch. Physiol.*, t. 2.
- DEHN. *Ueber die Ausscheidung der Kalisalze*. Diss. Rostock, 1876.
- CADET DE GASSICOURT. *Journ. Pharmacie*, 1818, p. 331.
- WEIGELT. *Ber. über d. Verhandl. d. Sachs. Ges. d. Wiss.* Leipzig, 1869, t. 21, p. 19.
- HOFFMANN. *Botan. Zeitung*, 1877, p. 244.
- MOLISCH. *Bot. Centralbl.*, 1894, t. 60, p. 167, *Wien. Akad.*, 1894, t. 103, p. 566, 1855; t. 104, p. 799, 1896; t. 105, p. 633.
- BUNGE. *Zeitschrift. f. biol.*, 1873, t. 9, p. 104, 1874; t. 10, p. 3, et 295. *Zeitsch. f. physiol. chem.*, 1899, t. 28, p. 300. *Cours de chimie biologique et pathologique*, trad. française, Carré, 1891.
- GÉRARD. *Ann. Institut Pasteur*, 1912, t. 26, p. 986.
- GRIGNARD. V. exposé général dans *Revue scientifique*, 1913, 51^e année, 449.
- LOEW. *Versuchsst.*, 1866, t. 8, p. 152.
- NOEGELI. *Bot. mittheil.*, 1891, t. 3, p. 461.
- E. GRIS. *Action des composés ferrugineux sur la végétation*; *C. R. Acad. sciences*, 1844-1847.
- ZIMMERMANN. *Beitrage z. Morphol. und Physiologie*, 1893, t. 1, p. 53.

- GENTH, v. Gorup Besanez, *Chimie physiologique*, 1880.
 CHATIN ET MUNTZ. *C. R. Acad. Sciences*, 1894, t. 118, p. 17.
 LAPICQUE. *Th. sciences*, Paris, 1897.
 PORTIER. *Th. médecine*, Paris 1898.
 RICHE. *Journ. pharm. chim.*, 1878, t. 27, p. 538.
 GRIFFITHS. *C. R. Ac. Sciences*, 1892, t. 114, p. 840.
 BERTRAND et MEDIGRECEANU. *Ann. Inst. Pasteur*, 1912, t. 26, p. 1013.
 DUC DE RICHEMOND. Cité par Jolly.
 JOLLY. *Les phosphates, leurs fonctions chez les êtres vivants*. Paris, O. Carré, 1887.
 BOUILHAC. *Ann. Agron.*, 1898, t. 24, p. 561.
 BOULLANGER. *Ann. Inst. Pasteur*, 1912, t. 26, p. 456.
 BEYER. *Versuchsstat.*, 1869, t. 2, p. 262.
 ASCHOFF. *Landwirth. Jahrb.*, 1890, t. 19, p. 113.
 KNOP et DWORZACK. *Ber. d. Sachs Gesells. d. Wissensch.*, 1875, p. 61.
 CHATIN. *C. R. Acad. sciences*, 1850, t. 31, p. 280; 1851, t. 32, p. 669; 1858, t. 46, p. 399; 1866, t. 62, p. 349, *Ann. Soc. météor. France*, 1859, t. 7, p. 50.
 BOURCET. *C. R. Acad. sciences*, 1899, t. 128, p. 1120; 1900, t. 131, p. 392; 1901, t. 132, p. 1364. Thèse médecine, Paris, 1900.
 RISSE. Cité par Sachs, *Experimental physiologie*, 1865, p. 153.
 LEPIERRE. *C. R. Acad. Sciences*, 1913, t. 156, p. 218 et 409.
 JODIN. *Ann. chim. et phys.*, série v, 1884, t. 30, p. 485.
 KREUZHAGE. *Versuchsstat*, 1884, t. 30, p. 161; KREUZHAGE et WOLFF. *Aschenanalysen*, 1871, p. 134.
 CHURCH. *Proc. Royal Soc. London*, 1888, t. 64, p. 121.
 BERTHELOT et ANDRÉ. *C. R. Acad. Sciences*, 1895, t. 120, p. 288.
 YOSHIDA. *Bot. Jahresber.*, 1890, p. 50.
 STOKLASA. *C. R. Acad. Sciences*, 1911, t. 152, p. 1340; 1912, t. 155, p. 1696.

CHAPITRE XXXVIII

ACTION DE LA TEMPÉRATURE SUR LES DIASTASES

583. *Complexité de l'action thermique.* — L'influence des variations de température sur les diastases est loin d'être une action simple et, bien que certains auteurs aient voulu l'exprimer par une formule unique, il est nécessaire de soumettre cette question à une analyse détaillée pour comprendre les faits contradictoires résultant des expériences.

Et d'abord, on peut distinguer l'action de la chaleur sur l'action diastasique de l'influence de la température sur la diastase elle-même. La première est, en effet, nettement favorisante par l'intervention de divers facteurs que nous allons étudier; la seconde, au contraire, est d'autant plus nuisible que le gradient calorifique est plus élevé. De la combinaison de ces deux effets inverses, résultent les variations de la courbe représentant l'action de la chaleur sur les réactions diastasiques.

ACTION FAVORISANTE DE LA CHALEUR

584. *Point de vue chimique.* — Si nous nous plaçons au point de vue purement chimique, nous voyons que la température peut faire sentir son influence sur l'équilibre auquel aboutissent les réactions diastasiques, de deux manières principales : soit en modifiant la position d'équilibre, soit en agissant sur la vitesse avec laquelle la réaction se dirige vers son but final.

Action sur la position d'équilibre. — A l'inverse des réactions chimiques ordinaires, les actions diastasiques ne peuvent être observées que dans un écart relativement faible de température, qui se

chiffre par quelques dizaines de degrés de 0 à 90° au maximum dans les conditions expérimentales, et qui est moindre encore, de 10 à 50° environ, si on les étudie chez les êtres vivants.

Or la constante d'équilibre est fonction de la température absolue et de la valeur thermochimique de la réaction, comme l'indique la formule fondamentale de Van't Hoff

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

dans laquelle K représente la constante d'équilibre, U la chaleur totale dégagée dans le calorimètre, et T la température absolue.

Lorsque la quantité de chaleur dégagée dans une réaction est faible, comme c'est le cas pour la plupart des processus diastasiques, on voit que la position d'équilibre est peu influencée par les changements de température. C'est du reste ce qu'indique l'expérience.

Action sur la vitesse de réaction. — Il n'en est pas de même de la vitesse de la réaction. Nous avons vu que, d'après Van't Hoff, l'action de la température sur ce facteur est telle, qu'une élévation de 10° a pour effet habituel de doubler ou tripler la quantité de matière transformée dans l'unité de temps.

Cette action a été très étudiée théoriquement. La formule qui semble le mieux s'accorder avec les faits semble être celle d'Arrhénius :

$$K_2 = K_1 e^{\frac{\mu}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)}$$

dans laquelle K_1 et K_2 représentent les vitesses de la réaction aux températures absolues T_1 et T_2 , R la constante des gaz parfaits, e la base des logarithmes naturels. Cette formule permet de calculer μ , constante qui indique très nettement les variations de la vitesse suivant la température.

Le tableau suivant, emprunté à Euler, montre nettement les résultats obtenus par cette méthode en ce qui concerne diverses actions catalytiques.

| Auteurs. | Réaction. | Intervalle de température. | $\frac{K_2}{K_1 - 10}$ | μ |
|-----------------|---|----------------------------|------------------------|--------|
| Price | Acétate d'éthyle et eau . . | 78° à 50° | 2,4 | 17 390 |
| Euler | Formaldéhyde et soude. . . | 50° 85° | 3,6 | 24 900 |
| Spohr | Inversion du sucre par un acide | 25° 55° | 3,6 | 25 600 |

La quatrième colonne $\frac{K_2}{K_1 - 10}$ indique le rapport entre la vitesse

de la réaction à la température t et la vitesse à une température inférieure de 10 degrés.

Des mesures semblables ont été prises par différents auteurs en ce qui concerne les actions diastasiques. Euler a dressé un tableau des résultats obtenus; mais ce tableau est un peu tendancieux, car l'auteur a laissé de côté certaines déterminations, donnant des écarts plus considérables.

| Auteurs. | Réaction. | Intervalle de température. | $\frac{Kt}{Kt-10}$ | v |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------|--------|
| Kastle et Lævenhart . . . | Butyrated'éthyle. Ethérase. | 20° à 30° | 1,3 | 4 650 |
| Tammann | Saccharose. Invertine . . . | 20° 30° | 1,4 | 6 000 |
| Kjeldahl | Saccharose. Invertine . . . | 30° 40° | 1,5 | 7 800 |
| O'Sullivan et Thompson. | Saccharose. Invertine . . . | 40° 50° | 1,4 | 6 800 |
| Senter | Eau oxygénée. Catalase. . . | 0° 10° | 1,5 | 6 200 |
| Chodat | Tyrosine. Tyrosinase. . . . | 20° 30° | 1,5 | 7 200 |
| Euler et af Ugglass. . . . | Saccharose. Invertine . . . | 0° 20° | 2 | 11 000 |
| Vernon | Amidon. Amylase | 20° 30° | 2 | 12 300 |
| Vernon | Lait. Présure | 20° 30° | 2,1 | 13 400 |
| Vernon | Peptone de Witt. Trypsine. | 15° 25° | 2,3 | 14 300 |
| Tammann | Salicine. Émulsine | 15° 25° | 2,4 | 15 000 |
| Vernon | Peptone de Witt. Trepsine. | 15° 25° | 2,6 | 16 400 |
| Taylor | Triacitine. Lipase | 18° 28° | 2,6 | 16 700 |
| Fuld | Lait. Présure | 30° 40° | 3,2 | 22 000 |
| Bayliss | Caséine. Trypsine | 20°7 à 30°7 | 2,4 | 37 500 |
| Aberson | Sucre. Levure vivante . . . | 18° 28° | 2,7 | 15 600 |
| Herzog | Sucre. Levure vivante . . . | 15° 25° | 2,8 | 18 000 |

Toutefois la régularité relative indiquée par ce tableau n'est qu'apparente; car pour une même diastase, le rapport $\frac{Kt}{Kt-10}$ est très variable suivant les températures d'expérience. Ainsi le résultat indiqué par Euler comme étant obtenu par Tammann pour l'action de l'émulsine sur la salicine, se rapporte à une expérience faite entre 15° et 25°. Mais il ne faut pas perdre de vue que le même auteur, dans une expérience faite entre 60 et 70°, a obtenu pour le rapport $\frac{K 70^\circ}{K 60^\circ}$ le chiffre de 7,14.

Si l'on rapproche cette dernière valeur de la plus faible 1,3, il semble difficile d'admettre que les réactions diastasiques se conforment, même de loin, à la règle empirique de Van't Hoff, d'après laquelle la vitesse de transformation acquiert une valeur double ou triple pour une élévation de température de 10 degrés.

383. *Action de la chaleur sur la substance transformable.* — Il est, du reste, difficile de dégager, dans certains cas, l'accroissement de vitesse dû à l'action directe de la température, de l'accélération

ou du retard provoqué par les modifications qu'éprouve la substance à transformer sous l'influence de la chaleur. Par exemple, on sait depuis longtemps (Raspail, Guérin, Varry) que l'amidon est d'autant plus facilement attaqué par l'amylase de l'orge germé qu'il a été, au préalable, plus ou moins profondément modifié par la chaleur et que cette action est elle-même différente suivant la nature même de l'amidon considéré (Baranetzki, Zintner).

Inversement, le lait qui a subi l'influence de la chaleur, se coagule moins facilement que le lait cru sous l'influence de la présure (Lorcher).

Enfin, à des températures dépassant 60°, les matières albuminoïdes subissent des transformations qui sont susceptibles de modifier complètement leur digestibilité, ainsi que nous le verrons plus loin à propos des digestions brusques (Pozerski).

586. *Point de vue physique.* — En dehors des modifications dans la vitesse de l'action chimique proprement dite, les variations de température exercent une action puissante sur un certain nombre de facteurs physiques dont nous avons mis en relief le rôle important dans la marche des transformations diastases.

a) *Diffusion.* — Les réactions diastasiques se passant en milieu microhétérogène, la concentration du milieu transformable est diminuée à tout moment au voisinage du granule actif, par suite de la destruction de la substance transformable sous l'influence diastatique. La diffusion est un des éléments par lesquels l'homogénéité du milieu se rétablit; la chaleur, en augmentant la rapidité de diffusion, est susceptible d'exercer, par cela même, une influence indirecte dont il faut tenir compte.

b) *Mouvement brownien.* — Plus encore que la diffusion, le mouvement brownien contribue à maintenir homogène la concentration de la substance transformable dans le milieu qui baigne le granule diastatique. D'autre part, les chocs moléculaires sont d'autant plus nombreux et efficaces que le mouvement du granule est plus rapide. Or, nous avons vu que la température absolue figure au numérateur de la formule d'Einstein :

$$\Delta^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi a^2 \zeta}$$

Le rôle de la température dans l'accélération directe du mouvement brownien doit donc être envisagé.

c) *Viscosité.* — Quelle que soit la manière dont on puisse interpréter l'influence énorme de la viscosité du milieu sur les actions diasta-

siques, il est incontestable que la température, en modifiant profondément cette viscosité, exerce par ce moyen une influence accélératrice sur la vitesse de transformation. En expérimentant sur des milieux isovisqueux à des températures différentes, nous avons constaté, Bresson et moi, que la diminution de la viscosité du milieu semble même être le mode d'action le plus puissant de la chaleur sur la rapidité des réactions enzymatiques.

d) Nous avons étudié (chap. xxxv) l'importance des ions H^+ et OH^- comme catalyseurs. Or la chaleur augmente sensiblement l'ionisation de l'eau, c'est-à-dire sa dissociation en ions H^+ et OH^- . Kolrausch a, en effet, montré que la concentration en ions-grammes de H^+ par litre d'eau est :

| | |
|-------|--------------------------|
| à 0° | de $0,35 \times 10^{-7}$ |
| à 18° | de $0,80 \times 10^{-7}$ |
| à 50° | de $2,48 \times 10^{-7}$ |

L'action de cette ionisation semble n'être pas négligeable et jouer un rôle important dans l'hydrolyse spontanée du saccharose, de l'amidon (Aggazzotti), des albuminoïdes (Brailsford Robertson), etc.

Son influence sur l'augmentation de la vitesse des actions diastases par la chaleur est certaine et doit être prise en considération.

L'action accélératrice de la température sur les réactions, dues aux enzymes, est donc un phénomène extrêmement complexe et l'on conçoit difficilement l'utilité de formules empiriques bloquant ensemble tous les facteurs qui y contribuent sans déterminer l'importance de la part à attribuer à chacun d'eux. Il semble qu'il y aurait, au contraire, plus d'intérêt théorique à déterminer la valeur relative de ces divers modes d'action que de vouloir les confondre dans une loi, qui ne peut avoir qu'une trompeuse apparence de rigueur.

ACTION NUISIBLE DE LA CHALEUR

587. *Action destructive de la chaleur sur la diastase.* — Lorsque l'on chauffe une solution diastatique à l'ébullition pendant quelques minutes, on constate, après refroidissement de la liqueur, qu'elle a complètement perdu son pouvoir fermentatif. On dit que la diastase est tuée par la chaleur et, comme le degré thermique auquel il est nécessaire de porter la solution pour la rendre inactive varie selon les diastases, on dit qu'il existe pour chaque ferment une température mortelle, pouvant servir à la caractériser.

Si l'on examine de près le phénomène, on voit qu'il est moins

Influence de l'espèce diastasique. — Ces considérations expliquent combien il est difficile d'assigner une température mortelle caractéristique à chaque diastase. Les recherches de Huerre sur la maltase sont, à ce point de vue, très caractéristiques. Cet auteur a déterminé les températures mortelles de maltases provenant de divers végétaux et a obtenu de grandes différences entre celles de plantes d'espèces très voisines. Ainsi, par exemple, la maltase du maïs blanc hâtif est détruite à 65°, alors que celle du maïs jaune hâtif est à peine altérée à cette température et garde encore une partie de son pouvoir après un chauffage à 80°.

Faut-il voir, dans ces différences, une propriété particulière de la diastase ou simplement une influence plus ou moins protectrice du milieu? Il est probable qu'il y a lieu de tenir compte de ces deux facteurs. Nous venons de voir, en effet, l'importance du milieu; il est néanmoins incontestable que l'altération par la chaleur n'est pas la même pour tous les enzymes.

Cela est si vrai que le chauffage d'une solution diastasique est une des méthodes les plus employées pour séparer les diastases les unes des autres.

Entre la méthylglucase de Bresson, qui est détruite à 45°, et la laccase, qui peut supporter un chauffage à 80°-90° (Kastle), ou la papaine, qui est encore active après un chauffage de quelques minutes à 90° (Pozerski, Gerber), la myrosine qui, selon Guignard, n'est détruite qu'à 81°, la marge est trop grande pour que l'on puisse attribuer à l'influence seule du milieu de pareils écarts. Dans la solution complexe des ferments solubles qui forment la diastase du malt, on attribue à une inégalité de résistance à la chaleur des enzymes agissant sur l'amidon ou les dextrines, la conservation du pouvoir liquéfiant avec diminution du pouvoir saccharifiant, que l'on observe après avoir soumis la solution diastasique à 68°-70°, ainsi que l'ont observé E. Duclaux, Kjeldahl, Brown et Héron. Il est à noter toutefois que Maquenne et Roux ont donné de ce phénomène une interprétation différente.

De toute manière, on peut considérer que, sauf quelques exceptions, la température qui supprime toute action diastasique dans une solution relativement pure de concentration moyenne, oscille entre 60° et 70°.

588. *Mode d'action de la température sur les diastases.* — Est-il possible de pénétrer plus avant dans l'intimité du phénomène et de comprendre par quel mécanisme l'élévation de la température produit la disparition du pouvoir diastasique?

E. Duclaux invoquait l'oxydation; mais nous ne croyons pas que les données nouvelles sur la nature colloïdale des enzymes soient compatibles avec cette explication.

Lorsqu'on chauffe une solution diastasique rendue aussi limpide que possible, on peut constater le plus souvent, en même temps que la destruction du pouvoir diastasique, l'apparition d'un louche d'abord léger, qui s'accroît et peut aller jusqu'à l'opacité complète. Ce phénomène est dû à la coagulation des matières albuminoïdes en pseudosolution dans la liqueur.

Il y a le plus souvent corrélation évidente entre cette coagulation et l'action de destruction des propriétés fermentatives. Bayliss, par exemple, a observé que la sucrase en solution sucrée concentrée conserve son pouvoir inversif après chauffage à 80° et que, dans ce cas, la solution reste limpide. En l'absence de sucre, au contraire, le liquide se trouble, en même temps que l'on constate un affaiblissement progressif de l'action diastasique.

On pourrait donc croire que la coagulation détruit la diastase elle-même et, de fait, de nombreux auteurs se sont ralliés à cette interprétation. Si l'on examine néanmoins le phénomène de plus près, on voit que cette déduction n'est pas rigoureuse. J'ai montré, il y a une douzaine d'années, que, si l'on augmente par des vaccinations le pouvoir antitryptique du sang et que l'on chauffe le sérum à 70-75°, il se coagule et son adjonction à un mélange de lait et de trypsine n'empêche plus l'action digestive de cette dernière. Néanmoins, si l'on fait agir la trypsine sur le sérum coagulé, on n'observe aucune digestion, alors qu'au contraire la diastase liquéfie et peptonise rapidement soit le sérum normal, soit le sérum d'animal vacciné ayant subi pendant dix minutes au bain-marie la température de 100°. De même, Rettger a montré que le fibrin ferment, précipité par la chaleur, peut être réactivé par une solution étendue de soude. Il semble donc que la coagulation ne détruit pas nécessairement les propriétés fermentatives, mais qu'elle les immobilise sur le précipité qui adsorbe la diastase.

Inversement, la trypsine en solution alcaline est détruite par la chaleur sans qu'il apparaisse aucun trouble. On peut donc en déduire que la coagulation et la destruction de la diastase sont souvent connexes, mais que l'une n'est pas forcément liée à l'autre.

589. *Importance de l'état colloïdal.* — Si l'on considère les diastases non comme des corps chimiques définis, mais comme des complexes colloïdaux, on comprend facilement que les modifications apportées par l'élévation de température puissent en modifier pro-

fondement les propriétés. Ces modifications peuvent être dues à l'augmentation de l'ionisation de l'eau et des électrolytes dissous et, d'autre part, aux changements dans la répartition de ces derniers entre les granules et le liquide. On sait, en effet, la grande influence de la chaleur sur les phénomènes d'adsorption.

Enfin les chocs moléculaires sont modifiés dans leur fréquence et dans leur force par les variations de la viscosité du milieu liquide et cela peut ne pas être étranger aux phénomènes de coagulation.

590. *Phénomènes de digestion brusque.* — Pozerski, en collaboration avec Mouton et Delezenne, a décrit sous le nom de digestion brusque un curieux phénomène, lié à l'action de la chaleur sur la peptonification de l'albumine par la papaïne. L'ovalbumine reste, en effet, à peu près inattaquée par cette diastase aux environs de 40°, mais si l'on porte le milieu à l'ébullition pour détruire l'enzyme, on constate qu'une part importante de la matière albuminoïde a perdu la propriété de coaguler sous l'action de l'acide trichloracétique et a été transformée en peptone. En observant les phénomènes de plus près, Pozerski a vu que la digestion commence faiblement vers 63°, mais ne prend une certaine importance qu'à 80°, pour arriver à son maximum à 90°; à une température supérieure, la papaïne est détruite. La digestion est si rapide qu'en pulvérisant de la papaïne dissoute dans l'eau, à la surface d'une solution albuminoïde en ébullition, on obtient une digestion nette, malgré le court espace de temps nécessaire pour porter, dans ces conditions, la diastase à la température de destruction.

Les mêmes phénomènes ont été observés avec du sérum, ^{des tissus} animaux, des albuminoïdes végétales. La papaïne de Merck, ^{le latex,} desséché ou frais, de *carica papaya*, la broméline de l'ananas se sont montrés également actifs.

Les conclusions de Pozerski ont été corroborées par les expériences de Jonescu, de L. B. Mendel et Alice Blood, qui ont conduit les mêmes résultats.

E. W. Schmidt, étudiant la destruction de la trypsine par la chaleur, a observé les mêmes phénomènes de digestion brusque au voisinage de la température de destruction. Bresson et moi avons vu que, si l'on suit de très près la destruction de la sucrase et son action inverse, on peut constater une action brusque devant peu la disparition du pouvoir fermentatif.

Ces phénomènes sont d'une interprétation assez difficile; ils ne peuvent être considérés comme le résultat de l'augmentation d'activité due simplement à l'élévation de température; car la formule

empirique d'Arrhénius ne leur semble pas applicable. Faut-il, avec Pozerski, faire jouer un rôle important à la modification subie par l'albumine sous l'influence de la chaleur? En tout cas, cette interprétation ne saurait s'appliquer à l'action brusque de la sucrase que nous avons observée.

Il semble plus indiqué d'attribuer le redoublement d'activité précédant la destruction de la diastase à une modification critique dans les phénomènes d'adsorption entre le granule et le milieu, modification qui serait intermédiaire entre l'état enzymatique et l'état inactif.

591. *Optimum de température.* — Le développement que nous avons donné à l'étude des deux effets contraires de la chaleur sur les diastases nous permettra d'être bref sur la question de l'optimum de température:

Si, en effet, on veut, comme l'ont fait E. Duclaux, Blackman et Miss Matthei Sachs, traduire ces deux actions par des courbes, on voit que l'une est ascendante et l'autre descendante et qu'elles se coupent forcément en un point déterminé. La superposition des deux actions sera donc représentée par une courbe résultante présentant un maximum au voisinage du point d'intersection des deux lignes. Le degré thermique correspondant sera la température optima, c'est-à-dire celle de la plus grande activité de la diastase.

Cet optimum de température a été regardé, par les uns, comme la meilleure caractéristique de chaque diastase, par les autres, comme une preuve de la nature vitale de l'action diastasique. Mais l'analyse que nous venons d'en donner montre que l'on ne saurait attribuer à ce caractère une telle importance.

L'optimum, correspondant au point d'intersection des courbes d'action et de destruction, ne saurait être considéré comme fixe, puisque nous avons montré, plus haut, que les conditions extérieures produisent, dans un sens ou dans l'autre, des modifications profondes de ces courbes. Il peut en résulter de tels déplacements de l'optimum que ce point ne saurait servir que dans une très faible mesure, à caractériser tel ou tel ferment soluble.

Il est, néanmoins, intéressant de noter l'adaptation naturelle des diastases aux conditions de température qui leur sont habituelles. Ainsi, chez les animaux à sang froid, les diastases protéolytiques des sucs digestifs présentent un optimum thermique très inférieur à celui des ferments solubles sécrétés par les animaux isothermes (Fick, Murisier, Hope Seyler).

Dans d'autres cas, comme l'ont signalé Bertrand et Compton pour

la cellulase, l'écartement entre la température optima et la température de destruction peut servir à différencier une diastase des ferments voisins.

D'autre part, tout catalyseur destructible par la chaleur présente les deux mêmes courbes convergentes aboutissant à un optimum thermique. On ne saurait donc considérer cet optimum comme résultant d'une action vitale (contrairement à l'opinion de J. Duclaux). Ernst, du reste, a directement démontré que l'action du platine colloïdal sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène présente un optimum de température, analogue à celui des enzymes. Il ne s'agit donc là que d'un phénomène physicochimique, très explicable sans l'intervention des forces mystérieuses de la biologie.

BIBLIOGRAPHIE

- VAN'T HOFF. *Études de dynamique chimique*, Amsterdam, 1884. — *Leçons de chimie physique*, 1^{re} partie, p. 227 et suiv., Paris, Hermann, 1898.
- ARRHÉNIUS. *Zeitschf. f. phys. Chem.*, t. 4, p. 226.
- EULER. *Allgemeine Chemie der Enzyme*, Wiesbaden, 1910, p. 167.
- KASTLE et LÖEVENHART. On lipase, the Fat-splitting Enzyme and the reversibility of its Action. *Am. Chem. Journ.*, 1900, t. 24, p. 491-525.
- TAMMANN. Die reactionen der ungeformten Fermente. *Zeit. f. physik. Chemie*, 1895, t. 18, pp. 426-442.
- KJELDAHL. *Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet*, Copenhagen, 1879, 1881.
- O'SULLIVAN et THOMPSON. Invertase : A contribution to the History of an Enzyme or unorganised Ferment. *Trans. Chem. Soc.*, 1890, t. 57, p. 834-931.
- SENER. *Zeitschrift f. phys. Chem.*, t. 44, p. 257.
- CHODAT. *Arch. scien. phys. et natur.*, 1907, t. 23, p. 13.
- EULER et af UGLASS. Der Temperatur coefficient der Invertase. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1910, t. 65, pp. 124-140.
- VERNON. *Journal of Physiologie*, 1902, t. 27, p. 190; *id.*, 1903, t. 30, p. 364.
- TAYLOR. *Journal. Biol. Chem.*, 1906, t. 2, p. 87.
- FULD. *Hofmeister Beitr.*, 1908, t. 2, p. 169.
- BAYLISS. The kinetics of trypsin action. *Archives des sc. biolog.*, 1904, t. 11. *Suppl.* pp. 261-296.
- ABERSON. La fermentation alcoolique. *Rec. trav. chimiques, Pays-Bas*, 1903, t. 22, p. 78-132.
- R. HERZOG. Ueber alkoholische Gährung. *Zeitschrift f. physiol. Chem.*, 1902, t. 37, pp. 149-160.
- GUÉRIN VARY. *Ann. chim. et de phys.*, 1835, t. LX, p. 32.
- LORCHER. *Pflugers Archiv.*, 1897, t. 69, p. 141.
- KOHLRAUSCH.
- AGGAZZOTTI. Osservazioni ultramicroscopiche sui processi fermentativi. *Zeits. f. Allgem. Phys.*, 1907, t. 7, p. 62-85.
- BRISLIFORD ROBERTSON. On some chemical properties of casein, etc. *Journ. Biol. Chem.*, 1907, t. 2, pp. 317-383.
- ARRHÉNIUS. *Immunochemie*.
- BIERNACKI. *Zeitschf. f. biol.*, t. 28, p. 49.
- PUGLIESE. *Pflugers Archiv.*, 1897, t. 69, p. 115.
- EFFRONT. *Les Enzymes et leurs applications*, Paris, Gauthier-Villars, 1899.
- E. W. SCHMIDT. Enzymologischen Mitteilungen. *Zeitschr. f. phys. Chemie*, 1910, t. 67, p. 314.
- HUFNER. *Pflugers Arch.*, t. 60.
- KUHNE. *Unters. der phys. Instit. zu Heidelberg*, t. 1.

- SALKOWSKI. *Virchows Archiv.*, t. 70 et 71.
- A. SCHMIDT. *Centr. bl. f. med. Wissensch.*, 1876, n° 29.
- HUERRE. Contribution à l'étude de la maltase. Thèse doctorat sciences, Paris, 1910.
- BRESSON. Sur l'existence d'une méthylglucase spécifique dans la levure de bière. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 151, p. 483.
- GUIGNARD. Sur la localisation du principe actif des crucifères. *Journ. de botanique*, 1890. — *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1890, III, 249 et 920.
- KASTLE. *Chem. Zbl.*, 1906, t. 77, I, p. 1534.
- GERBER. La presure du papayer. Son action sur le lait bouilli aux diverses températures. *C. R. Soc. biol.*, 1909, t. 66, p. 227.
- E. DUCLAUX. *Traité de microbiologie*, t. II.
- KJELDAHL. Recherches sur le ferment producteur du sucre. *Comptes rendus des travaux du laboratoire de Carlsberg*, 1879.
- BROWN et HÉRON. Contributions to the History of Starch audits Transformations. *Trans. Chem. Soc.*, 1879, t. 35, pp. 596-654.
- MAQUENNE et ROUX. Nouvelles recherches sur la saccharification diastasique. *C. R. Acad. sciences*, 1906, p. 1059, 1065, 1387, 1392.
- BAYLESS. *The nature of enzyme action*, Londres, Longmans Green, 1911.
- ACHALME. Recherches sur les propriétés pathogènes de la trypsine, etc. *Ann. Inst. Pasteur*, 1901, t. 15, pp. 737-752.
- RETTGER. The coagulation of Blood. *Amer. Journ. Physiol.*, 1909, t. 24, pp. 406-435.
- DELEZENNE. MOUTON et POZERSKI. Sur la digestion brusque par la papaïne. *C. R. Soc. biol.*, 1906, t. 60, p. 68, et p. 309.
- POZERSKI. Digestion rapide par la papaïne à haute température de quelques tissus animaux. *C. R. Soc. biol.*, 1908, t. 64, p. 1105. — Contribution à l'étude physiologique de la papaïne. Th. Doctorat es sciences, Paris, 1908.
- JONESCU. Ueber die einartige Verdaung des Hühner und Serumeiweiss durch Papain. *Biochem. Zeitschrift*, 1906, t. 2, pp. 177-187.
- L. MENDEL et ALICE BLOOD. Some peculiarities of the Proteolytic activity of papain. *Journ. of. biol. Chemistry*, 1910, t. 8, pp. 177-213.
- BLACKMAN et MISS MATTHOEI. Optima and limiting Factors. *Ann. of. botan.*, 1905, t. 19, pp. 281-295.
- SACHS. Ueber die obere temperatur-grenze der Vegetation. *Flora*, Regensburg, 1864, reproduit in *Gesamt. Abhand.*, 1892, t. 1, pp. 111, 136.
- FICK. Ueber das magenferment Kaltblutiger Thiere. *Lab. d. Wurzb. Hochsch.*, 1872, 1878, p. 181.
- MURISIER. *Id.*, 1873.
- HOPPE SEYLER. Ueber Unterschiede in chemischen Bau und der Verdaung höherer und niederer Thiere. *Arch. ges. Phys.*, 1877, t. 14, p. 395.
- G. BERTRAND et COMPTON. Influence de la température sur l'activité de la cellulase. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 151, p. 1076.
- JACQUES DUCLAUX. *La chimie de la matière vivante*, Paris, 1910, Alcan.
- ERNST. Ueber die Catalyse des Knallgases durch Kolloïdales Platin. *Zeit. f. physik. Chem.* 1901, t. 37, pp. 448-484.

CHAPITRE XXXIX

LA SÉCRÉTION DES DIASTASES

SÉCRÉTION DES DIASTASES PAR LES ORGANISMES UNICELLULAIRES

Lorsque l'on veut étudier le mécanisme intime de la sécrétion des diastases, on est surpris du petit nombre des travaux qui, malgré son importance capitale, se rapportent à cette question. Mais les recherches que cette étude nécessite sont situées sur les frontières de la morphologie et de la physiologie; aussi ne faut-il pas trop s'étonner de les voir ainsi négligées dans notre temps de spécialisation à outrance.

592. *Bactéries*. — Il semble pourtant que les observations sur la mise en liberté des ferments solubles par les êtres unicellulaires soit de nature à jeter un certain jour sur la nature même de ces substances; aussi, dans mes recherches sur les bacilles anaérobies appartenant au groupe tryptobutyrique, j'ai porté spécialement mon attention sur ce point.

On sait que les bacilles qui constituent ce groupe naturel : le vibron septique, le bacille du charbon symptomatique, le bacille du tétanos, le bacille du botulisme (van Ermenghem), le *bacillus putrificus coli* (Bienstock), le bacille du rhumatisme articulaire aigu (Achalme), identifié avec le *bacillus perfringens* (Veillon) et le *bacillus enteritidis sporogenes* (Klein), sécrètent une trypsine très active qui digère rapidement des cubes d'albumine cuite en milieu alcalin. Si l'on emploie la méthode de culture que j'ai préconisée et qui consiste à se servir de cubes de blanc d'œuf, placés dans trois ou quatre fois leur volume d'eau et contenus dans des tubes à essai que l'on étire après leur ensemencement et dans lesquels on fait le vide, on peut facilement suivre, sans ouvrir le tube, les phases de la sécrétion

de la trypsine. On voit ainsi que l'albumine reste intacte pendant les deux ou trois premiers jours de la culture et ne commence à s'altérer que vers le quatrième jour, pour se dissoudre progressivement jusqu'à disparition complète.

Si l'on examine le liquide après centrifugation ou filtration sur bougies de porcelaine dans une atmosphère de gaz d'éclairage, on ne constate la présence de la trypsine qu'à partir du quatrième au cinquième jour.

Corrélativement, l'examen microscopique ne montre, durant les deux ou trois premiers jours, que des bacilles constitués par une substance homogène et présentant une forme nettement accusée. Plus tard la spore du bacille apparaît; le corps bacillaire perd ses contours nets et commence à se résorber jusqu'à ce que la spore devienne complètement libre dans le liquide. C'est à cette disparition progressive du corps bacillaire qu'est liée l'apparition de la trypsine libre dans le milieu; le maximum du pouvoir digestif coïncide avec le moment où, tous les corps bacillaires ayant disparu, on ne trouve plus que des spores libres. Dans le cas où le bacille rencontre dans le milieu un hydrate de carbone fermentescible, aux dépens duquel il puisse produire des acides organiques, le processus est différent : la sporulation n'apparaît pas et le microbe perd rapidement sa vitalité en gardant la netteté de sa forme bacillaire. Dans ce cas, même après neutralisation, on ne trouve aucune trace de trypsine dans le milieu.

J'ai récemment contrôlé ces recherches à l'aide de l'ultramicroscope. En se servant de cubes d'albumine bien lavés et d'eau filtrée sur collodion, on obtient un milieu liquide à peu près optiquement vide. Le développement des bacilles ne s'accompagne, au début, de l'apparition d'aucune granulation et les corps bacillaires, à contours nettement limités, sont seuls observés. A partir du 3^e jour, dès que commence la résorption des corps bacillaires, on constate l'existence de granulations fines de volume très variable, animées d'un mouvement brownien intense et dont le nombre augmente rapidement en même temps que celui des spores libres, et le liquide prend bientôt l'apparence d'une solution colloïdale extrêmement riche en granules. Ces derniers proviennent des débris des corps microbiens et des produits de désintégration des cubes albumineux.

Dans ce cas, il semble donc bien établi que la sécrétion de la diastase protéolytique est fonction de la fonte du corps microbien. C'est à des conclusions semblables que sont arrivés Malfitano et Strada, dans leurs recherches sur la protéolyse du bacille du charbon, recherches reprises plus récemment par M^{lle} Lazarus.

Un phénomène analogue peut être constaté si l'on étudie la sécrétion des toxines diastases. Dans les cultures, le pouvoir toxique n'apparaît qu'à la longue, au fur et à mesure de l'autolyse des corps microbiens; c'est ainsi qu'il n'atteint son maximum qu'au bout de 15 à 20 jours pour le bacille tétanique, de 35 à 40 jours pour le bacille diphtérique.

Röttger a également étudié l'autolyse du *bacterium coli*, du *bacillus prodigiosus*, du *bacillus pyocyaneus*, en rapport avec la mise en liberté de leurs toxines et est arrivé aux mêmes résultats.

Il faut toutefois remarquer que l'autolyse microbienne ne dépend pas toujours du même enzyme. La preuve en est dans la différence de réaction du milieu, propice au phénomène. Alors que la fonte cellulaire des bacilles, appartenant au groupe tryptobutyrique, ne se produit qu'en milieu légèrement alcalin, l'autolyse de quelques autres microorganismes semble, au contraire, favorisée par une acidité légère¹.

Chez certains microbes, l'autolyse ne se produit pas et l'on est alors obligé de provoquer artificiellement la désintégration du corps microbien. Les toxines extraites semblent avoir été retenues à l'intérieur de la cellule bactérienne et les produits toxidiastatiques, ainsi obtenus, sont connus sous le nom d'endotoxines.

593. *Sécrétion des diastases par les levures.* — Nous allons peut-être pouvoir nous faire une idée concrète de ce que sont ces endo-diastases en examinant ce qui se passe dans l'action fermentative des levures.

A propos d'une levure étudiée dans un cas de pseudo-muguet du pharynx, j'ai étudié avec M. Troisier la morphologie comparée des levures vraies et des formes levures.

Le premier, je crois, j'ai vu et figuré, dans les levures en pleine action fermentative, l'existence, à l'intérieur du protoplasma, d'une ou plusieurs vacuoles contenant chacune une ou plusieurs granulations animées d'un vif mouvement brownien, si l'on examine la levure fraîche avant toute fixation ou coloration. Cette vacuole a été ensuite décrite par Janssens et Leblanc comme représentant le noyau de la levure. Wager a reconnu, plus tard, sa nature vacuolaire et Guillermond, dans ses études cytologiques sur les levures, a donné une bonne description de ces vacuoles qu'il montre être absolument indé-

1. Dans des travaux récents (*Ann. Institut Pasteur*, 1913, t. 27, p. 97), M. Nicolle, Alilain et Salimbeni, ont étudié l'autolyse microbienne tant au point de vue général qu'en ce qui concerne particulièrement le coli-bacille, le vibrion cholérique et quelques autres bactéries.

pendantes du noyau. Il a étudié, en même temps, les granulations contenues dans la vacuole et montré qu'elles se caractérisent par leur réfringence et leur métachromasie, c'est-à-dire la coloration rouge vineux qu'elles prennent sous l'action de certaines matières colorantes violettes ou bleues.

594. *Les vacuoles et les grains métachromatiques.* — La nature de ces grains métachromatiques a été très diversement interprétée pendant ces dernières années et mérite d'être brièvement étudiée ici.

Leur existence a été signalée dans les bactéries par Babès, Ernst, Bunge, Kuntzler et Busquet, Marx et Woithe, Krompecher, Fantham et Porter. Ils ont été spécialement décrits sous le nom de grains de volutine par Grimme, puis par Mayer, chez *Spirillum volutans*.

Guegen, Maire ont signalé leur présence chez les moisissures; Butschli, Lauterborn, Matruchoth et Molliard chez les Algues; Fauré-Frémiet, Hamburger, Swellengrebel, Reichenow, chez les infusoires.

Enfin, ils ont été l'objet d'une étude d'ensemble de la part de Guillermond et plus récemment de H. Pénau.

Tous ces auteurs sont d'accord pour considérer les corpuscules métachromatiques comme inclus dans des vacuoles et leur présence dans l'intérieur du protoplasma doit être considérée comme un accident de fixation. Ils se reproduisent par étirement. Si on les examine à l'état frais, ils apparaissent comme des grains réfringents, agités d'un mouvement brownien qui contraste avec l'immobilité du reste du protoplasma. L'ultramicroscope permet de faire ces observations avec beaucoup plus de netteté. Ces grains prennent vigoureusement les colorations et leur réaction caractéristique consiste à se colorer en rouge grenat sous l'action des colorants bleus (bleu de Löffler, bleu de Unna, thionine, violet de gentiane).

Certains auteurs ont voulu voir dans ces grains un facteur de virulence des microorganismes. Cette opinion, un peu téléologique, n'a pas été vérifiée; Guillermond et Pénau penchent plutôt vers l'opinion qui ferait des grains métachromatiques des réserves alimentaires.

Cette opinion me semble moins vraisemblable que celle qui consiste à leur attribuer une signification diastasiqne.

La comparaison avec les cellules métachromatiques connues sous le nom de Mastzellen, vient assez naturellement à l'appui de cette opinion.

Dans un mémoire de 1891, pour le concours des prix de l'internat des hôpitaux de Paris, je m'exprimais de la manière suivante au

sujet de ces cellules dont l'existence n'avait pas encore été signalée :

« Dans l'érysipèle phlegmoneux, la disparition des lésions n'est pas aussi simple que dans l'érysipèle ordinaire. Sur des coupes d'une oreille de lapin atteint d'érysipèle phlegmoneux, nous avons, en effet, étudié des cellules dont nous n'avons rencontré les analogues dans aucun autre cas d'érysipèle. Elles n'étaient bien visibles que sur les coupes colorées au bleu de Löffler qui agit sur elles comme un véritable réactif microchimique. En effet, tandis que les leucocytes et les autres cellules des tissus se colorent en bleu pâle et les microbes en bleu violet, les cellules dont nous parlons prennent une coloration rouge grenat. Cette coloration est fixée sur une substance granuleuse siégeant dans le protoplasma de la cellule et n'intéressant pas le noyau. Ce dernier est unique, volumineux et coloré en bleu clair.

« Sur les coupes de différents organes colorés par le bleu de Löffler, nous avons recherché des cellules présentant les mêmes réactions microchimiques. Nous les avons retrouvées, et alors en très grande abondance, dans le tissu réticulaire qui double la muqueuse intestinale et en moins grand nombre sur des coupes du mésentère. C'est là, nous semble-t-il, le point de l'organisme où on les trouve en plus grande abondance.

« Nous ne saurions préciser le rôle que jouent ces cellules dans la résolution des lésions phlegmoneuses. Elles remplissent peut-être un rôle diastasique que rend vraisemblable leur séjour habituel au voisinage du tube intestinal. Mais la présence et l'action des ferments solubles sont beaucoup plus nettes lorsque le processus phlegmoneux va jusqu'à la suppuration. »

Mon opinion à ce sujet se trouve aujourd'hui la même et je crois que les grains métachromatiques jouent un rôle important dans la genèse des ferments.

Revenons maintenant aux levures. Si l'on étudie l'action de celles-ci sur le saccharose (Fernbach, O'Sullivan, Pottevin et M^{me} Napias, E. Duclaux), on voit que, temporairement chez certaines espèces de levure, continuellement chez d'autres, l'inversion du sucre de canne ne se produit qu'à l'intérieur de la cellule de levure. Lorsque ce processus diastasique peut être observé dans le milieu extérieur, on constate à l'ultramicroscope qu'à côté des cellules de levure, présentant des granulations mobiles dans les vacuoles, il se trouve un grand nombre de granulations libres, provenant de la destruction totale ou simplement partielle des corps cellulaires. Dans certains cas même, il semble que la membrane cellulaire devient perméable aux granulations diastasiques.

Fischer et Lintner, étudiant la fermentation par *Monilia candida*, ont vu que, si ce microorganisme semble faire fermenter le saccharose sans l'invertir; c'est que l'inversion se fait à l'intérieur des cellules; en broyant les cellules de *Monilia*, ils ont obtenu un suc contenant de la sucrase.

L'on sait aussi que la zymase de Buchner ne diffuse pas hors des cellules, dans les conditions ordinaires. Après un traitement par l'acétone, on obtient néanmoins, par macération dans l'eau, un liquide fortement colloïdal, possédant très nettement les propriétés du ferment alcoolique.

595. *Sécrétion des diastases par les animaux monocellulaires.*
— Chez les végétaux inférieurs, les actions diastasiques intracellulaires ne peuvent porter que sur des matières cristalloïdes pouvant diffuser à travers la membrane qui limite la cellule. Mais si l'on s'adresse aux organismes monocellulaires de la série animale, on se trouve en présence de phénomènes plus nets dont l'analogie frappante est un argument puissant en faveur de notre hypothèse sur la signification digestive des vacuoles des levures et des végétaux monocellulaires.

L'attention des biologistes fut dirigée de ce côté par les études de Metchnikoff qui aboutirent à la théorie de la phagocytose; la digestion intracellulaire apparaissant comme le mode de protection des organismes vivants contre l'invasion des infiniment petits, le mécanisme de cette digestion fut étudié de plus près dans un grand nombre de travaux, parmi lesquels nous citerons surtout ceux de Metchnikoff, Hofer, Le Dantec, Rhumbler.

D'après Le Dantec, l'enchaînement des phénomènes est le suivant :

1° Les matières solides sont ingérées par les infusoires, soit indistinctement (amibes, infusoires à tourbillon), soit électivement (infusoires capteurs);

2° Les substances ingérées ne sont jamais en contact direct avec le protoplasma, mais sont contenues dans des vacuoles;

3° Le contenu des vacuoles est, au début, l'eau du milieu extérieur; il s'y produit dans tous les cas, même sans que la vacuole contienne de matière nutritive, une sécrétion acide qui neutralise l'alcalinité de l'eau et finit même par lui donner une acidité sensible.

La digestion se poursuit dans cette vacuole; les parties solubles assimilables diffusent dans le protoplasma et le résidu inassimilable, ainsi que les corps ingérés et non nutritifs, sont rejetés à l'extérieur.

Il faut donc admettre que des diastases digestives sont également sécrétées dans la vacuole. La nature en a été déterminée par Mouton,

qui a réussi à isoler, de cultures d'amibes sur gélose, une diastase protéolytique à laquelle il a donné le nom d'amibodiastase. Ce ferment digestif se rapproche de la trypsine, mais en diffère en ce qu'il continue à exercer son action en milieu faiblement acide.

Nous avons vérifié que les vacuoles digestives des infusoires contiennent des granulations agitées de mouvement brownien; on peut les observer, soit au microscope, soit mieux encore à l'ultra-microscope.

SÉCRÉTION DES DIASTASES PAR LES ORGANISMES PLURICELLULAIRES

596. *Végétaux inférieurs.* — L'étude de la sécrétion des diastases chez les moisissures et les champignons se rapproche beaucoup de ce que nous avons dit à propos des levures. Néanmoins la sécrétion des diastases par l'*Aspergillus niger* a fait l'objet de recherches intéressantes de Fernbach et de Malfitano.

Étudiant la sécrétion de la sucrase par l'*Aspergillus*, A. Fernbach a mis en évidence les faits intéressants suivants :

Si, après avoir lavé à l'eau distillée une culture de deux jours d'*Aspergillus* sur liquide Raulin, on broie le mycélium de manière à en extraire le suc cellulaire, on constate que ce liquide contient, en même temps que de la sucrase en abondance, une petite quantité de saccharose non interverti. A ce moment, il n'existe pas de sucrase dans le liquide extérieur. On peut donc supposer que pendant cette période, l'interversion du sucre se fait à l'intérieur des cellules, probablement dans les vacuoles dont est abondamment parsemé le protoplasma des filaments mycéliens. Puis, lorsque le sucre a disparu du liquide ambiant, la sucrase diffuse dans le milieu extérieur en même temps qu'elle diminue dans le suc cellulaire, sans que la somme des sucrares intérieure et extérieure atteigne jamais la quantité maxima qui correspond à celle que contient le suc cellulaire du deuxième jour.

Le tableau suivant de Fernbach indique bien la marche du phénomène.

| Nombre de jours. | Saccharose. | Sucro interverti. | Sucro consommé. | Acidité en acido tartrique. | Sucrase du liquide. | Sucrase des cellules. | Poids de la plante. |
|------------------|-------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| | Restants. | | | | | | |
| 2 | 1,36 | 2,36 | 0,92 | 0 ^{gr} ,293 | 2 | 38 | 0,65 |
| 3 | 0,22 | 1,65 | 2,57 | 0 ^{gr} ,358 | 3 | 47 | 1,265 |
| 4 | 0 | 0,7 | 3,74 | 0 ^{gr} ,267 | 5 | 45 | 1,78 |
| 5 | 0 | 0 | 4,44 | 0 ^{gr} ,143 | 10 | 44 | 1,65 |
| 6 | 0 | 0 | | 0 ^{gr} ,135 | 13 | 35 | 1,61 |

La diminution du poids de la plante à partir du quatrième jour semble bien indiquer que le passage de la diastase dans le milieu extérieur est corrélatif d'un phénomène d'autolyse de l'*Aspergillus*.

Ce fait a été mis hors de doute par les recherches de Malfitano sur la diastase protéolytique de l'*Aspergillus niger*. D'après cet auteur, la protéase se trouve en quantité maxima dans les cellules au moment où la sporulation est complète. A partir de ce moment, le contenu albumineux des tubes mycéliens subit une altération qui le solubilise et le fait passer avec la diastase dans le liquide extérieur. Suivant l'expression de Malfitano, l'apparition de la protéase dans le liquide de culture ne paraît pas liée à la vie, mais à la mort des cellules. Nous nous retrouvons en présence du phénomène d'autolyse, que nous avons déjà étudié à propos des bactéries et des levures.

597. *Végétaux supérieurs*. — Toute autre est la sécrétion des diastases dans les végétaux supérieurs. Là, en effet; la destruction cellulaire n'apparaît pas comme le principal facteur de sécrétion; mais on note, néanmoins, des modifications morphologiques très nettes des cellules chargées d'élaborer le ferment.

Les recherches sur ce point ont porté principalement sur les diastases du malt; Brown et Morris sont arrivés à établir, sur des bases précises, la localisation et le mécanisme de leur formation.

Si l'on examine un grain d'orge sur une coupe, on voit qu'il se compose de deux parties principales. La partie inférieure est constituée par l'embryon formé de la radicule enveloppée dans la coléorhize, de la plumule composée de petites folioles et de la tigelle qui relie les deux organes principaux.

Dans tout le reste du grain, on ne rencontre que des cellules polygonales remplies de grains d'amidon: c'est l'endosperme, uniquement destiné à servir de réservoir nutritif pour le développement de l'embryon.

« Ce sont les rapports entre cet embryon et ces réserves qui sont intéressants à saisir. Vis-à-vis de cet endosperme qui le domine et l'écrase, l'embryon est dans la position d'un soldat qui se défend, légèrement incliné vers la face dorsale du grain et tournant vers le haut, c'est-à-dire vers l'endosperme, une sorte de bouclier, le scutellum, qui est caractéristique des semences de graminées. Pour plus de ressemblance, ce bouclier est couvert, à la façon des boucliers antiques, d'une peau ou bien d'un épiderme fortement attaché au bouclier, mais n'ayant qu'une adhérence faible avec l'endosperme qu'il touche. Cet épiderme, formant ainsi la limite entre la jeune plante et l'endosperme nutritif, et destiné à être traversé par les

réserves lorsqu'elles iront nourrir l'embryon, devait attirer l'attention des physiologistes (E. Duclaux, *Traité de microbiologie*, t. II, p. 45). »

De fait, Van Tieghem reconnut au scutellum des fonctions d'absorption et Brown et Morris lui attribuèrent le rôle capital dans la sécrétion de la diastase.

Morphologiquement, en effet, l'épithélium scutellaire présente, au moment de la germination, des modifications intéressantes, absolument analogues à celles que l'on constate dans les éléments glandulaires. Les cellules qui le composent, de forme colonnaire et limitées par des parois très minces, nullement cuticularisées, sont formées, lorsque la graine est au repos, d'un protoplasma finement granuleux entourant un noyau nettement visible. Lorsque, sous l'influence de la chaleur et de l'humidité, la germination commence, le nombre et le volume de ces granulations augmentent au point de rendre le noyau invisible. Cet obscurcissement de la cellule se maintient jusqu'à ce que les réserves aient complètement disparu. A ce moment, le protoplasma cellulaire reprend sa transparence.

Les cellules du scutellum se comportent donc morphologiquement comme des cellules glandulaires, mais leur fonction sécrétoire peut être démontrée physiologiquement d'une manière directe. Reprenant une expérience de A. Gris et Van Tieghem et de Brown et Morris on peut isoler un embryon d'orge de l'endosperme et le placer, muni de son scutellum, sur un milieu nutritif, composé de gélatine peptonée contenant en suspension de l'amidon finement divisé. En faisant des coupes autour du point de contact entre la gélatine et le scutellum, on observe une dislocation progressive du grain d'amidon, exactement comparable à celle que l'on constate dans l'endosperme.

Si, au contraire, avant de faire l'expérience, on gratte légèrement le scutellum de manière à en détacher l'épithélium, on n'obtient plus aucun effet diastasique. La sécrétion du ferment est donc bien localisée à cette rangée cellulaire et liée aux modifications morphologiques que nous avons décrites. La seule incertitude qu'il reste à dissiper, concerne la migration de la diastase hors des cellules sécrétoires. L'absence de cuticule rend vraisemblable l'issue directe des granulations formées.

Dans d'autres cas, les diastases des végétaux supérieurs n'émigrent pas hors des cellules productrices, soit qu'elles exercent leur action sur des matériaux contenus eux-mêmes dans la cellule, soit qu'elles y attendent une circonstance extérieure, les amenant au contact des substances sur lesquelles elles sont appelées à agir. Dans le premier cas, se trouve l'amylase des organes foliacés, qui saccharifie l'amidon

formé par la fonction chlorophyllienne, suivant un mécanisme régulateur bien étudié par Brown et Morris, E. Duclaux, etc.

Dans le second ordre de faits, viennent se ranger les très intéressantes observations de Guignard sur la répartition des ferments des glucosides et spécialement, de l'émulsine et de la myrosine. A l'aide de réactions microchimiques, cet auteur a pu établir que la diastase est localisée dans des cellules spéciales, distinctes de celles qui renferment la glucoside fermentescible.

Lorsque, sous une action extérieure, les enveloppes cellulaires sont brisées, les deux corps viennent au contact et l'action diastasique se manifeste. Ce processus est très remarquable en ce qu'il semble constituer un système défensif; car les substances résultant de cette fermentation sont, comme l'acide cyanhydrique et l'essence de moutarde, de nature à exercer une action répulsive sur les insectes ou les autres animaux et ne se forment qu'au moment même du besoin, en raison de leur caractère nocif vis-à-vis de la plante même qui les produit.

598. *Sécrétion des diastases chez les animaux pluricellulaires.* — Chez les animaux, on peut observer les trois modes de sécrétion diastasique que nous avons étudiés jusqu'ici.

On peut, en effet, comparer les glandes holocrines aux organismes dont la sécrétion diastasique s'opère par fonte cellulaire. Les glandes mérocrines qui représentent la forme sécrétoire la plus perfectionnée, sont très analogues à l'épithélium scutellaire. Enfin, les diastases intracellulaires sont très répandues dans l'organisme animal. Les ferments autolytiques et, d'autre part, les diastases leucocytaires en sont les exemples les mieux connus.

Glandes holocrines. — La sécrétion des glandes holocrines se rapproche beaucoup du mode sécrétoire que nous avons étudié chez les bactéries. C'est, en effet, une véritable fonte cellulaire et les substances accumulées dans le protoplasma sont entraînées dans le liquide sécrété.

Les glandes holocrines forment peu de diastases, et les ferments solubles que l'on rencontre dans leurs produits de sécrétion semblent n'y jouer qu'un rôle accessoire.

Néanmoins, on peut citer le liquide noir de la seiche dans lequel la matière colorante semble se former sous l'influence d'une oxydase, sécrétée par une glande holocrine.

De même, on a étudié particulièrement les nombreuses diastases contenues dans le lait, d'où l'on a pu isoler: une amylase (Béchamp, Moro, Spolverini, Nobécourt et Sevin), une lipase ou plutôt une

monobutyrynase (Marfan et Gillet), un ferment dédoublant le salol (Nobécourt et Merklen), un ferment oxydant (Dupouy, Gillet), une thrombase (Moro et Hamburger, Bernheim-Karrer), un ferment protéolytique (Babcock et Russel).

Glandes mérocrines. — La sécrétion des ferments par les glandes mérocrines est en rapport avec certaines modifications morphologiques, semblables à celles que nous avons déjà étudiées à propos de l'épithélium scutellaire.

Ce fut Claude Bernard qui, le premier, signala dans les cellules acineuses du pancréas la présence de granulations et émit l'hypothèse d'un rapport entre la formation de ces corpuscules endocellulaires et la sécrétion des ferments solubles élaborés par cette glande.

Heidenhain (1868) étudia histologiquement l'évolution de ces grains et ses descriptions furent corroborées par celles de Ranvier, Pfluger, Von Ebner, Nussbaum, Langley, Nicolas, Vialleton, J. Mouret, etc.

Toutes les cellules glandulaires, sécrétrices de ferment, présentent des granulations analogues; mais ce sont les cellules pancréatiques qui se prêtent le mieux à l'étude de leur évolution.

Le noyau cellulaire occupe la partie moyenne de la cellule que l'on peut diviser en deux zones: la zone supranucléaire, qui est limitée vers l'intérieur de l'acinus par la surface libre correspondant à la lumière du canal excréteur, et la zone infranucléaire dont la face limitante s'insère sur la membrane basale.

Lorsque la glande a fourni une période d'activité un peu prolongée, les deux zones présentent un aspect assez homogène; mais, après quelques moments de repos, des granulations apparaissent près de la surface libre et envahissent peu à peu toute la zone supranucléaire. Ces granulations, qui peuvent être colorées par la fuchisine ou l'hématoxyline d'Heidenhain, semblent orientées suivant des lignes perpendiculaires à la membrane-basale.

Une striation, occupant la zone infranucléaire et se résolvant en une série de fines granulations, continuerait ces lignes, d'après Heidenhain; mais cette particularité n'est pas admise par tous les auteurs. En effet, au lieu de provenir du réseau protoplasmique, les granulations de zymogène se formeraient, d'après Langley, entre les mailles de ce réseau; d'après Nicolas, elles occuperaient de véritables vacuoles à contenu liquide qui sont absolument distinctes du protoplasma proprement dit.

Quant à leur mode de formation, elles pourraient provenir, soit d'une différenciation du protoplasma (Langley), soit du réseau protoplasmique dont elles représenteraient des renflements (Heidenhain); enfin;

suivant l'intéressante théorie d'Altmann, les granulations ne seraient autres que des bioplastes, éléments indépendants ayant leur existence propre et susceptibles de se reproduire par division dans le milieu cellulaire.

Quelle que soit l'origine des granulations de zymogène, leur formation se poursuit pendant toute la période de repos apparent de la glande et, d'après Ranvier, cette différenciation correspond à la véritable période sécrétoire. De fait, les granulations, s'étendant peu à peu à toute la zone supranucléaire et envahissant la zone basale, montrent ainsi que la limite entre ces deux parties de la cellule est purement artificielle.

Lorsque la cellule est ainsi gorgée de zymogène, il suffit, soit d'une excitation d'origine nerveuse, soit d'une excitation directe par des substances chimiques particulières que l'on a décrites sous le nom d'hormones (sécrétine de Bayliss et Starling), pour que la glande passe à l'état d'activité apparente (période excrétoire de Ranvier).

La cellule glandulaire augmente alors de volume par imbibition; les granulations pâlisent, perdent la netteté de leur contour et deviennent transparentes. La place qu'elles occupaient dans le protoplasma prend l'apparence d'une vacuole claire, dont le contenu diminue progressivement par suite de sa diffusion du côté de la surface libre, d'où il passe dans le canal excréteur.

La sécrétion glandulaire est placée immédiatement sous l'influence du système nerveux, qui agit à la fois directement, sur les éléments sécréteurs et indirectement, par son action régulatrice sur la circulation.

Nous ne ferons que rappeler, à propos de cette influence directe, les travaux de Ludwig, Claude Bernard, Heidenhain, sur la sécrétion de la glande sous-maxillaire. La dissociation, par l'atropine, de l'action des nerfs sécréteurs, que paralyse cet alcaloïde, et de l'action des nerfs vaso-moteurs, qui ne subissent aucune modification, constitue une expérience cruciale, mettant hors de doute l'intervention directe du système nerveux dans le fonctionnement cellulaire.

Nous n'insisterons pas non plus sur l'existence des centres sécréteurs de l'axe cérébro-médullaire; l'action régulatrice que ces centres exercent sur la sécrétion est bien établie par les sécrétions paralytiques, consécutives à la section des nerfs (corde du tympan pour la glande sous-maxillaire, plexus solaire pour le pancréas).

Cette action du système nerveux a, d'après nous, une intime connexion avec les phénomènes électriques glandulaires que nous avons déjà signalés (§ 294).

Claude Bernard n'a pas moins bien étudié les modifications circulatoires qui accompagnent la sécrétion glandulaire et sont placées sous l'influence des nerfs vasomoteurs.

La glande présente un véritable état de turgescence; elle augmente de volume; l'activité plus grande de la circulation se manifeste par la coloration rosée du parenchyme, la dilatation des artérioles et des veinules, la couleur plus rouge du sang veineux et l'augmentation de la transsudation séreuse, s'accompagnant d'un écoulement plus abondant de lymphes.

Cet afflux sanguin est nécessaire au maintien de la sécrétion et les phénomènes d'imbibition, qui en résultent, semblent jouer un rôle important dans la sécrétion elle-même.

599. *Leucocytes et ferments autolytiques.* — En dehors de la sécrétion des diastases animales par les cellules différenciées des organes glandulaires, l'étude des leucocytes est susceptible d'apporter une contribution intéressante aux recherches sur le mode de formation des enzymes.

Les phénomènes de digestion intracellulaire qui caractérisent la phagocytose pouvaient faire supposer *a priori* que les leucocytes, de même que les amibes, sécrètent un ferment protéolytique dans les vacuoles où sont enfermés les corps englobés activement par leur protoplasma. Je crois avoir donné, pour la première fois, la démonstration de cette sécrétion diastasique dans un mémoire à l'Académie de médecine, remis en 1890; peu de temps après, Leber signalait sommairement les propriétés protéolytiques du pus d'un hypopion. En 1899, je repris l'étude des ferments solubles contenus dans le pus et réussis à mettre en évidence la présence d'une protéase très active. En même temps, je pus constater l'existence d'une amylase, que Rossbach avait déjà signalée dans les corpuscules salivaires et dont le pouvoir diastasique fut ultérieurement étudié soigneusement par Zabolotny : d'une oxydase, déjà localisée par Portier dans les leucocytes sanguins, et enfin d'une lipase ou plutôt d'une monobutyrynase, la distinction entre ces deux ferments n'ayant pas encore été effectuée à l'époque de mon travail.

La question resta sensiblement stationnaire pendant quelques années, au cours desquelles ne parurent que les travaux d'Erben et de Schumann sur les propriétés protéolytiques du sang dans les leucémies myélogènes.

Ce ne fut qu'à partir de 1906 que l'on sembla comprendre l'importance de cette question et, depuis cette époque, les travaux se multiplièrent, principalement en Allemagne et en Amérique. Ce sont

ceux de Müller et Jochmann, Opie, Stern et Eppenstein, Müller et Kolaczek, Jochmann et Kantarowicz, Wiens et Müller, Klieneberger et Scholtz, Jochmann et Lockemann, etc. Les recherches de ces auteurs ne firent, du reste, que confirmer et préciser, souvent toutefois sans les citer, les conclusions auxquelles j'étais parvenu dans mes travaux sur les diastases du pus et sur les propriétés antitryptiques du sérum.

Le ferment lipasique dont j'avais signalé l'existence fut retrouvé par Poulain, Ramond, Bergel. Dans une série de communications qu'ils résumèrent en un exposé très clair de la question des ferments leucocytaires, Noël Fiessinger et Marie arrivèrent à des conclusions analogues, mais pensèrent qu'il est possible d'assigner une origine distincte aux diverses diastases, le ferment protéolytique étant principalement sécrété par les leucocytes polynucléaires et le ferment lipolytique par les mononucléaires.

Les leucocytes sont donc d'actifs producteurs de diastases et ces dernières peuvent, soit être utilisées, à l'intérieur même de la cellule dans les cas de digestion intra-cellulaire, soit passer dans le milieu extérieur à la suite d'une altération du leucocyte allant quelquefois jusqu'à la destruction complète. On sait, en effet, depuis longtemps que la coagulation du sang est due à la mise en liberté de la thrombase leucocytaire, par suite de la cytolyse des globules blancs sanguins.

L'importance pratique de cette sécrétion diastasique des leucocytes se manifeste, soit en physiologie où on lui a attribué un rôle dans la digestion, la sécrétion glandulaire, la coagulation du sang et la production des antiferments régulateurs, soit en pathologie où les ferments leucocytaires occupent une place importante dans la lutte contre les infections, aiguës ou chroniques, et dans la résorption des exsudats. Leur étude clinique est même, d'après Noël Fiessinger et Marie, susceptible de fournir des éléments importants pour le diagnostic différentiel des leucémies et des exsudats.

Autolyse. — Il ne faut, du reste, guère s'étonner de la multiplicité des ferments sécrétés par les leucocytes, cellules peu différenciées; il semble que cette production de ferments soit une propriété appartenant à toutes les cellules animales, les cellules glandulaires n'étant que les organes très spécialisés d'une fonction universellement répandue. Si, en effet, on abandonne aseptiquement à lui-même un fragment d'un organe quelconque préalablement privé ou non de sang par une injection de solution physiologique, on voit, au bout de peu de jours, apparaître un processus digestif allant jusqu'à la transformation progressive des tissus en produits solubles.

C'est le phénomène de l'autolyse qui a été bien étudié pendant ces derniers temps.

Nous avons déjà signalé l'importance de la fonte cellulaire dans la mise en liberté physiologique des diastases. Mais cette fonte cellulaire elle-même est due à des ferments solubles dont l'étude méthodique ne remonte qu'à quelques années.

C'est en 1900 que parurent les travaux de Jacoby qui, reprenant des recherches déjà anciennes de Cloetta, Schutzenberger, Salkowski, Schmiedeberg, tenta d'isoler, dans des conditions suffisamment rigoureuses, l'action des ferments endocellulaires aboutissant à l'autolyse des tissus.

Depuis cette époque, la bibliographie de cette question s'est considérablement étendue et dans une excellente mise au point, parue en 1908, Launoy a pu réunir plus de 80 mémoires. De l'ensemble de ces recherches, il résulte que la production des ferments est une propriété générale des cellules, la vie intra-cellulaire étant, pour ainsi dire, uniquement conditionnée par les actions diastasiques.

A des degrés variables suivant les organes, on peut mettre en évidence, dans la fonte des tissus, l'action des ferments suivants : 1° une ou plusieurs diastases coagulantes, agissant sur la caséine, l'ovalbumine, les albumoses, et dont l'action semble marquer le début de la désintégration cellulaire en provoquant une coagulation du protoplasma; 2° des diastases hydrolysantes, pouvant provoquer la transformation de l'amidon (amylase), des graisses (lipase), des albumines ou globulines (protéases), des nucléines (nucléase, désamidase); des composés puriques (xanthinoxydase, arginase, ferment uricolytique).

Un fait des plus intéressants est l'action antagoniste exercée par le sérum sanguin sur ces ferments. Il est facile de comprendre qu'entre ces deux actions, il n'est pas impossible de trouver expérimentalement un état d'équilibre, dans lequel les actions cellulaires peuvent continuer à s'exercer *in vitro*. On sait comment ce problème délicat a été brillamment résolu par Carrel dans ses cultures de tissus vivants, en dehors de l'organisme.

600. *Les proferments.* — L'étude microscopique des cellules productrices de ferments nous a fait connaître l'existence de granulations particulières, dont l'apparition semble liée à la période présécrétoire et la disparition à la mise en liberté de la diastase. Nous avons vu qu'on leur donne le nom de granulations zymogènes. Le mode de leur transformation en ferment actif n'est pas encore bien

connu; mais il a donné lieu à une hypothèse chimique dont nous devons nous occuper ici. C'est l'hypothèse des proferments, d'après laquelle il existerait, dans la glande ou les sécrétions inactives, une substance chimique particulière, le zymogène, qui, sous une influence définie, se transformerait en une autre substance chimique active, la diastase.

C'est sous cette forme, en effet, qu'il faut concrétiser les diverses notions acquises sur les proenzymes pour leur donner une signification définie.

Examinons d'abord brièvement les faits.

Proprésure. — Voici, par exemple, une expérience de Lörcher tendant à établir, après Hammarsten, Boas, Arthus, l'existence d'une proprésure :

Du lait additionné de 1/10 000 d'acide chlorhydrique, puis de 1/20 de son volume d'extrait glycéринé d'estomac de veau desséché, se coagule en 17 minutes; il se coagule au contraire en 2 minutes, si on y ajoute les mêmes quantités d'acide et d'extrait après les avoir laissés en contact pendant deux heures l'une avec l'autre. Lörcher en conclut que l'extrait contient une proprésure qui se transforme en présure au contact de l'acide.

Propepsine. — Une déduction analogue a conduit certains auteurs, tels que Langley, Podwyssotsky, Glässner, à affirmer l'existence d'une propepsine. On constate, en effet, que l'extrait glycéринé de la muqueuse gastrique est beaucoup plus riche en pepsine s'il est fait en présence d'acide (Podwyssotsky, Ebstein et Gruzner) que s'il est préparé en milieu neutre; la résistance aux alcalis est beaucoup plus marquée dans la muqueuse gastrique que dans le suc gastrique naturel ou artificiel (Langley), enfin on peut extraire, de la muqueuse de l'estomac, un corps qui, au contact des acides minéraux, prend tous les caractères fermentatifs de la pepsine (Glässner).

Proamylase. — Green a étayé, sur une expérience très intéressante, l'hypothèse d'une proamylase. Il a vu, en effet, que la lumière, ou plutôt certaines radiations du spectre, ont la propriété de rendre plus active, vis-à-vis de l'amidon, une solution contenant de la diastase saccharifiante d'origine animale ou végétale.

601. *Objections à la théorie des proenzymes.* — Avant d'aller plus loin et d'insister sur l'activation du suc pancréatique, qui représente certainement l'exemple le plus frappant de cet ordre de phénomènes, nous devons nous demander si vraiment l'hypothèse de la modification chimique d'un corps actif est l'explication la plus plausible que l'on puisse donner des faits précédents.

Comme l'a bien établi E. Duclaux, il n'en est rien et, suivant son opinion autorisée, la seule définition que l'on puisse donner d'une prodiastase, c'est que c'est une diastase attendant, pour agir, l'intervention d'une cause extérieure.

Reprenant une comparaison qui lui est familière et dont nous avons montré plus haut la justesse (§ 460), E. Duclaux se demande si, du fait qu'une matière colorante, fixée sur un corps insoluble, ne diffuse dans le liquide ambiant que sous certaines conditions, on dira d'elle que ce n'est pas une couleur, mais une procouleur.

On sait que les diastases se fixent aux précipités et nous avons vu le rôle de l'adsorption dans cette fixation. On peut priver ainsi une liqueur de son pouvoir diastasique et le lui rendre en dissolvant le précipité. Un certain nombre de procédés d'extraction des diastases à l'aide de l'alcool, du phosphate de chaux, du collodion, etc. sont basés sur cette propriété. Dira-t-on que les diastases, ainsi entraînées, ne sont plus des diastases, mais des prodiastases qui subiront une transformation chimique inverse au moment de la dissolution de leur support? Le simple énoncé de cette hypothèse, précisée sous cette forme, montre combien les conclusions des auteurs précités sont hâtives. En effet, la plupart de leurs expériences peuvent s'expliquer par la fixation de la diastase sur un corps insoluble et sa mise en liberté dans des conditions d'acidité ou d'alcalinité favorables. Quant à l'action de la lumière, elle peut être aussi bien physique que chimique.

Du reste, on peut expliquer encore autrement l'activation, sous une action extérieure, d'une diastase inerte dans des conditions déterminées. Nous avons vu, plus haut, que la dialyse de certains sucres digestifs (suc intestinal, suc pancréatique) dépouille ces liquides de leur pouvoir diastasique et que l'addition de chlorures fait réapparaître ce dernier. Faut-il admettre que la soustraction des sels, résultant de la dialyse, a transformé la diastase en prodiastase? Ce que nous avons dit plus haut des coenzymes minéraux et de leur rôle capital, nous dispense de discuter une hypothèse aussi invraisemblable.

Inversement, prenons une diastase active et mélangeons la avec une substance empêchante, une de ces antidiastases spécifiques que nous avons signalées plus haut. Nous obtiendrons une liqueur inactive et, si nous parvenons à dissocier le mélange et à en retirer le corps empêchant, nous verrons réapparaître le pouvoir diastasique. L'hypothèse des proenzymes ne saurait donner l'explication de ce fait.

Enfin, cette théorie purement chimique conduit à des résultats

absurdes si l'on veut l'appliquer aux ferments inorganiques. Prenons, par exemple, deux fils de platine; leur action catalytique est minime soit sur l'eau oxygénée, soit sur d'autres corps. Plaçons-les dans un récipient rempli d'eau distillée et faisons jaillir entre eux une étincelle électrique. Des parcelles métalliques extrêmement fines se détachent et diffusent dans l'eau, formant une solution de platine colloïdal. Cette solution possède des propriétés catalytiques très intenses et pourtant les modifications produites par le passage de l'électricité sont d'ordre purement physique et consistent principalement en une augmentation énorme de la surface métallique par rapport à la masse du platine. Viendra-t-il à l'esprit de prétendre que le platine en fils constitue une prodiastase par rapport au platine colloïdal?

En résumé, les phénomènes invoqués à l'appui de l'hypothèse des proenzymes peuvent, plus vraisemblablement, s'expliquer par un des faits suivants :

- 1° Mise en liberté d'une diastase fixée par adsorption;
- 2° Addition d'une substance nécessaire à son action;
- 3° Soustraction d'une substance empêchanté;
- 4° Modifications d'ordre physique susceptibles de faire apparaître dans le milieu les conditions nécessaires aux actions catalytiques.

602. *Activation du suc pancréatique.* — Il faut consacrer une étude toute particulière à l'activation du suc pancréatique. Les travaux de Schiff, Herzen, Gachet et Pachon avaient montré que l'extrait de rate accélère la transformation des granulations zymogènes en ferment ou, du moins, augmente la quantité de trypsine active, présente dans le pancréas. Néanmoins, cette transformation n'est pas nécessaire pour le passage du soi-disant zymogène dans le canal excréteur, puisque le suc pancréatique spontané ou celui qui est dû aux injections de sécrétine, suivant les belles recherches de Bayliss et Starling, ne présente pas de trypsine active.

Les propriétés protéolytiques n'apparaissent qu'après l'action du suc intestinal (Chepowalnikoff, Delezenne, Zunz) ou de sels de chaux (Delezenne, Zunz).

603. *Les kinases.* — Étudions d'abord l'action de l'entérokinase à laquelle on peut, d'après Delezenne, substituer d'autres kinases, telles que la kinase leucocytaire, gastrique, etc.

Dans l'esprit de Chepowalnikoff, Delezenne, Bayliss et Starling, Zunz, il semble qu'il faille voir là la transformation diastasique d'un zymogène ou proenzyme en substance active. Cette hypothèse se

rapproche de celle de Lorcher, de Langley, etc., pour la présure et la pepsine. Mais, si on analyse les faits, on voit que l'existence nécessaire d'un coenzyme en donne une explication qui semble plus satisfaisante.

Reprenons la comparaison de E. Duclaux entre les diastases et les matières colorantes. On sait que certains textiles ne peuvent fixer directement les matières colorantes et que l'industrie de la teinture est obligée de se servir d'un corps intermédiaire, auquel on donne le nom de mordant. Dira-t-on que ce mordant a pour effet de transformer la matière colorante non fixable en une autre matière de fixation plus facile? La possibilité de suivre objectivement le phénomène de teinture conduit à rejeter cette hypothèse.

Une analogie plus complète est venue rapprocher encore davantage les actions de teinture des actions digestives. Les remarquables travaux de Bordet et de ses élèves ont montré que l'action de certaines substances analogues aux diastases, telles que l'hémolyse, l'alexine, ne peut s'exercer sur les globules rouges ou les microorganismes que si ces derniers corps ont été au préalable sensibilisés. Cette sensibilisation est due à l'adsorption par le globule rouge ou la bactérie, d'une substance particulière que Bordet nomme sensibilisatrice et qui se comporte exactement, vis-à-vis de l'hémolyse ou de l'alexine, comme un mordant vis-à-vis d'une matière colorante. Avec une nomenclature différente, l'école d'Ehrlich aboutit à des conclusions identiques. Toutefois l'ambocepteur, qui correspond à la sensibilisatrice, et le complément, qui n'est autre que l'alexine de Bordet, sont, dans la théorie d'Ehrlich, des corps chimiquement définis agissant chimiquement, tandis que Bordet et ses élèves penchent plutôt vers une explication chimico-physique des phénomènes.

Si l'on compare la digestion de la fibrine par le suc pancréatique et l'hémolyse de globules rouges par le sérum d'un animal préparé, l'analogie saute aux yeux et, en 1901, à propos de l'antitrypsine, j'avais signalé la probabilité d'une sensibilisatrice de la trypsine pancréatique. Mon opinion sur ce point n'a pas été modifiée par les travaux ultérieurs et il me semble plus vraisemblable de considérer la kinase comme un mordant ou une sensibilisatrice que comme un ferment transformant le zymogène en trypsine.

A l'appui de cette opinion, on peut invoquer le mode d'action du sérum des animaux vaccinés, dans lequel Delezenne admet principalement l'existence d'une antikinase. Si la kinase avait pour résultat de transformer le zymogène en trypsine active, on ne comprendrait pas comment l'antikinase peut exercer son action empêchante, une

fois la trypsine formée. Le sérum ne devrait agir que sur un mélange récent de suc inactif et de kinase, mais deviendrait impuissant à entraver l'action du ferment protéolytique, lorsque cette addition serait faite après la transformation du zymogène en ferment. Or, il résulte d'expériences personnelles que l'effet antitryptique est le même dans les deux cas. Il est donc bien plus logique d'admettre que la kinase agit comme une sensibilisatrice ou un mordant permettant la fixation de la trypsine sur la fibrine, l'albumine ou la caséine, fixation qui ne peut se produire, ni lorsque la trypsine est seule, ni lorsque l'action de la kinase est neutralisée par la présence d'un anticorps.

La possibilité de la substitution à la kinase d'un ion bivalent, tel que le calcium (Delezenne), dont nous avons vu le rôle important comme cofacteur des diastases coagulantes, semble se concilier aussi plus facilement avec cette hypothèse qu'avec celle d'un ferment de ferment.

604. *Déterminisme de la sécrétion.* — La cause occasionnelle de la sécrétion est souvent difficile à déterminer. Néanmoins on a pu constater que, chez les amibes, la production du ferment protéolytique des vacuoles est consécutive à l'introduction dans le protoplasma cellulaire d'un corps susceptible d'être digéré. Le Dantec a observé, en effet, que la vacuole digestive ne se forme, ni autour des grains inertes, ni autour des aliments qui, comme l'amidon, ne sont pas attaqués par l'amibodiastase. Il y a donc là une véritable sécrétion réflexe, consécutive à une excitation élective.

Chez les bactéries, l'autolyse qui conditionne la sécrétion se manifeste lorsque le ferment protéolytique s'est accumulé en quantité suffisante, à la condition toutefois que la réaction du milieu soit favorable. Il est possible qu'à ces facteurs doive se joindre un certain état d'inanition; car lorsque le milieu est très nutritif principalement en substances hydrocarbonées, l'autolyse ne se produit pas ou ne se produit que tardivement. Il est vrai que, dans ce cas, la réaction presque toujours très acide s'oppose à l'action de la diastase protéolytique.

605. *Rôle des aliments.* — La présence, dans le milieu, d'un aliment spécial peut-elle servir d'excitant spécifique et déterminer la production de la diastase susceptible d'hydrolyser cette substance? De nombreux travaux ont eu pour but d'élucider cette question.

Wortmann, dès 1882, avait conclu, de ses expériences sur l'utilisation de l'amidon par les bactéries, que l'amylomaltase n'est sécrétée

par les microorganismes qu'en l'absence d'un aliment plus facilement assimilable que l'amidon.

Bourquelot a, peu après, montré que la levure de bière ne sécrète pas de maltase dans une solution de glucose ou de saccharose, mais en produit, au contraire, abondamment si l'on ajoute du maltose au milieu de culture.

Cette action de l'aliment sur la production des diastases a été étudiée d'une manière très précise sur les moisissures par E. Duclaux, Katz, Pottevin. Ces auteurs ont également observé la diffusion, dans le liquide ambiant, du seul ferment adapté à l'aliment contenu dans le milieu. Wendt, se servant de *Monilia sitophila*, avait pourtant observé la sécrétion de sucrase, quel que soit l'aliment présenté.

Il semblerait donc résulter de ces faits qu'un microorganisme peut, par suite d'une alimentation convenable, sécréter un enzyme qu'il ne produit pas normalement.

La proposition ainsi formulée ne semble pas exacte et Wayland Dox a récemment conclu de ses observations que le choix de l'aliment stimule la production de telle ou telle diastase, mais que l'on ne peut obtenir ainsi la sécrétion d'un enzyme entièrement nouveau. C'est à de telles conclusions que j'étais arrivé dans des études, ayant pour but de faire servir à la classification des espèces microbiennes la spécificité des ferments sécrétés par chacune d'elles.

Ces recherches ont été reprises récemment par Grèzes, qui étudia les ferments présents dans le suc de l'*Aspergillus niger* en variant l'alimentation hydrocarbonée de cette moisissure. Cet auteur constata que l'*Aspergillus* s'accommode facilement de l'acide succinique comme aliment ternaire, mais qu'il continue, dans ces conditions, à sécréter de l'amylase, de la sucrase, de la maltase, de l'innulase et de l'émulsine, qui pourtant ne lui sont pas directement utiles dans ces conditions de culture. Néanmoins, cette sécrétion est très diminuée puisque le dosage de la sucrase totale au moment du maximum d'activité de deux cultures, l'une sur saccharose, l'autre sur acide succinique, montre que la deuxième est 40 fois moins riche en sucrase que la première.

Le même auteur a recherché quelle est l'influence de l'hérédité et a reconnu que de nombreux passages sur l'acide succinique (plus de 60 générations) ne suppriment pas la fonction diastasique vis-à-vis du saccharose, mais qu'un *Aspergillus* entraîné au développement sur saccharose, sécrète beaucoup plus rapidement une plus grande quantité de sucrase.

Brown et Morris ont recherché les conditions de sécrétion de l'amylase chez les végétaux supérieurs. Dans les graines, ces

auteurs ont vu que l'épithélium scutellaire ne laisse diffuser de l'amylase que si le liquide ambiant ne contient pas de sucre utilisable. Il y aurait donc là une sécrétion élective, mais ces expériences demanderaient à être reprises et il faudrait s'assurer qu'il ne s'agit pas là d'un simple phénomène d'osmose.

606. *Rôle du système nerveux.* — Chez les animaux supérieurs, on admettait, jusqu'à ces dernières années, que la sécrétion des diastases est placée sous la dépendance presque exclusive du système nerveux. La question est trop classique pour que nous y revenions ici. Nous ne signalerons donc que les remarquables expériences de Paulow et de ses élèves sur la psychologie de la sécrétion.

La vue des aliments a pour effet immédiat une excitation de la glande salivaire. La déglutition d'un bol alimentaire par un chien œsophagotomisé suffit à provoquer la sécrétion gastrique. Enfin il ressort des recherches de Wassilieff, puis de Jablowsky que les différentes diastases du suc pancréatique varient de proportions suivant la nature des aliments ingérés et s'adaptent ainsi aux conditions les plus favorables à la digestion.

607. *Rôle des hormones.* — Cette prépondérance du système nerveux a été récemment contestée à la suite de l'importante découverte de Bayliss et Starling. Ces auteurs ont montré que, sous l'influence des acides, la muqueuse duodénale sécrète ou, du moins, laisse diffuser dans l'intestin une substance spéciale, la sécrétine, dont la résorption produit instantanément la sécrétion du suc pancréatique. En extrayant artificiellement la sécrétine de la muqueuse intestinale et en l'injectant dans les veines d'un chien porteur d'une fistule pancréatique temporaire, on peut obtenir pendant plusieurs heures l'écoulement abondant d'un suc pancréatique facilement activable par l'entérokinase.

L'action de la sécrétine semble s'exercer directement sur la cellule pancréatique. Après Bayliss et Starling, Fleig a montré que cette action n'est nullement modifiée par l'énervation complète du pancréas et, sur une glande isolée et maintenue dans de la paraffine à 40°, Hustin a pu obtenir une sécrétion très nette en faisant circuler une solution de pancréatine dans les vaisseaux.

A la théorie de l'action nerveuse, on tend donc à substituer une théorie purement humorale, la théorie des hormones, suivant le nom donné à ces excitants physiologiques de la sécrétion glandulaire.

Resterait à déterminer le mécanisme intime de cette action des hormones sur la cellule pancréatique. Une théorie chimico-physique du phénomène sécrétoire se présentait naturellement à l'esprit. Elle

a été formulée par Dixon et Hamill. D'après ces auteurs, la sécrétine est fixée électivement par les cellules pancréatiques et s'unit aux éléments cellulaires pour former le suc actif.

Les recherches récentes de Lalou n'ont pas confirmé ces conclusions. Cet observateur a vu que la sécrétine est fixée par la plupart des tissus et non pas seulement par le parenchyme du pancréas, qu'en outre les ferments et spécialement ceux du pancréas la détruisent rapidement, ce qui avait pu faire croire à une fixation. D'autre part, Lalou a établi que l'addition de sécrétine à une macération de pancréas n'en augmente pas sensiblement les propriétés lipolytiques ou protéolytiques.

La théorie de Dixon et Hamill semble donc controuvée et le mécanisme de l'action de la sécrétine est encore à élucider. Une opinion mixte, qui concilierait les phénomènes dus à l'action des hormones avec l'influence incontestable du système nerveux, consisterait à admettre que ces substances agissent électivement sur les terminaisons nerveuses dans les glandes.

608. *La sécrétion des diastases et les colloïdes organiques.* — Si l'on veut pénétrer dans le mécanisme intime de la formation des diastases, on peut, en examinant les faits énumérés dans ce chapitre, en conclure que leur sécrétion est, en première approximation, liée à une modification des colloïdes, constituant le protoplasma cellulaire.

L'importance du milieu extérieur chez les organismes inférieurs, les modifications circulatoires aboutissant à des changements dans le milieu intérieur immédiat chez les animaux supérieurs, montrent que les phénomènes d'imbibition, que nous avons sommairement étudiés chapitre xxix, doivent jouer un rôle important dans ce métabolisme des colloïdes.

D'autre part, l'action du système nerveux correspondrait, comme dans le muscle, à une modification de la tension superficielle, résultant elle-même d'un changement dans la concentration électronique à la surface de la phase solide du colloïde. On peut comprendre comment, sous ces deux influences réunies, les réseaux colloïdaux peuvent se rompre et se transformer en granules.

Or, les quelques notions morphologiques que nous avons acquises sont d'accord avec l'hypothèse d'une transformation d'un colloïde réticulé en un colloïde granuleux. La différence capitale qui différencie le dynamisme de ces deux sortes de colloïdes, donnerait une explication, plausible à tout point de vue, de l'inertie des uns et de l'activité catalytique des autres.

Cette transformation est-elle d'ordre purement physique et les phénomènes d'imbibition et de tension superficielle sont-ils les seuls à intervenir?

La chose est peu probable et il est vraisemblable que les changements dans les conditions physiques du milieu s'accompagnent de modifications moléculaires du substratum solide et de phénomènes d'adsorption, s'exerçant sur les ions dissous dans la phase liquide.

Il est alors impossible de ne pas évoquer l'antagonisme de propriétés que l'on observe entre les albuminoïdes, types de colloïdes réticulés, et les lipéoïdes, types des colloïdes granuleux; on est ainsi amené à l'idée d'un rôle possible, joué par la prépondérance des uns ou des autres. L'état de repos cellulaire correspondrait à l'état réticulé du protoplasma et l'activité cellulaire serait fonction de l'état granulaire. Les albumines formeraient principalement les réseaux et les lipéoïdes, les grains.

Il est intéressant de constater que les considérations biologiques nous conduisent à des conclusions tout à fait conformes à celles auxquelles était parvenu Jean Perrin, à la suite d'études physico-chimiques. En effet, dès 1905, cet auteur indiquait que certaines propriétés des diastases peuvent s'expliquer si l'on admet qu'elles sont constituées par un colloïde instable, enrobé dans un colloïde stable.

C'est dans cette voie, nous semble-t-il, qu'il faut diriger les recherches pour faire un pas de plus dans la direction des réalités concrètes.

BIBLIOGRAPHIE

- ACHALME. Recherches sur quelques bacilles anaérobies et leur différenciation. *Ann. Institut Pasteur*, 1902, t. 16, p. 633, 662.
- MALFITANO. La bactériolyse de la bactérie charbonneuse. *C. R. Acad. Sciences*, t. 131.
- MALFITANO et STRADA. Des variations dans l'activité protéolytique des bactéries avec l'âge des cultures. *C. R. Soc. biol.*, 1905, t. 57, p. 118, 120, 193, 197.
- M^{me} LAZARUS. Sur la protéolyse de la bactérie charbonneuse. *Ann. Inst. Pasteur*, 1910, t. 24, p. 577, 594.
- BADÈS. *Zeitsch. f. Hygiene*, 1895, t. 20.
- ERNST. *Zeitsch. f. Hygiene*, 1889, t. 5.
- BUNGE. *Fortschrift. d. méd.*, 1895.
- KUNSTLER et BUSQUET. *C. R. Acad. sciences*, 1897, t. 128.
- MARK et WOITHE. *Centralbl. f. Bakter.*, 1901.
- KROMPECHER. *Centralbl. f. Bakter.*, 1901.
- FANTHAM et PORTER. *Centralbl. f. bakt.*, 1909.
- GRIMME. *Centralbl. f. bakt.*, 1902, t. 32.
- MAYER. *Botanische Zeitung*, 1904.
- MAIRE. *Annales mycologiques*, 1903.
- BUTSCHLI. *Untersuchungen über den Bau der Cyanophyceen und Bakterien*. Leipzig, 1896.
- LAUTERBORN. *Untersuchungen über Bau, Kerntheilung und Bewegung der Diatomeen*. Leipzig, 1896.
- MATRUCHOT et MOLLIARD. *Revue générale de botanique*, 1912, t. 14.
- FAURÉ-FRÉMIET. *Arch. Anat. Microscop.*, 1909, t. 11.

- HAMBURGER. *Arch. f. Protistenk.*, 1903.
- SWELLENGREBEL. *C. R. Soc. biol.*, 1908.
- REICHENOW. *Arbeit. a. d. Gescendheitsamt.*, 1909, t. 33.
- GUILLERMOND. *C. R. Acad. sciences*, 1901-1906-1907. *Rev. gén. botan.*, 1906, t. 18, etc.
- PENAU. Th. doct. ès sciences naturelles, Paris, 1911.
- RETTGER. *Journ. of med. Research.*, 1905, t. 12, p. 79.
- ACHALME et TROISIÈRE. Sur une angine parasitaire causée par une levure et cliniquement semblable au muguet. *Arch. méd. expérimentale*, 1893, p. 29, 37.
- RAUM. Zur morphologie und biologie der Sprosspilze. *Zeitsch. f. Hygiene*, 1891, t. 10.
- JANSENS et LEBLANC. *La Cellule*, 1903.
- WAGER. *Ann. of Botany*, 1898, t. 12.
- GUILLERMOND. *Recherches sur la cytologie des levures*. Lyon, 1903, et *Bull. Institut Pasteur*, 1905, t. 3. p. 177, 184.
- C. et J. O'SULLIVAN. *Trans., of the chem. Soc.*, 1890, 1892.
- POTTEVIN et M^{lle} NAPIAS. *Ann. brasserie et de la distillerie*, 1898, t. 1, p. 86.
- FISCHER et LINDNER. *Ber. d. deutsch. chem. gesellschaftl.*, 1895, t. 28. — *Wochens. f. Brancrei*, 1895.
- METSCHNIKOFF. *Recherches sur la digestion intracellulaire*. *Ann. Inst. Pasteur*, 1889, t. 3, p. 25, 29. — *Etudes sur l'inflammation*, Paris, 1892. — *L'immunité dans les maladies infectieuses*, Paris, 1901.
- HOFER. *Experimentelle Untersuchungen ub. d. Einflüss. des Kerns auf das Protoplasma*, 1889, t. 24, p. 109.
- LE DANTEC. *Recherches sur la digestion intracellulaire*, Th. facult. Lille, 1891, et *Ann. de l'Institut Pasteur*, 1890, t. 4, p. 776, et 1891, t. 5, p. 163.
- RHUMBLER. *Arch. fur Entwickelungs mechanik*, 1898, t. 7.
- FERNBACH. Formation de sucrase chez l'*Aspergillus niger*. *Ann. Inst. Pasteur*, 1890, t. 4, p. 1-24, et Th. fac. sciences, Paris, 1890.
- MALFITANO. Protéolyse chez l'*Aspergillus niger*. *Ann. Inst. Pasteur*, 1900, t. 14, p. 60.
- BROWN et MORRIS. *Recherches sur la germination de quelques graminées*. *Journ. of chem. Soc.*, 1890.
- E. DUCLAUX. *Traité de microbiologie*, t. 2, Paris, 1899.
- VAN TIEGHEM. *Recherches physiologiques sur la germination*. *Annales des sciences naturelles, Botanique*, 1873, t. 17.
- A. GRIS. *Ann. des sciences naturelles, Botanique*, 1864, t. 2.
- BROWN et MORRIS. A contribution to the Chemistry and Physiology of foliage leaves. *Journ. of the Chem. Soc.*, 1893.
- GUIGNARD. Localisation dans les amandes et le laurier-cerise des principes qui fournissent l'acide cyanhydrique. *C. R. Soc. biol.*, 1890. — *Journ. botanique*, 1890.
- Sur la localisation des principes qui fournissent les essences sulfurées des crucifères. *C. R. Soc. biol.*, 1890. Voir aussi : *Journ. botanique*, 1893-1894. *Bull. Soc. botanique*, 1894.
- BÉCHAMP. *C. R. Acad. sciences*, 1883, t. 96, p. 1508.
- MORO. *Jahrbuch f. kenderheilk*, 1898, t. 47, p. 342. — 1900, t. 52, p. 524.
- SPOLVERINI. *Arch. de méd. des enfants*, 1901, p. 705.
- NOBÉCOURT et SEVIN. *Bull. société pédiatrie de Paris*, 1902, p. 20.
- MARFAN et GILLET. In Marfan. *Traité de l'allaitement*, Paris, Steinheil, 1902, p. 30.
- NOBÉCOURT et MERKLEN. *Rev. mens. mal. de l'enfance*, 1901, p. 138.
- DUPOUY. Th. pharmacie Bordeaux, 1897. Th. Médecine Bordeaux, 1899.
- GILLET. *Journ. pharm. et pathol. générale*, 1902, p. 439.
- MORO et HAMBURGER. *Wien. Klin. Wochen.*, 1902, p. 121.
- BERNHEIM-KARRER. *Centralbl. f. bakter*, 1902, t. 31, p. 388.
- BABCOCK et RUSSEL. *Centralblatt. f. bakter.*, 1897, p. 615.
- CL. BERNARD. *Leçons sur les liquides de l'organisme*.
- BAYLISS et STARLING. *Journ. of Physiology*, 1902, t. 28, p. 325.
- ACHALME. *Soc. biol.*, 1^{er} juillet 1899, p. 568.
- LEBER. *Die Entzuehung der Entzündung*, Leipzig, 1891, p. 508.
- ROSSBACH. *Deutsch. med. Wochens*, 1890, p. 389.
- ZABOLOTNY. *Arch. russ. Pathol.*, 1900, t. 4, p. 402.
- PORTIER. *Les oxydases dans la série animale*, Paris, 1897.
- ERBEN. *Zeitschrift für Heilkunde*, 1903, t. 24.
- SCHUMANN. *Hofmeisters Beiträge*, t. 4, p. 453.
- MULLER et JOCHMANN. *Münch. méd. Wochen.*, 1906, n^o 29, n^o 31, p. 1507, n^o 41, p. 2002.

- OPIE. *Journ. of experim. méd.*, 1905, t. 7, 1906, t. 8.
- STERN et EPPENSTEIN. *Münch. méd. Woch.*, 1906, p. 1552.
- MULLER et KOLAZEK. *Münch. méd. Woch.*, 1907, p. 353.
- JOCHMANN et KANTAROWICZ. *Münch. méd. Woch.*, 1908, p. 728.
- WIENS et MULLER. *Central. f. innere méd.*, 1907, n° 38.
- KLIENEBERGER et SCHOLTZ. *Deuts. Arch. f. Klin. méd.*, 1908, t. 93.
- JOCHMANN et LOCKEMANN. *Beitr. z. chem. Physiol.*, 1908, t. 11, p. 440.
- POULAIN. *Th. Paris*, 1901.
- RAMOND. *C. R. Soc. biol.*, 1904, p. 95.
- BERGEL. *Münch. méd. Woch.*, 1909, p. 64.
- NOEL FIESSINGER et MARIE. *Les ferments digestifs des leucocytes*. Paris, Maloine, 1910.
- JACOBY. *Zeitschrift f. Phys. Chem.*, 1900, t. 30, p. 149. *Ergebnisse der Physiologie*, 1902, t. 1, p. 213 et 532.
- CLOETTA. *Ann. de chimie et de physique*, 1856, t. 46, p. 369.
- SCHUTZEMBERGER. *Bull. soc. chim. de Paris*, 1874, t. 1, p. 204.
- SALKOWSKI. *Zeits. f. physiol. Chemie*, 1889, t. 13, p. 506. — 1901, t. 31, p. 305.
- SCHMIEDEBERG. *Archiv. f. Exper. Path. und Pharm.*, 1881, t. 14, p. 288.
- LAUNOY. *Bull. Instit. Pasteur*, 1908, t. 6, p. 289 et 337.
- HAMMARSTEN. *Lehrb. d. phys. chim.*, Wiesbaden, 1892, p. 154.
- LORCHER. *Pflugers Archiv.*, 1897, t. 69.
- BOAS. *Zeits. f. klin. Méd.*, 1888, t. 14.
- ARTHUS. *Arch. de phys.*, 1894, t. 6.
- LANGLEY. *Journ. of physiol.*, 1882, t. 3, p. 246. — 1886, t. 7, p. 371.
- PODEVYSSOTSKY. *Pflugers Arch.*, 1886, t. 39, p. 62.
- GLÄSSNER. *Beitr. z. chem. Phys. und Pathol.*, 1901, t. 1, p. 24.
- EBSTEIN et GRUZNER. *Pflugers Arch.*, 1872, t. 6.
- HERZEN. *Arch. sciences phys. et naturelles*, t. 17. — *Arch. Physiol.*, t. 6, p. 176.
- GACHET et PACHON. *Arch. Phys.*, 1898, t. 10, p. 363. — *C. R. Soc. biol.*, 1893, p. 641, 1898, p. 364.
- CHEPOWALNIKOFF. *Physiologie du suc Intestinal*, Th. St-Petersbourg, 1899.
- DELEZENNE. *C. R. Soc. biol.*, *passim*, 1901-1906.
- ZUNZ. *Arch. intern. Physiol.*, 1909, t. 8, p. 181.
- BORDET. *Ann. Inst. Pasteur*, 1896-1902.
- EHRlich. *Fortschr. der Med.*, 1897, t. 15, p. 41.
- ACHALME. *Ann. Inst. Pasteur*, 1901, t. 15, p. 738.
- WORTMANN. *Zeitsch. f. physiol. Chem.*, 1882, t. 6, p. 287.
- BOURQUELOT. *Journ. d'Anal. et Physiol.*, 1886, t. 209.
- E. DUCLAUX. *Microbiologie*, t. II, p. 83, 1899.
- KATZ. *Jahrb. Wissens. Bot.*, 1898, t. 31, p. 593.
- POTTEVIN. *Ann. Instit. Pasteur*, 1903, t. 17, p. 49.
- WENDT. *Jahrb. Wissens. Bot.*, 1901, t. 36, p. 611.
- WAYLAND DOX. *V. S. Département of Agriculture*, 1910.
- GRÈZES. *Mém. diplôme d'études supérieures*. Paris, 1912.
- WASSILIEFF. *Arch. sciences biolog.*, 1893, t. 2, p. 219.
- JABLONSKY. *Arch. sciences biolog.*, 1895, t. 4, p. 377.
- BAYLISS et STARLING. *Journ. of Physiology*, 1902, t. 28, p. 325.
- FLEIG. *Journ. Phys. et pathol. gén.*, 1904, t. 6, p. 32 et 50. — *Arch. Intern. Physiol.*, 1904, t. 1, p. 286.
- HUTIN. *Bull. Soc. royale des Sc. méd. de Bruxelles*, 1912, 70^e année, p. 179.
- DIXON et HAMILL. *Journ. of Physiology*, 1909, t. 38, p. 314.
- LALOU. Thèse doctorat sciences naturelles. Hermann, Paris, 1912.
- JEAN PERRIN. *Journ. chim. phys.*, 1905, t. 3, p. 102.

CHAPITRE XL

LA RÉVERSIBILITÉ DES DIASTASES

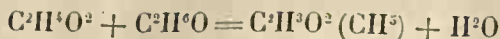
LA NOTION DE RÉVERSIBILITÉ DANS LES ACTIONS CATALYTIQUES

609. *Équilibre chimique.* — Lorsqu'une réaction chimique se produit, sa terminaison peut s'effectuer de deux manières. La plus connue, mais non, d'après certains auteurs, la plus fréquente, est l'achèvement complet, c'est-à-dire la continuation de la réaction jusqu'au moment où la transformation est totale et où l'un, au moins, des corps réagissants a complètement disparu. Prenons, par exemple, la combustion de l'hydrogène, la précipitation de l'argent par les chlorures, on admet, en première approximation, que la réaction, une fois amorcée, se poursuit jusqu'à ce que l'hydrogène ou l'argent ait complètement disparu du mélange gazeux ou de la solution, si l'oxygène ou le chlore sont en excès.

Mais, parfois, les choses ne se passent pas ainsi : au lieu de se poursuivre jusqu'au bout, la réaction s'arrête spontanément et les corps en réaction, ainsi que les produits formés, se trouvent les uns vis-à-vis des autres dans un état d'équilibre. C'est l'équilibre chimique qui, dans des conditions identiques de concentration, de température, de pression, etc., se produit toujours au même point de la réaction.

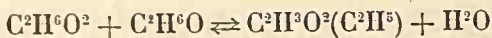
L'exemple classique de ces réactions d'équilibre est l'éthérification de l'acide acétique par l'alcool éthylique, étudiée par Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

Cette réaction, lente à la température ordinaire, accélérée par une élévation de température, fournit de l'acétate d'éthyle et de l'eau, selon la formule suivante :

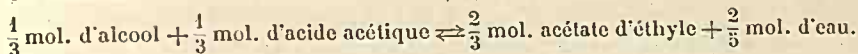


Mais lorsque les deux tiers environ de l'acide sont transformés, la réaction s'arrête et la composition du mélange ne varie plus.

Des chiffres préciseront encore mieux cette importante notion d'équilibre. Si l'on mélange 60 grammes d'acide acétique et 46 grammes d'alcool, on devrait obtenir théoriquement 88 grammes d'acétate d'éthyle et 18 grammes d'eau. Or la réaction s'arrête lorsque 59 grammes d'éther sont formés. Inversement, si l'on met en présence 88 grammes d'acétate d'éthyle et 18 grammes d'eau, une réaction se produit; l'éther entre en combinaison avec l'eau et donne naissance à de l'alcool et de l'acide acétique jusqu'au moment où il ne reste plus que 59 grammes d'éther non décomposé. On peut donc considérer que le mélange est en équilibre lorsqu'il contient 59 grammes d'éther, 20 grammes d'acide acétique, 13 d'alcool et 12 grammes d'eau. Le repos final est symbolisé de la manière suivante dans laquelle le signe = est remplacé par le signe \rightleftharpoons qui indique la situation d'équilibre :



ou mieux :



Van't Hoff a donné de ces états d'équilibre une représentation graphique qui peut en faciliter la compréhension. « Représentons la variation de composition par une longueur portée de gauche à droite, de façon à ce que le point A indique le mélange d'acide et d'alcool et le point B le mélange d'éther et d'eau : un point C, situé aux deux tiers de la distance AB, exprime la composition du mélange à l'état d'équilibre. La transformation chimique peut être représentée par une bille qui roule sur une courbe et s'arrête au point le plus bas. Le déplacement dans un sens correspond à la formation de l'éther et le déplacement dans l'autre sens au phénomène inverse, à la saponification. Mais, pour que l'image serre de plus près le phénomène, nous devons supposer que la bille est dépourvue d'inertie, qu'elle n'arrive pas au point le plus bas avec sa vitesse maximum, pour dépasser ensuite cette position, mais qu'elle se meut de plus en plus lentement et arrive avec une vitesse nulle à sa position d'équilibre. »

610. *Nature de l'équilibre chimique.* — Ces représentations numériques ou graphiques de l'équilibre chimique donnent une idée exacte du phénomène considéré à l'état statique, mais n'en précisent pas la nature intime. On pourrait croire, en effet, que, l'état d'équilibre étant atteint, il ne se passe plus aucune action chimique dans le milieu réagissant.

Si l'on étudie le phénomène au point de vue cinétique, on voit qu'il n'en est pas ainsi. Nous savons, en effet, qu'en vertu de la loi d'action des masses, la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration des corps en présence. Cette loi signifie également que les chocs moléculaires qui engendrent la transformation chimique, sont d'autant plus fréquents que les molécules de chaque corps réagissant sont plus nombreuses dans le milieu considéré.

On a alors $v = Kaa'$.

Dans le cas où la chaleur de transformation est minime ou nulle, la réaction inverse est thermodynamiquement possible et les chocs des molécules formées ont pour résultat d'en produire la désagrégation et le rétablissement des molécules primitives. Cette réaction se produit avec une vitesse v' , qui dépend, d'une part, de la constante d'affinité entre b et b' , soit, dans l'exemple cité plus haut, entre l'éther et l'eau, et d'autre part de la concentration de ces deux corps:

$$v' = K'bb'$$

Si la constante d'affinité K' n'a pas une valeur négligeable, le produit $K'bb'$ augmente sensiblement au fur et à mesure de la formation de b et de b' . Corrélativement, par suite de la disparition progressive de a et de a' , le produit Kaa' diminue de valeur et il arrive un moment où Kaa' devient égal à $K'bb'$. A ce moment on peut écrire :

$$v = Kaa' = Kbb' = v'$$

Les réactions aa' et bb' possédant la même vitesse, il se détruit, dans chaque unité de temps, autant de molécules qu'il s'en forme. Le système est arrivé à un état stationnaire, sorte d'équilibre statistique qui caractérise l'équilibre chimique.

L'étude théorique de ces équilibres a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Un des plus importants est celui de Guldberg et Waage, qui développe la confirmation apportée à la loi des masses par l'équilibre de l'éther acétique, dont l'étude expérimentale venait d'être faite par Berthelot et Péan de Saint-Gilles. La coïncidence entre les chiffres trouvés par ces derniers auteurs et ceux calculés par Guldberg et Waage, sans être absolue, est néanmoins très satisfaisante. L'analyse mathématique de ces phénomènes a été exposée d'une manière très complète dans le traité de Schonflies et Nernst.

611. *Fréquence des états d'équilibre.* — La plupart des réactions de la chimie ordinaire semblent se poursuivre jusqu'au bout, c'est-à-dire jusqu'à la disparition complète d'un des corps réa-

gissants. Aussi les équilibres chimiques paraissaient-ils être l'exception. Actuellement, sous l'influence de Van't Hoff, un revirement s'est opéré et l'on a une tendance à admettre que, dans la plupart des cas de systèmes formant un mélange homogène et pouvant se transformer l'un en l'autre, l'équilibre est le fait réel et la transformation n'est totale qu'en apparence.

Ainsi la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène est limitée par la dissociation de l'eau qui, extrêmement faible à la température ordinaire, devient de plus en plus appréciable à mesure que l'on élève le degré thermique. Un raisonnement analogue pourrait s'appliquer à la majorité des réactions chimiques en milieu homogène.

612. *La notion de réversibilité.* — L'équilibre chimique est un état tel que la moindre modification des composants a pour effet d'orienter la réaction dans un sens ou dans l'autre, jusqu'à ce que le nouvel état d'équilibre soit atteint. Une telle réaction est dite réversible. Elle peut parcourir les différentes modifications qui caractérisent le cycle réversible.

On appelle cycle une série de modifications à la fin desquelles le système qui les subit est ramené à son état primitif. L'exemple le plus simple peut être tiré des états physiques de l'eau. Un cycle complet comprendrait la fusion de la glace, la vaporisation de l'eau, la liquéfaction de la vapeur, et la congélation du liquide. Si l'on opère, à la température de 0° : on peut réaliser soit la congélation de l'eau soit la fusion de la glace, il suffit pour cela d'un déplacement aussi faible que l'on peut l'imaginer. Dans ces conditions le phénomène est réversible.

Si nous appliquons cette notion à un équilibre chimique, nous voyons que l'analogie est complète à la condition que les variations de concentration des corps composants se comportent comme les variations de la température dans le cas précédent.

La notion de réversibilité, qui a été pour la première fois bien définie par Duhem, a été le point de départ de nombreuses considérations théoriques par suite de l'application du principe de Carnot-Clausius aux états d'équilibres physique et chimique. Des fonctions arbitraires, telles que l'entropie, ont été imaginées comme suite à ces études et nous nous écarterions trop du cadre de cet ouvrage en cherchant à les développer ici; nous renverrons pour cela aux travaux de Gibbs Planck, Duhem. (V. aussi chap. xiv.)

De toutes les définitions données, celle qui nous a semblé la plus satisfaisante et la plus compréhensible est celle de M. J. Perrin. Une

transformation réversible est la limite commune à deux séries de transformations réalisables de sens inverse.

613. *Catalyseurs et réversibilité.* — La vitesse avec laquelle une réaction se dirige vers son point d'équilibre peut être très variable et dépend, comme nous l'avons vu, de la concentration des corps en présence et surtout de la valeur de K qui représente le coefficient d'affinité entre ces substances.

Si, conformément aux idées en cours, le rôle du catalyseur consiste à augmenter ou à diminuer simplement la vitesse de la transformation, on peut tirer de cette donnée d'intéressantes conclusions.

Prenons, en effet, un équilibre entre deux réactions A et B, et introduisons dans le système un catalyseur ayant pour effet d'accélérer la réaction A. Deux cas peuvent se présenter : ou le catalyseur agira d'une manière égale sur la réaction B, ou il n'exercera aucune action sur celle-ci.

Dans le premier cas, les vitesses des réactions A et B étant accélérées d'une manière égale, le point d'équilibre qui correspond à l'égalité entre ces vitesses ne sera pas modifié. Dans le second, au contraire, la vitesse de la réaction A étant accélérée, alors que celle de la réaction B reste la même, on n'aurait plus, selon la formule indiquée plus haut, en désignant par ε l'accélération positive due au catalyseur :

$$v = Kaa' (1 + \varepsilon) = Kbb' (1 + \varepsilon) v' v_1.$$

mais bien :

$$Kaa' (1 + \varepsilon) > Kbb'.$$

La réaction A continuera donc jusqu'au moment où la diminution de concentration des corps qui y concourent et l'augmentation corrélative de celle des substances concourant à la réaction B auront rétabli l'égalité entre les vitesses. Le point d'équilibre se trouvera donc déplacé.

Si l'on admet que le catalyseur ne cède ni n'emprunte d'énergie au système, conformément à la définition actuelle, on peut prévoir théoriquement le résultat. En effet, un changement dans la pression d'équilibre entraîne une modification de pression osmotique, ce qui nécessiterait une addition ou une soustraction d'énergie. Il en résulte que, l'équilibre osmotique ne pouvant pas être modifié, le catalyseur doit agir d'une manière égale sur la vitesse des deux réactions.

L'expérience a vérifié le fait. Les recherches de Lemoine sur l'accélération, par la mousse de platine, de la décomposition de l'acide

iodhydrique, ont, les premières, confirmé les données théoriques. Plus tard, Michaelis, Knoblauch, étudiant l'action de différents acides sur la formation et la décomposition des éthers; Kœhlichen, observant la polymérisation de l'acétone par les bases; Turbaba, dont les recherches ont porté sur l'équilibre entre la paraldéhyde et l'aldéhyde en présence de divers catalyseurs, etc., etc., ont pu conclure de leurs travaux que la détermination du point d'équilibre est indépendante de la présence, de la quantité et de la nature du catalyseur.

Il faut, néanmoins, pour que cette proposition soit vraie, que le catalyseur se retrouve à la fin de la réaction exactement dans le même état qu'au début. Dans la négative, en effet, comme l'a montré Abel, il y a apport ou soustraction d'énergie et la position d'équilibre peut être changée. De telles réactions ne rentreraient pas, toutefois, dans la définition étroite des réactions catalytiques.

614. *Application de ces données aux diastases.* — Le fait de l'assimilation des diastases aux catalyseurs leur rend applicable ce que nous venons de dire des actions réversibles. Cette notion, due à Van't Hoff, présente un puissant intérêt théorique. En effet, si les choses se passaient aussi simplement dans l'organisme que dans les laboratoires, on serait fondé à admettre que les ferments solubles qui, pour la plupart, exercent leur action dans le sens d'une simplification des molécules, sont susceptibles d'exercer une action inverse et de former à nouveau les corps compliqués qui constituent les organismes vivants au moyen des substances résultant de leur décomposition diastasique.

Tout dépendrait de la position d'équilibre, fonction elle-même de la concentration des corps, et les enzymes, la trypsine, par exemple, seraient aussi capables de produire par synthèse des molécules complexes comme celles des molécules albuminoïdes que de transformer cette même substance albuminoïde en corps de composition plus simple. Ce serait là une explication rationnelle qui éclairerait d'une manière inattendue les phénomènes si obscurs de la synthèse biologique. Aussi l'empressement avec lequel on a cherché à vérifier expérimentalement la belle conception de Van't Hoff, est-il des plus légitimes. Malheureusement, il s'y est joint un peu de confusion et les travaux qui ont paru sur cette intéressante question ne semblent pas tous avoir été conçus avec une méthode assez rigoureuse pour entraîner la conviction.

Et d'abord, il s'est produit un singulier abus de mot. Parler de la réversibilité des diastases, c'est s'exprimer d'une manière peu correcte et capable de créer un certain flottement dans les idées. Ce

n'est pas, en effet, l'action de la diastase qui est réversible, mais la réaction qu'elle provoque. Le ferment, comme nous venons de le voir, semble avoir surtout, pour action, d'accélérer la vitesse avec laquelle la réaction se meut vers son point d'équilibre, et les observateurs semblent avoir souvent perdu de vue ce principe, qui aurait dû leur servir de point de départ.

Il en résulte que, pour établir l'identité de la marche des phénomènes diastasiques et des réactions réversibles que nous venons d'étudier, il sera nécessaire de démontrer, avant tout, que l'action chimique dont il s'agit, est incapable d'aboutir à une terminaison complète, mais qu'elle s'arrête en un point de sa courbe, constituant ainsi un véritable équilibre chimique. Secondairement, l'attention devra se porter sur les deux points suivants :

1° Le corps formé par synthèse est-il bien identique au corps qui a servi de point de départ à la réaction?

2° N'existe-t-il pas, dans le milieu, d'autres corps susceptibles de posséder un pouvoir antagoniste, et les deux actions inverses sont-elles certainement sous la dépendance de la même diastase?

On ne pourra considérer les expériences comme vérifiant les données théoriques que lorsque ces trois postulats auront été remplis. Nous allons maintenant passer à l'étude critique des faits acquis par l'observation et nous devons reconnaître que, malgré notre désir d'arriver à une conclusion ferme, une grande incertitude plane encore sur la réalité objective de la conception de Van't Hoff.

LA RÉVERSIBILITÉ DES DIASTASES

615. I. *Réversibilité de la maltase.* — La maltase est la première diastase dont on ait signalé l'action réversible. Le travail de Croft Hill ayant été le point de départ de tous les autres travaux sur cette importante question, il est nécessaire que nous en résumions les détails expérimentaux.

Croft Hill prépare sa maltase en desséchant, puis en broyant de la levure de fermentation basse. Le liquide, obtenu par une macération dans dix fois son poids d'une solution de soude à 1/1000, est filtré sur papier, puis sur bougie Chamberland. Croft Hill prépare alors un mélange tel, que pour 100 centimètres cubes il y ait 39,24 grammes de glucose et 20 cc. de liqueur diastasique. Le tout est placé dans une étuve à 30°. A divers intervalles, on prélève une petite quantité de liquide et l'on dose les sucres présents en mesurant, d'une part,

le pouvoir rotatoire au moyen du polarimètre, de l'autre, le pouvoir réducteur à l'aide de la liqueur cuivrique. On sait qu'à poids égaux, la maltose a un pouvoir rotatoire plus grand et un pouvoir réducteur moindre que le glucose.

Voici les résultats obtenus :

| Temps. | Pouvoir rotatoire. | Pouvoir réducteur. | Proportion de maltose formé suivant la moyenne des deux pouvoirs. |
|------------------|--------------------|--------------------|---|
| 0 — | 52°5 | 100°5 | 0 |
| 5 jours. | 55° | 97°7 | 3°2 |
| 14 — | 58°3 | 95°8 | 7°1 |
| 28 — | 60°3 | 94° | 10° |
| 42 — | 62°7 | 92°5 | 12°5 |
| 70 — | 63°6 | 90°6 | 14°5 |

L'expérience inverse, c'est-à-dire l'hydrolyse d'une solution de maltose à 40 p. 100 n'est pas possible : car la maltase est précipitée par une solution aussi concentrée. Croft Hill a tourné cette difficulté en opérant sur un mélange de glucose et de maltose et il a observé que la réaction s'arrête lorsque le maltose représente 16 p. 100 du sucre total présent dans la liqueur.

Plus tard, il obtint des résultats analogues avec la diastase Taka et le suc pancréatique.

Les conclusions de Croft Hill sont donc très fermes. Pour lui, la réaction est identique à celle qu'ont étudiée Berthelot et Péan de Saint-Gilles dans les éthers. Elle tend vers un équilibre qui est atteint lorsque les proportions de sucres présents représentent 16 p. 100 de maltose et 84 p. 100 de glucose : la maltase agit en accélérant la réaction devant aboutir à cet équilibre. On comprend qu'ainsi présentée, l'expérience de Croft Hill ait eu un grand retentissement et que des critiques aussi avisés que E. Duclaux, aient considéré la question de réversibilité de la maltase comme définitivement résolue. Lorsqu'en effet, les résultats expérimentaux concordent avec les données théoriques, on évite souvent de les soumettre au crible d'une critique trop serrée; c'est pourquoi les faits négatifs ont souvent quelque peine à se faire jour.

616. *Critique des expériences de Croft Hill.* — Si néanmoins nous voulons examiner de près l'expérience capitale de Croft Hill, nous voyons que l'on peut chercher à préciser quatre points principaux : 1° L'équilibre signalé par Croft Hill existe-t-il? 2° Se forme-t-il, dans les solutions de glucose et sous l'influence de la maltase, un produit de condensation du glucose? 3° Ce produit est-il du maltose? 4° Est-ce certainement la maltase qui a produit la réaction observée?

1° Existence de l'équilibre étudié par Croft Hill. — L'existence d'un équilibre ne semble pas démontrée si l'on regarde les choses d'un peu près.

La situation de cet équilibre est, en effet, extrêmement variable suivant la concentration, ce qui commence déjà à en rendre l'existence un peu suspecte.

On a en effet, d'après Croft Hill :

| | Proportion de maltose hydrolysé. |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| Solution à 40 p. 100. | 8½ p. 100. |
| à 20 — | 90,5 — |
| à 10 — | 94,5 — |
| à 4 — | 98 — |
| à 2 — | 99 — |

Si nous considérons les solutions les plus diluées, nous voyons que l'équilibre y apparaît bien peu nettement. Une erreur de 1 p. 100, lorsqu'il s'agit de différencier du maltose et du glucose, est facile à commettre. Aussi semble-t-il qu'on ne puisse admettre comme certaine cette limite de 99 p. 100 dans l'hydrolyse du maltose en solution à 2 p. 100.

En effet, dans des expériences très bien conduites et ayant un objet tout différent, M^{lle} Philoche a observé, en moins de trois jours et demi, des hydrolyses complètes de solution de maltose à 2 p. 100.

L'existence de l'équilibre dans les solutions concentrées peut aussi être plus apparente que réelle. Il faut tenir compte, en effet, de la viscosité des liqueurs et se rappeler qu'une solution de maltose à 40 p. 100 est extrêmement visqueuse. On comprend qu'au fur et à mesure de la diminution du maltose dans le liquide, la réaction se ralentit considérablement, par suite de l'application de la formule de Wilhelmy et qu'à un moment donné, l'effet réuni de la raréfaction de la matière hydrolysable et de la viscosité du milieu, produit un effet retardateur assez grand pour que la réaction semble arrêtée et parvenue à un état d'équilibre. Mais cet équilibre apparent n'a rien à voir avec un équilibre chimique tel que le concevait Croft Hill.

2° Formation d'un produit de condensation du glucose. — Si l'on compare les résultats des mesures du pouvoir rotatoire et du pouvoir réducteur, il semble bien que l'on se trouve en présence d'une modification du milieu, liée à la production d'un corps possédant un pouvoir rotatoire plus grand et un pouvoir réducteur moindre que ceux du glucose.

Cela correspond bien aux propriétés du maltose. On ne doit pas oublier, néanmoins, que le suc de levure peut produire des réactions

diastasiques variées, soit en provoquant une faible fermentation alcoolique, ce qui diminuerait le pouvoir réducteur, soit en agissant peut-être sur le glucose dont il existe, comme on sait, un certain nombre de variétés (Tanret) possédant des pouvoirs rotatoires très différents. Ces causes d'erreur ne semblent pas avoir été envisagées par Croft Hill et ses imitateurs. En tout cas, en expérimentant non plus avec du suc de levure, mais avec de la diastase Taka, qui représente une maltase beaucoup plus pure, nous n'avons, Bresson et moi, obtenu que des résultats négatifs et le pouvoir réducteur d'une solution de glucose à 40 p. 100 est resté sans changement, aussi bien en la présence qu'en l'absence de la diastase.

Nous n'avons donc pu confirmer les résultats obtenus par Croft Hill avec la même diastase.

3° Formation de maltose. — Croft Hill, dans son mémoire de 1898, identifie au maltose le produit de condensation obtenu, et cela par l'action de la phénylhydrazine et la production d'une malto-sazone. Il admet, en outre, la production d'un sucre nouveau, le révertose.

Emmerling, expérimentant également avec de la levure de bière, a démontré que le révertose de Croft Hill n'est autre que l'isomaltose et que ce sucre représente la plus grande majorité du produit formé. Il arriva à cette conclusion en faisant fermenter le liquide à l'aide du *saccharomyces ellipsoideus* qui n'attaque pas l'isomaltose et il faut encore ici attirer l'attention sur les restrictions que comporte l'intervention de phénomènes aussi complexes qu'une fermentation, restrictions auxquelles les chimistes, qui s'attaquent aux questions biologiques, n'accordent pas toujours une importance suffisante.

En tout cas, il résulte des recherches d'Emmerling, puis de Frankland Armstrong et enfin de Croft Hill lui-même, que la condensation du glucose sous l'influence de la maltase conduit non au maltose, mais à un de ses isomères, l'isomaltose. Peut-on encore considérer comme une véritable réversibilité un phénomène qui n'aboutit pas à un produit identique à celui qui fait l'objet du phénomène inverse? A noter en plus que l'isomaltose n'est pas hydrolysé par la maltase, mais bien par l'émulsine. Il ne peut donc être question de réversibilité en ce qui le concerne.

4° Rôle possible d'un autre enzyme. — Nous nous trouvons encore une fois en présence d'une question qui est systématiquement négligée par les chimistes, ce qui vicie la plupart de leurs conclusions, comme nous le verrons à propos des travaux de Fischer sur la stéréochimie des diastases. Le suc de levure, le suc pancréatique, la diastase Taka, etc., ne peuvent être considérés comme des produits chi-

miques purs, mais comme des substances gardant de leur origine biologique, de leur constitution colloïdale, une complexité telle que l'on ne peut, sans de grandes réserves, attribuer telle ou telle réaction à l'un plutôt qu'aux autres parmi les constituants de ces solutions. Comme on ne sait rien, ainsi que nous l'avons vu chapitre XVIII, sur la constitution chimique des diastases, il peut sembler imprudent d'affirmer que, dans ce milieu complexe, les deux actions inverses sont produites par la même substance; conclure de cette affirmation à la réversibilité des diastases, c'est asseoir cette notion sur une base bien fragile. Mais le désir d'accorder la théorie avec les faits était si grand que l'objection a été à peine soulevée. On trouve bien, dans le travail de Croft Hill lui-même, l'indication de l'existence d'un mélange d'enzymes dans son extrait de levure et de la présence d'émulsine, déjà signalée par Henry et Auld. Il en conclut même que la formation d'isomaltose peut être due à l'émulsine aussi bien qu'à la maltase. La question devient donc de plus en plus complexe, car il peut encore exister dans certains suc d'autres diastases, par exemple, de l'amylase et de la dextrinase qui, d'après Bayliss, produisent une polymérisation du maltose formé.

Nous voilà loin des conclusions primitives si catégoriques de Croft Hill; les partisans les plus convaincus de la réversibilité des diastases, comme Bayliss, Fajano, ont une tendance à admettre que le glucose est condensé en isomaltose ou glucose- β -glucoside par l'émulsine, en maltose ou glucose- α -glucoside par la maltase et qu'enfin, ce dernier sucre est polymérisé en dextrine et en amidon sous l'influence de la dextrinase et de l'amylase du suc de levure.

Il est vrai que F. Armstrong, Abderhalden, considèrent au contraire que l'isomaltose est formé par la maltase et hydrolysé par l'émulsine et le maltose formé par l'émulsine et hydrolysé par la maltase; on ne peut qu'être étonné de voir ces faits invoqués à l'appui de la réversibilité des actions diastasiques.

Nous avons insisté sur les expériences de Croft Hill parce qu'elles sont le plus souvent rapportées dans les livres classiques sous une forme schématique qui pourrait paraître convaincante. Nous voyons qu'aucune partie n'en est inattaquable et que, tant qu'il n'aura pas été démontré qu'il se forme du maltose vrai dans une solution de glucose, et que cette formation est bien le résultat de l'action de la maltase, l'hypothèse de la réversibilité des diastases, basée sur les expériences de Croft Hill, ne sera autre chose qu'une pétition de principe.

617. II. *Sucrase*. — On pourrait espérer obtenir des résultats plus nets en se servant de la sucrase qui a servi à préciser tant de points de l'histoire des ferments solubles.

Wroblewski avait indiqué la probabilité d'une action condensante de l'invertine sur le sucre interverti. Mais c'est Visser qui le premier a donné des expériences précises. D'après cet auteur, une solution à $\frac{N}{4}$ de saccharose aboutit à une rotation finale de $-3^{\circ},42$ si on l'intervertit à l'aide d'un acide; si au contraire on se sert de sucrase, on obtient seulement $-3^{\circ},26$. Inversement, si l'on laisse pendant deux mois sous l'action de l'invertase une solution à parties égales de lévulose et de glucose ayant un pouvoir rotatoire initial de $-12^{\circ},46$, on observe qu'après ce délai, le pouvoir rotatoire est descendu à $-12^{\circ},29$. Visser en conclut, un peu rapidement, que la comparaison de ces pouvoirs rotatoires indique l'existence d'un équilibre tendant vers la production d'une solution contenant une proportion de 1 p. 100 de saccharose et de 99 p. 100 de sucre interverti. Visser ajoute que dans une solution à $\frac{N}{2}$ l'équilibre est atteint en six jours et que la réaction inverse demande dix mois pour être observée.

Il s'agit, comme on le voit, de phénomènes beaucoup moins marqués que pour la maltase et l'observation en est forcément difficile. Il reste donc quelques réserves à formuler sur l'existence même de cet équilibre, bien qu'elle ait été confirmée par les recherches de Kohl et de Pantanelli. De ces observations, il résulte bien qu'il se produit une modification très légère du pouvoir rotatoire et l'on sait combien pareilles mesures sont délicates, étant donné le grand nombre de facteurs susceptibles d'influer sur le coefficient de rotation α ; mais il semble prématuré de conclure à la formation du saccharose puisque ce corps n'a été en aucune manière caractérisé.

Des dosages très précis par la méthode de Bertrand nous ont conduits, Bresson et moi, à des conclusions tout à fait différentes. Nous avons observé, au contraire, que le pouvoir réducteur d'une solution de saccharose invertie par la sucrase, dépasse la limite extrême théorique correspondant à l'interversion totale, puis revient en arrière et oscille ensuite autour du chiffre maximum. Ce fait nous a semblé surtout frappant si l'on opère sur des liquides aussi neutres que possible. Nous avons donc recherché quelle pouvait être l'influence des ions H et OH sur le phénomène et ces expériences nous ont conduits à des résultats très nets.

Si, lorsque l'interversion est assez avancée et atteint les $\frac{2}{3}$ ou les $\frac{3}{4}$ du saccharose total, on modifie la réaction du milieu par

l'adjonction de quelques gouttes d'une solution contenant un alcali libre ou un sel alcalin, phosphate ou carbonate, on observe un brusque retour en arrière du pouvoir réducteur qui peut diminuer en quelques minutes de près de 25 p. 100. La diminution s'accroît pendant un certain temps, parfois quelques heures; puis le pouvoir réducteur augmente de nouveau comme si l'action diastasique reprenait sa marche normale après avoir subi un retour en arrière. S'agit-il là d'une véritable réversibilité de l'action de la diastase sous l'influence de la prédominance des ions OH^- substituée à celle des ions H^+ , cette dernière étant nécessaire à l'action normale de la diastase?

Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la formation de saccharose et de nouvelles recherches sont nécessaires pour donner une explication définitive de ce fait non encore signalé.

On peut se demander s'il ne s'agit pas là d'un phénomène analogue à la multirotation du glucose. On sait, en effet, que si l'on veut doser au polarimètre du sucre interverti nouvellement formé, on est obligé d'alcaliniser la liqueur au moyen d'une goutte de potasse ou de soude qui fixe le pouvoir rotatoire. En solution légèrement acide, ce dernier, au contraire, n'arrive que tardivement au point définitif. Pour expliquer ce phénomène, on admet que la molécule de glucose n'atteint que lentement son état stable et passe auparavant par des formes possédant un pouvoir rotatoire différent.

On pourrait expliquer le phénomène que nous avons observé, par la présence momentanée dans le liquide d'un corps, doué de propriétés plus réductrices que le sucre interverti.

Si l'on admet avec nous que la scission d'un biose est due à un choc de la molécule avec un ion H^+ ou un grain colloïdal ayant absorbé des ions H^+ , on voit qu'il se forme un corps $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ et qu'il reste un autre fragment de molécule $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^5$ qui forme le second hexose par son union avec un ion OH^- . Mais si les ions OH^- sont extrêmement rares, il se peut que leur rencontre avec le reste $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^5$ soit très peu fréquente et que ce dernier corps persiste plus ou moins longtemps dans le liquide. Dans l'intervention par les acides, au contraire, les ions positifs de l'acide seraient probablement susceptibles de prendre momentanément la place des ions OH^- et d'empêcher le phénomène de se produire.

D'autre part, tant que le corps $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^5$ persisterait dans le liquide, il pourrait régénérer le saccharose par sa rencontre avec $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ avec élimination d'un ion H^+ et les phénomènes de synthèse seraient

possibles tant que le second fragment de la molécule n'aurait pas pris sa forme définitive par son union avec l'ion OH^- .

Nous donnons, bien entendu, cette interprétation sous toutes réserves; mais nous avons voulu l'exposer pour montrer combien délicats sont ces phénomènes, lorsque l'on veut les serrer de près, et avec quelle prudence il faut accueillir des interprétations trop hâtives, dictées par le désir d'accorder les faits avec la théorie.

En tout cas, nos expériences ne montrent pas la réversibilité de la sucrase, mais tout au plus peut-être la possibilité d'un renversement dans l'ordre des phénomènes d'interversion sous l'influence du changement de réaction. Ce fait peut, du reste, se produire en dehors d'une action diastasique ou encore être dû à un autre enzyme que la sucrase. Nous avons vu la grande influence des ions H^+ et OH^- sur les phénomènes diastasiques; il n'est nullement invraisemblable qu'à côté de la sucrase, il y ait un autre ferment doué d'une action inverse et dont l'action devienne prédominante en milieu alcalin.

Quant aux expériences de Visser, l'intensité du phénomène observé est trop faible pour qu'elles puissent être considérées comme un appoint sérieux à la théorie de la réversibilité des diastases.

618. III. *Lactase*. — Sous l'action de la diastase du képhir, Fischer et Armstrong ont réussi à condenser un mélange de glucose et de galactose. Mais le sucre qu'ils ont obtenu n'est pas du lactose, c'est un isolactose. Pour l'ensemble des conclusions, le travail de Fischer et Armstrong éveille les mêmes critiques que celui de Croft Hill.

619. IV. *Émulsine*. — Ce furent les recherches de Tammann sur l'émulsine qui présentèrent le premier exemple d'équilibre chimique produit sous l'influence d'une diastase.

Son travail, en effet, mentionne un nombre considérable d'expériences, dans lesquelles l'action de l'émulsine est restée incomplète et s'est arrêtée alors que, suivant les cas, 10 à 95 p. 100 seulement des glucosides étaient hydrolysés. Toutefois, la situation de cet équilibre est éminemment variable suivant la température, la quantité de diastase, la concentration du glucoside.

S'agit-il là d'équilibre proprement dit, et les résultats de Tammann ne sont-ils pas sujets à révision?

Contrairement aux expériences de cet auteur, Hérissey a constaté souvent, dans des liqueurs renfermant 1 p. 100 de glucoside, l'hydro-

lyse totale du produit mis en œuvre. En employant la salicine, V. Henri a vu l'hydrolyse atteindre 95 p. 100. Nous avons obtenu, Bresson et moi, des hydrolyses totales de divers glucosides. L'existence d'un équilibre vrai peut donc sembler très douteuse. Lorsque l'on emploie l'amygdaline, la formation d'acide cyanhydrique exerce une influence nuisible sur la diastase, qui perd ses propriétés plus ou moins vite suivant la concentration du corps nuisible et le temps de son action. On peut se convaincre de ce fait en constatant que l'adjonction d'une nouvelle quantité d'amygdaline à une hydrolyse arrêtée n'amène pas une reprise de la réaction, comme on devrait l'observer s'il s'agissait d'un équilibre vrai.

Cette altération du ferment, signalée par Tammann et confirmée par nos expériences, lorsqu'il s'agit de l'amygdaline, semble ne pas exister ou exister à un degré beaucoup moindre, suivant V. Henri, lorsqu'on emploie la salicine comme corps hydrolysable.

De ces faits, il résulte que l'existence d'un équilibre analogue à celui des éthers n'est pas démontrée en ce qui concerne les réactions produites par l'émulsine. Il y a là des phénomènes complexes dans lesquels l'altération de la diastase, les variations de viscosité, etc., peuvent agir comme facteurs. Mais quant à conclure à un équilibre chimique, il semble que l'on ne puisse le faire sans forcer un peu les analogies.

Du reste, cet équilibre est loin d'être atteint lorsqu'on veut produire la réaction inverse et faire la synthèse d'un glucoside à l'aide de ses produits d'hydrolyse.

Emmerling semble bien avoir obtenu la formation d'amygdaline par l'union de l'amygdalonitrile et du glucose, sous l'influence de la maltase de la levure et Visser prétend avoir produit de la salicine en mettant en présence de l'émulsine, de la saligénine et du glucose. Mais l'action de la diastase n'est pas absolument démontrée; la quantité de glucoside obtenue a été très faible et l'émulsine du commerce est un produit complexe contenant un grand nombre de diastases (Armstrong et Horton).

Nous ne reprendrons pas ici la discussion sur la production du maltose par l'émulsine. Armstrong s'est attaché à établir que l'émulsine des amandes forme du maltose par la condensation du glucose α et hydrolyse l'isomaltose produit par la condensation du glucose β . Nous aurons, du reste, encore à revenir sur les travaux d'Armstrong et de l'école de Fischer à propos de la spécificité des diastases.

Rosenthaler a décrit un cas intéressant de synthèse asymétrique sous l'influence de l'émulsine. D'après cet auteur, un mélange d'acide cyanhydrique et de benzaldéhyde donne, en présence de

l'émulsine, une benzaldéhydecyanhydrine optiquement active. Armstrong et Horton ont confirmé les résultats de Rosenthaler; mais Bayliss n'a pu les obtenir. En tout cas, il ne s'agirait là que d'une action synthétique, mais il ne saurait être question de réversibilité. Récemment, néanmoins, il semble que l'on soit parvenu à produire de véritables synthèses à l'aide de l'émulsine. Bayliss, d'une part, aurait réussi à obtenir en présence d'émulsine, la synthèse de l'hydroquinone et du glucose aboutissant à l'arbutine et la synthèse de la glycérine et du glucose formant un glucoside glycérique. En l'absence de diastase, cette réaction ne s'observe qu'aux environs de 100°.

D'autre part Bourquelot et Bridrel, dans une longue suite de recherches, ont réalisé, d'une manière générale, la production par synthèse des glucosides β de divers alcools, en faisant agir l'émulsine en présence de glucose sur des solutions aqueuses concentrées de ces alcools. Ces glycosides β , en solution aqueuse, sont hydrolysés par l'émulsine.

La plupart des conditions que nous avons reconnues comme nécessaires pour établir la réversibilité d'une action diastasique semblent donc avoir été remplies dans ces expériences. Seule, l'objection de deux catalyseurs à effet opposé, fonctionnant alternativement suivant la concentration en eau et en alcool, ne paraît pas avoir été complètement écartée. Il ne faut pas, en effet, perdre de vue que l'action de l'émulsine semble révéler, chez cette diastase, une complexité exceptionnelle.

620. V. *Amylase*. — 1° *Glycogène*. — On voit, dans les traités classiques, invoquer à l'appui de la réversibilité des diastases, d'intéressantes expériences de Max Cremer. Cet auteur a bien montré que, dans du suc de levure débarrassé de son glycogène, on peut, par l'addition d'un sucre fermentescible, voir apparaître de nouveau la réaction du glycogène au bout de 12 à 24 heures. Mais ce résultat n'est pas constant et peut être expliqué autrement que par une action réversible de l'amylase.

2° *Amidon*. — Pour grossir le nombre des faits favorables à la réversibilité, on a voulu invoquer, à l'appui de cette théorie, les belles recherches de Wolff et Fernbach, puis de Maquenne sur la rétrogradation de l'amidon. Or, l'amidocoagulase de Wolff et Fernbach semble bien être distincte de l'amylase, puisqu'un chauffage à 63° supprime son action, alors que l'amylase peut supporter une température beaucoup plus élevée. Quant aux recherches de Moritz et Glendinning sur les équilibres, dus à l'action de la diastase du malt, et celles d'Overton sur la production d'amidon dans les cellules végé-

tales plasmolysées, elles ne se rapportent que de très loin à la question.

621. VI. *Lipases et éthérases*. — L'analogie qui existe entre les graisses et les éthers a attiré naturellement l'attention sur l'action de la lipase; on espérait trouver là des faits directement comparables aux expériences fondamentales de Berthelot et de Péan de Saint-Gilles.

Ce fut d'abord Ewald qui signala la formation des graisses sous l'action de la muqueuse intestinale isolée de l'organisme. Mais l'étude de la réversibilité de la lipase a été faite pour la première fois par Kastle et Lœvenhart. Ces auteurs ont étudié l'action de la lipase des tissus sur le butyrate d'éthyle et ont constaté que, d'une part, on observe une saponification de l'éther, aboutissant à un équilibre, et que, d'autre part, si l'on fait agir la lipase sur un mélange d'alcool éthylique et d'acide butyrique, on obtient l'odeur caractéristique du butyrate d'éthyle et même une petite quantité d'éther impur.

Ces résultats ont été confirmés par Bodenstein et par Dietz, qui ont aussi expérimenté sur le butyrate d'éthyle. Hanriot a également constaté que, sous l'influence du sérum de cheval, la glycérine et l'acide butyrique forment un éther présentant les caractères de la butyrine. On peut rapprocher de ces recherches la synthèse du triacétylglucose, obtenu par Acree et Hinkins à l'aide de la pancréatine.

Si on se rapporte au protocole des expériences, on trouve que les quantités de substance formées par synthèse sont tout à fait minimées. Il est vrai, comme l'indique Pottevin, que l'on pouvait prévoir ces faibles rendements par suite de la dilution des liqueurs sur lesquelles on opérait.

Dans une série de travaux, Pottevin a étudié l'action du tissu pancréatique desséché et pulvérisé sur l'acide oléique auquel il mélangeait, suivant les expériences, divers alcools de la série grasse ou de la glycérine. Dans tous les cas, cet auteur a obtenu la formation de produits synthétiques en quantité suffisamment importante pour pouvoir être analysés. Taylor avait également obtenu des graisses en partant de l'acide oléique et d'un alcool en présence de lipase. Il est vrai que, dans ses expériences, la marche de la synthèse avait été très lente (3 gr. 5 de matière grasse en 6 mois).

Les expériences de Pottevin sont certainement les plus typiques et devraient entraîner la conviction, s'il était démontré que le ferment soluble qui a produit l'éthérisation est bien la lipase elle-même et non une autre diastase des cellules pancréatiques. Du reste, Pottevin ne donne à ce sujet aucune conclusion ferme : mais on

voit, dans le détail de ses expériences, que le tissu seul est actif et que la macération glycéinée du tissu pancréatique, à peine additionnée d'eau, donne, après filtration sur papier, un liquide ne possédant aucune propriété lipogénique. Comme il est probable, bien que Pottevin ne l'indique pas, que ce liquide est, comme tous les extraits pancréatiques, capable de saponifier les graisses, il semble bien y avoir deux corps actifs : l'un, lipolytique, beaucoup plus soluble dans l'eau que le second, auquel serait dévolu le pouvoir lipogénique. Une semblable impression se dégage des intéressants travaux de Nicloux.

D'autre part, certaines recherches d'Hamsik sur l'influence accélératrice des sels biliaires dans la synthèse des graisses par le suc pancréatique n'ont pas été confirmées par Terroine.

De même, Bradley, soit en expérimentant directement la lipase, soit en la dosant dans certains organes lipogènes, tels que le foie des poissons et la glande mammaire, a formulé récemment son scepticisme en ce qui concerne le pouvoir synthétique de la lipase.

Il semble donc un peu prématuré de construire sur la réversibilité de l'action de la lipase des hypothèses physiologiques, comme l'ont fait Berninzone, Læwenhart et, plus récemment Weinland, dans le but d'expliquer le métabolisme des graisses dans l'organisme.

622. VII. *Ferments protéolytiques.* — On ne sait vraiment pas grand'chose sur l'action synthétique des ferments protéolytiques. Néanmoins certains auteurs, comme Leathes, considèrent que la formation des albuminoïdes est due à un processus diastasique réversible. Ils se basent, pour cette affirmation, sur les intéressantes recherches de Loewi et de Henriques et Hansen. Ces auteurs ont démontré que, seuls, les produits de la digestion tryptique ou de la digestion éreptique peuvent maintenir la teneur des animaux en azote; et que les produits d'une hydrolyse par les acides sont incapables de les remplacer. À la rigueur, cet argument indirect peut être considéré comme une présomption, mais on y verrait difficilement une preuve.

Il en est de même de l'existence de ferments protéolytiques dans toutes les cellules vivantes, invoquées par Salkowski, Kutscher. Les très intéressantes observations faites sur les ferments autolytiques dont la bibliographie est devenue si abondante pendant ces dernières années, n'ont apporté aucun fait indiquant une tendance à la réversibilité.

Les recherches directes sont encore moins concluantes. Danilewski et ses élèves Okunew, Lawrow, Sawjalow, Kurajeff, avaient cru observer une régénération des albumines aux dépens des produits de

l'hydrolyse digestive. Le fait sur lequel ils s'appuyaient, consiste en la formation d'un précipité dans une solution de peptone de Witt sous l'influence du ferment lab gastrique. Une réaction semblable fut obtenue ultérieurement sous l'action de la pepsine, du ferment lab pancréatique (Delezenne et Mouton), de la trypsine et de la papaine.

Le précipité fut considéré comme étant une matière albuminoïde et décrit sous le nom de plastéine. Mais Bayer, puis Rosenfeld, en étudiant ces substances, démontrèrent qu'il s'agit là de polypeptides, représentant des produits de simplification et non de condensation de la molécule albuminoïde. Or les essais de synthèse de polypeptides, faits par Abderhalden et Rona en partant des aminoacides, n'ont jamais donné que des résultats négatifs.

Brailsford Robertson, avec de la pepsine, Taylor, à l'aide de la trypsine, ont bien obtenu des résultats positifs en cherchant à condenser les produits de digestion de la caséine. Mais la paranucléine ainsi produite est bien mal caractérisée et il semble difficile de tirer des conclusions fermes de leurs expériences.

Le seul fait marquant, dans cette voie, semble être la diminution de la conductibilité électrique que présente, sous l'influence de la trypsine, une solution concentrée de produits de la digestion tryptique. Cette expérience, due à Bayliss, semble bien indiquer l'existence d'un processus synthétique.

623. *Diastases synthétiques.* — Nous avons passé en revue les différents faits invoqués par les partisans de la théorie de la réversibilité des diastases. Nous sommes entrés dans quelques détails sur ce sujet; car la question est extrêmement importante, puisque, du même coup, l'histoire, actuellement si obscure, des synthèses organiques se trouverait élucidée. Nous connaissons, en effet, bien peu de chose sur le processus qui préside à la formation des espèces chimiques complexes dont est formé le protoplasma vivant et il faut avouer que ce que nous savons de certain n'est pas en faveur de l'existence d'un cercle réversible.

Par exemple, il n'a jamais été question de faire jouer à l'amylase le rôle prépondérant dans le processus chlorophyllien.

De même, une des synthèses les mieux connues, la synthèse de l'acide hippurique, obtenue par Abelous et Ribaut par l'action d'un extrait rénal sur un mélange d'acide benzoïque et de glycocole, ne semble pas réversible et l'acide hippurique n'est nullement dédoublé sous l'action du tissu du rein.

Si, au lieu d'opposer la condensation à l'hydrolyse, on cherche une

analogie dans le mécanisme des deux processus contraires, l'oxydation et la réduction, on voit que l'on trouverait difficilement là un argument en faveur de la réversibilité. Il semble bien que les oxydases et les réductases sont distinctes les unes des autres (v. Reypailhade, Pierre Sée). Sans que l'on ait pu démêler encore nettement les détails du métabolisme de l'oxygène dans l'économie, on a la sensation que l'on se trouve en présence, non d'une force unique pouvant s'orienter dans deux sens différents, mais de deux forces parallèles et d'orientation contraire, dont l'une ou l'autre domine suivant les conditions extérieures et dont les actions, se limitant réciproquement, aboutissent à un équilibre qui se rétablit automatiquement lorsqu'une cause extérieure vient le troubler.

Le cas se trouverait exactement le même que celui de la prétendue réversibilité de l'action catalytique de la lumière. Nous avons vu (§ 349) que l'explication la plus probable est donnée par la diversité de l'action qui varie avec la longueur d'onde des rayons. La réaction apparente n'est que la somme algébrique des différentes actions, souvent opposées, dues aux diverses radiations actives.

Cette manière de voir serait plus facilement conciliable que l'hypothèse de la réversibilité, avec la diminution que nous avons observée, Bresson et moi, dans le pouvoir rotatoire des solutions de saccharose et de sucrase, sous l'influence d'un changement dans la réaction du milieu. Une des diastases peut agir de préférence en milieu alcalin et l'autre en milieu acide. Le renversement dans la proportion des ions H^+ et OH^- amènerait donc la prédominance de l'une ou de l'autre.

A l'appui de cette opinion, on pourrait également invoquer les curieuses expériences de Beitzke et Neuberg. Ces auteurs, par l'injection d'émulsine à un lapin, ont obtenu une antiémulsine susceptible de déterminer la synthèse du lactose en partant du glucose et du galactose. Faut-il en conclure, avec Euler, que les antienzymes en général sont doués de propriétés synthétiques? Une telle conclusion semble prématurée, d'autant plus qu'une antilipase, obtenue de la même manière, n'a présenté aucune action synthétique. Le pouvoir de l'antiémulsine elle-même a été, d'ailleurs, contesté par Coca et par Bayliss. La question des diastases de synthèse est donc encore loin d'être résolue et l'on ne saurait dire si les actions de condensation, obtenues expérimentalement, sont dues à l'enzyme hydrolysant homologue, à son anticorps ou à un ferment complètement différent. Nous voici loin de l'affirmation absolue d'un grand nombre d'auteurs classiques, qui semblent vouloir transformer en dogme l'hypothèse de la réversibilité des diastases, hypothèse dont nous pensons avoir

montré la fragilité en ce qui concerne ses bases expérimentales; car, à l'exception des travaux récents de Bayliss et de Bourquelot et Bridrel, portant sur la synthèse de corps qui, dans la nature, ne se forment qu'exceptionnellement, la plupart des faits expérimentaux, sur lesquels s'appuie la théorie de la réversibilité, n'ont pu être confirmés.

BIBLIOGRAPHIE

- BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES. Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers. *Ann. de chimie et de physique*, 1862, t. 65, pp. 385-418.
- VAN'T HOFF. *La chimie physique et ses applications*. 6^e leçon, Paris, Hermann, 1903. — *Leçons de chimie physique*. 1^{re} partie, la dynamique chimique, Paris, Hermann, 1898.
- GULDBERG et WAAGE. *Journ. f. prakt. Chemie* (2), t. 19, p. 69.
- SCHONFLIES et NERNST. *Mathematische Behandlung der naturwissenschaften*, 2^e édit.
- DUIEM. *Thermodynamique et chimie*, Paris, Hermann, 1902.
- GIBBS. *The scientific papers of Willard Gibbs*, London, 1906, t. I.
- J. PERRIN. *Traité de chimie physique. Les principes*. Paris, Gauthier-Villars, 1903.
- LEMOINE. *Ann. chim. et phys.*, 1877 (5), t. 12, p. 145.
- MICHAELIS. *Inaugur. Dissertation*. Heidelberg, 1899.
- KNOBLAUCH. Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung und esterzersetzung. *Zeitsch. f. physik. chem.*, 1897, t. 22, pp. 263-276.
- KOELICHEN. Die chemische Dynamik der acetoncondensation. *Zeits. f. physik. chem.*, 1900, t. 33, pp. 129-177.
- TURBABA. Aus dem Gebiete der Katalyse. *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1901, t. 38, pp. 505-507.
- TUBAND. *Inaug. dissert.* Halle, 1904.
- SCHOORL. *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1900, t. 19, p. 398, 1903, t. 22, p. 31.
- LOBRY DE BRUYN et VAN LEENT. *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1896, t. 15, p. 81.
- TAFEL. *Zeitsch. f. physik. chem.*, 1896, t. 19, p. 592.
- ABEL. Ueber zwischenreaktions Katalyse. *Zeits. f. Elektroch.*, 1907, t. 13, p. 555-558.
- Voir aussi pour la partie générale: W. NERNST. *Traité de chimie générale*. Paris, Hermann, 1911, t. 2, p. 11.
- EULER. *Allgemeine chemie des enzymen*. Wiesbaden, 1910, p. 188.
- E. DUCLAUX. *Traité de microbiologie*, t. 2, p. 168, 516, 740.
- OSTWALD. *Abrégé de chimie générale*. Paris, Carré, 1893, p. 340.
- REYCHLER. *Les théories physico-chimiques*. Bruxelles, 1903, p. 298.
- VOKER. *Die Katalyse*, Teil. I. Stuttgart, 1910, p. 539.
- A. CROFT HILL. Reversible Zymohydrolysis. *Trans. chem. Soc.*, 1898, t. 73, pp. 631-638.
- Takadiastase and Reversed Ferment Action. *Proceed. Chem. Soc.*, 1901, t. 17, p. 181.
- Synthetic Action on Dextrose with pancreatic Ferment. *Journ. of Physiology*, 1902, t. 28. Proc. xxvi. — The reversibility of Enzyme or Ferment Action. *Trans. chem. Soc.*, 1903, t. 83, pp. 578-598.
- EMMERLING. Synthetischen Wirkung der Hefemaltase. *Ber. d. deuts. chem. ges.*, 1901, t. 34, pp. 600-605, 2206, 2207, 3810, 3811.
- ARMSTRONG. The synthetic action of acids contrasted with that of Enzymes synthesis of maltose and isomaltose. *Proc. roy. Soc.*, 1905, t. 76, pp. 592, 599.
- M^{lle} PHILOCHE. Recherches physico-chimiques sur l'amylase et la maltase. *Th. fac. sciences*, Paris, 1908. — *Journal de chim. phys.*, 1908, t. 6, pp. 212, 293 et 355, 423.
- TANRET. *Bull. Soc. chim. de Paris* (3), t. 13, pp. 454, 514.
- HENRY et AULD. On the probable existence of emulsine in Yeart. *Proceed. roy Soc.*, 1905, t. 76, B; — pp. 568-580.
- BAYLISS. *The nature of enzyme action*, London, Longmans, Green, 1911.
- FAJANS. Ueber die stereoch. spezifität der katalysatoren. *Zeitsch. f. physik. chem.*, 1910, t. 73, pp. 25, 96 et t. 75, pp. 232, 234.
- ABDERHALDEN. *Lehrb. d. physiol. chem.*, 1909.
- WROBLEWSKY. *Bull. Int. de l'Académie des sciences de Cracovie*, 1901, Février.
- A. W. VISSER. Reaktions Gleichgewicht und chemisches Gleichgewicht in homogeneen systemen und deren Anwendung auf Enzymwirkungen. *Zeitsch. f. physik. chem.*, 1905, t. 52, pp. 237-309.

- PANTANELLI. *Rendic. Acad. dei Lincei*, t. 16.
- FISCHER et ARMSTRONG. Synthèse einiger neuer Disaccharide. *Ber. d. deutsch. chem. ges.*, 1902, t. 35, pp. 3144-3153.
- TAMMANN. Ueber die Wirkung der Fermente. *Zeit. f. phys. Chem.*, 1889, t. 3, pp. 25-27; die Reaktionen der ungeformten Fermente. *Zeit. f. physiol. Chem.*, 1892, t. 16, pp. 211-238. Zur Wirkung ungeformten Fermente. *Zeitschr. f. phys. chem.*, 1895, t. 18, pp. 426-442.
- HÉRISSEY. Art. EMULSINE, in *Dict. de Physiol. Richet*, t. 5, p. 449.
- V. HENRI. Lois générales de l'action des diastases. *Th. Fac. des sciences*, Paris, Hermann, 1903.
- ARMSTRONG et HORTON. Enzymes of the Emulsine Type. *Proc. roy. Soc.*, 1910, t. 82, B, pp. 349-367.
- ROSENTHALER. Durch Enzyme bewirkte asymmetrischen Synthesen. *Biochem. Zeitschrift*, 1908, t. 14, pp. 238-253, et t. 18.
- BAYLISS. Researchs on the nature of enzyme action. *The Journal of Physiology*, 1912, t. 43, pp. 455-466. — *Proceed. of the Physiological Society*, 20 janvier et 16 mars 1912.
- E. BOURQUELOT et BRIDREL. Synthèses par l'émulsine. *Journ. Pharm. et chimie*, 1912, t. 5, p. 569, t. 6, p. 13, 56, 97, 164, 193, 298. — *C. R. Acad. sciences*, 1912, t. 153, p. 86, 437, 523. — *C. R. Soc. Biol.*, 1912, t. 72, p. 938, 1004, etc.
- MAX CREMMER. *Ber. der deutsch. chem. ges.*, 1899, t. 32, pp. 2062.
- WOLFF et FERNBACH. Recherches sur la coagulation de l'amidon. *Ann. Inst. Pasteur*, 1904, t. 18, pp. 165-180.
- MAQUENNE. *Bull. Soc. chem. de Paris*, 1906, t. 35.
- MORITZ et GLENDINING. *Journ. chem. Societ.*, t. 61.
- OVERTON. *Vierteljahrscr. d. naturf. Ges. in Zürich.*, 1899, t. 44.
- EVALD. *Arch. f. Phys.*, 1884, t. 95, p. 407.
- KASTLE et LÖEVENHART. On Lipase, the Fat-splitting Enzyme and the reversibility of its Action. *Amer. chem. Journ.*, 1900, t. 24, pp. 491-525.
- KASTLE. *Amer. chem. Journ.*, 1902, t. 27, p. 481.
- HANSIK. Ueber den Einfluss der Galle auch der durch die Pankreas und Darmlipase bewirkte Fettsynthese. *Zeit. f. physiol. chem.*, 1910, t. 65, pp. 232-245.
- TERRONNE. Action des sels biliaires sur la lipase pancréatique, 1^{re} note. *C. R. Soc. biologie*, 1910, t. 68, pp. 404-406.
- BODENSTEIN. *Zeitsche f. Elektrochem.*, 1906, t. 12, p. 605.
- DIETZ. Ueber eine umkehrbare Fermentreaktion in heterogenen system Esterbildung und Esterverseifung. *Zeit. f. physiol. chem.*, 1907, t. 52, p. 279-325.
- HANRIOT. Sur la réversibilité des actions diastasiques. *Comp. rend. Soc. biol.*, 1901, t. 53, p. 70-72. *C. R. A. S.*, 1901, t. 132, p. 212-215, et 1908, t. 146, p. 842.
- ACREE et HINKINS. *Amer. Chem. Journ.*, 1902, t. 28, p. 370.
- H. POTTEVIN. Sur le mécanisme des actions lipolytiques. *C. R. A. S.*, 1903, t. 136, p. 767-769. — Actions diastasiques réversibles. *Ann. Inst. Past.*, 1906, t. 20, p. 901-923. — *Bull. Soc. chem.*, 1906, t. 35, p. 693.
- BRADLEY. Some lipase Reactions. *Journ. of biol. Chem.*, 1910, t. 8, pp. 251-264. — Synthetic action of enzymes. *Proceed. of Ann. Soc. of biol., Chem. in Journ. of biol. Chem.*, 1912, t. 11, p. 28.
- TAYLOR. On the synthesis of Fat through the reversed action of a Fat splitting Enzyme. *Univ. of California Public. Pathology*, 1904, vol. 1, p. 33.
- BERNINZONE. *Zentrabl. f. bakter.*, 1902, t. 8 (2), p. 312.
- LÖEVENHART. On the relation of lipase to Fat metabolism. Lipogenesis. *Amer. Journ. Phys.*, 1902, t. 6, p. 331-350. — Further observations on the action of lipase. *Amer. Journ. Phys.*, 1905, t. 15. — *Journ. biol. chem.*, 1907, t. 2, p. 391, 395.
- WEINLAND. Ueber die Zersetzung von Fett durch die Calliphora larven. *Zeitsch. f. biol.*, 1909, t. 52, p. 460.
- LEATHES. *Problems in animal metabolism*, London, J. Murray, 1906.
- LÖEVI. Ueber Eiweissynthese im Tierkörper. *Arch. f. exper. Path. und Pharmakol.*, 1902, t. 48, p. 303-330.
- HENRIQUES et HANSEN. Ueber Eiweissynthese im Tierkörper. *Zeits. f. Phys. Chem.*, 1904, 1905, t. 43, p. 417-446.
- KUSTCHER. *Hoppe Seylers Zeitschrift für Physiol. Chemie*, 1901, t. 32, p. 59.
- DANILEWSKI. Les forces organo-plastiques de l'organisme, en Russe, Charkow, 1886.
- OKUNEW. Ueber die role des Labfermentes bei den Assimilations prozessen des Organismus. *Diss. Petersburg*, 1907.

- LAWROW. Ueber den chemismus der peptischen und tryptischen Verdauung der Eiweisses. Diss. Petersburg, 1897.
- SAWJALOW. Zur theorie der Eiweissverdauung. Diss. Jurjew, 1899, et *Pflügers Archiv.*, 1901, t. 85, p. 171.
- KURAJEW. Ueber die koagulirende Wirkung des Papayotins aus Peptonlösung. *Hofmeister Beitr.*, 1901, t. 1, p. 121, et 1902, t. 2, p. 411; 1903, t. 4, p. 476.
- DELEZENNE et MOUTON. Coagulation des solutions concentrées de peptone par le suc pancréatique soumis à l'action des sels de calcium. *C. R. Soc. biol.*, 1907, t. 63, p. 277.
- BAYER. Ueber die plasteinogene substanz. *Hofm. Beitr.*, 1903, t. 4, p. 554.
- ROSENFELD. *Hofm. Beitr.*, 1906, t. 9, p. 215.
- ABDERHALDEN et RONA. Das verhalten von Leucylphenylalanin gegen Press saft der Leber vom Rinde. *Zeits. physiol. chem.*, 1906, t. 49, p. 31-40.
- BRAISLFORD ROBERTSON. Note on the synthesis of a Protein trough the action of Pepsin., *Journ. Biol. Chem.*, 1907, t. 3, p. 95-99.
- BRAILSFORD ROBERTSON et BIDDLE. *Journ. of biol. Chem.*, 1911, t. 9, p. 295-302.
- TAYLOR. On the synthesis of Protein trough action of Trypsin. *Journ. Biol. Chem.*, 1907, t. 3, p. 87-94.
- BAYLISS. The kinetic of trypsic action. *Arch. des sciences biologiques*, 1904, t. 2, p. 291-296.
- ABELOUS et RIBAUT. *C. R. Soc. biol.*, t. 52.
- REY PAILHADE. Rôles respectifs du philothion et de la laccase dans les graines en germination. *C. R. A. S.*, 1893, t. 121, p. 1162, etc.
- POZZI ESCOT. Actions réciproques des oxydases et des hydrogenases. *C. R. A. S.*, 1902, t. 134, p. 66, etc.
- PIERRE SÉE. Contribution à l'étude des oxydases et des métaux ferments. *Th. Fac. Méd.* Paris, 1905.
- BEITZKE et NEUBERG. Zur kenntniss der antifermente. *Virchows Archiv.*, 1906, t. 183, p. 169-179.
- COCA. Synthesis by antiemulsin. *Zeits. f. immunitätsforschung*, 1907, t. 11, p. 1.

CHAPITRE XLI

LA SPÉCIFICITÉ DES DIASTASES

624. *La notion de spécificité des enzymes. Premières difficultés.* — Nous avons jusqu'ici désigné chaque diastase sous un nom particulier suivant son action sur tel ou tel corps qui, à son contact, subit une modification dans sa constitution chimique. La définition que nous en avons donnée est donc jusqu'ici purement physiologique. Une amylase est une diastase qui hydrolyse l'amidon ; une sucrase, un ferment qui décompose le saccharose en glucose et lévulose, etc. Est-il possible de préciser davantage cette notion et de lui donner une forme plus concrète ? C'est ce que nous allons rechercher dans ce chapitre.

Dès le début de cette étude, nous nous heurtons à une difficulté, inhérente à notre ignorance sur la nature intime des enzymes. Si nous prenons, en effet, un liquide diastasique, un extrait d'*aspergillus* ou un extrait de levure par exemple, et que nous expérimentions son action sur un sucre particulier, le saccharose par exemple, nous pouvons, si le sucre est hydrolysé, affirmer que le milieu contient la diastase active, la sucrase, puisque telle est la définition que nous en avons donnée. Si nous nous servons ensuite du même liquide et que nous recherchions s'il possède aussi le pouvoir d'hydrolyser l'amygdaline, nous obtenons également un résultat positif et nous disons qu'il contient aussi une émulsine. Nous avons le droit de le faire en raison de la définition physiologique de l'émulsine. Mais rien ne nous autorise à affirmer *a priori* que ces deux actions diastases sont dues à deux enzymes différents et qu'elles ne représentent pas deux modes d'action différents d'une seule et même diastase. On sait, en effet, que l'action catalytique d'un même acide peut aussi bien hydrolyser l'amygdaline que le saccharose.

La question se complique encore si nous expérimentons l'action

du liquide sur un autre glucoside, l'arbutine ou l'esculine, par exemple. A quelle diastase attribuerons-nous le pouvoir hydrolysant que nous constatons? Sera-ce à la sucrase, à l'émulsine ou à une nouvelle diastase que nous appellerons arbutase ou esculase? La difficulté augmentera à mesure que nous découvrirons dans le liquide des propriétés catalytiques nouvelles et nous devons, en fin de compte, nous demander si ce liquide, actif sur un très grand nombre de corps, contient autant de ferments que nous observons d'actions diverses ou n'en contient qu'un seul, susceptible de les exercer toutes. Le problème est, comme on le voit, capital, puisque la notion de diastase peut être complètement modifiée suivant la solution qu'on lui apporte.

Mais le malheur est qu'il est impossible de l'aborder directement en isolant d'une manière complète le corps actif, le ferment lui-même, et en le caractérisant de la manière que nous employons lorsqu'il s'agit de toute autre substance chimique. Tous les procédés d'extraction des enzymes ont pour résultat d'enrichir le milieu, de concentrer pour ainsi dire le pouvoir diastasique sur une plus petite quantité de matière; mais, malgré tous les efforts, aucun chimiste n'a jamais pu prétendre à bon droit qu'il avait employé une diastase pure dans ses expériences. Nous devons donc nous contenter de rechercher indirectement la détermination de la pluralité ou de l'unité des enzymes dans un liquide diastasifère. Pour cela, nous pouvons, comme l'indique Bierry, employer trois méthodes convergentes qui nous permettront peut-être de conclure dans un sens ou dans l'autre et de déterminer d'une manière plus précise les genres et les espèces de diastases.

625. *Méthode comparative.* — La première méthode repose sur la comparaison des mélanges de diastases. Si, en effet, on trouve qu'un liquide est actif vis-à-vis d'un certain nombre de corps mais qu'un autre n'agit que sur quelques-uns de ces corps et n'exerce aucune action sur les autres, on est en droit de conclure que, dans le mélange de diastases qui forme le premier, il en existe une ou plusieurs qui ne se trouvent pas dans le second. Leur individualité est donc ainsi établie par différence.

Un exemple simple permettra mieux de comprendre la valeur de cette méthode. Comparons, vis-à-vis du maltose et du saccharose, l'action du suc de levure, du suc d'aspergillus et la macération de malt. Le suc de levure hydrolyse le saccharose et laisse le maltose intact. Le suc d'aspergillus exerce son action sur les deux sucres. La macération du malt dédouble le maltose et n'agit point sur le saccharose. On peut donc conclure, avec vraisemblance, que la

sucrase et la maltase sont deux ferments différents, que la sucrase existe seule dans le suc de levure, que l'extrait de malt ne contient que de la maltase et que les deux enzymes se trouvent à l'état de mélange dans le suc d'*aspergillus*.

Si l'on se met à l'abri de l'objection que l'on pourrait tirer de l'absence ou de la présence de coenzymes, en ajoutant à un des liquides l'autre milieu, privé de ses diastases par ébullition, il est certain que cette méthode est de nature à rendre les plus grands services dans la différenciation des enzymes.

626. *Méthode séparative.* — Si l'on ne peut isoler complètement une diastase de son support, il est possible toutefois, dans certains cas, de séparer d'un mélange tel ou tel ferment qui, par cela même, affirme son individualité.

Température. — On a beaucoup cherché à caractériser les enzymes par leur température de destruction. Si, en effet, dans un mélange de diastases, l'une d'elles perd ses propriétés à une température relativement basse, on conçoit qu'il soit possible de l'éliminer par un chauffage méthodique. Il est vrai que dans le chapitre traitant de l'action de la chaleur sur les enzymes, nous avons vu combien l'influence de la température est variable suivant le milieu et quel degré d'incertitude comporte la notion de température mortelle (chap. xxviii). Néanmoins, en opérant sur le même mélange chauffé et non chauffé, cette méthode est susceptible de rendre des services, principalement à titre confirmatif des résultats obtenus par un autre procédé.

Moyens chimiques. — Nous avons vu que l'action de la chaleur a pour premier effet de fixer le ferment sur le précipité albumineux et de l'immobiliser ainsi. La séparation par la chaleur peut donc être comparée aux procédés de séparation par les moyens chimiques; Glässner a surtout étudié ces derniers, soit en produisant dans le milieu diastasique des précipitations fractionnées, soit en introduisant dans le liquide des corps absorbants, susceptibles de lui soustraire tel ou tel de ces éléments.

Diffusion. — On peut encore utiliser la diffusibilité plus ou moins grande des différentes diastases, c'est-à-dire leur aptitude plus ou moins grande à traverser les membranes.

Celles-ci peuvent être les parois cellulaires elles-mêmes et l'on peut ainsi comparer à ce point de vue le mélange diastasique qui forme le suc de broyage et celui qui constitue le liquide de macération. Pour l'*aspergillus* ou la levure, on trouve toujours, dans le premier, certaines diastases que l'on ne rencontre pas dans le second.

à moins d'avoir artificiellement — comme par exemple par l'addition d'acétone — augmenté la perméabilité de la paroi cellulaire.

Les membranes artificielles (collodion, parchemin) peuvent également être employées; la dialyse est un procédé élégant qui a permis à Bierry de séparer l'amylase de la maltase du suc pancréatique et, à Terroine et Scheffer, d'isoler la trypsine de l'érepsine du contenu intestinal.

Filtration. — Enfin la filtration elle-même sur bougie en porcelaine peut, dans certaines conditions déterminées, permettre de dissocier un mélange diastasique. C'est, en effet, par ce procédé que Bertrand et Holderer ont établi la présence d'une cellulase différente de l'émulsine dans le liquide de macération de l'*Aspergillus niger*.

627. *Méthode des vitesses de réaction.* — Victor Henri et Larguier des Bancelles ont cherché à déterminer l'unité ou la pluralité des diastases dans un mélange en mesurant la vitesse de transformation produite par le liquide à étudier, sur plusieurs corps pris isolément ou mélangés. Le principe de cette méthode est le suivant. Prenons un milieu diastasifère actif sur deux corps *a* et *b*. Faisons-le agir isolément sur chacun des corps et mesurons la vitesse de réaction. Comparativement, étudions cette même vitesse sur un système contenant la même quantité de diastase et un mélange des deux corps passifs à la même concentration que dans les expériences précédentes. Si l'action catalysatrice est due à deux ferments différents, chacun d'eux se comportera comme s'il était seul et la quantité des corps hydrolysés est égale à la somme des quantités transformées dans chacune des expériences séparées. Si, au contraire, il n'y a qu'un ferment, il se partagera entre les deux corps et la quantité transformée dans le mélange sera inférieure à la somme des chiffres déterminés dans les expériences séparées.

Victor Henri et Larguier des Bancelles ont employé cette méthode et sont arrivés à des résultats, qui auraient été plus intéressants encore s'ils avaient utilisé, pour la recherche de l'action de l'émulsine, une autre méthode que la méthode polarimétrique qui donne certainement, dans ce cas, des résultats peu précis (Tammann).

Bresson et moi avons repris, sans les connaître, les expériences de V. Henri et Larguier des Bancelles en partant des principes suivants :

1° Quelle que soit l'hypothèse, chimique ou physico-chimique dont on parle, on peut supposer que, lorsqu'une seule diastase agit sur deux corps différents, elle partage son action entre ces deux corps, à moins qu'elle ne se trouve en très grand excès.

Si donc on fait agir une même quantité de liquide diastasique sur

les deux corps, d'abord pris isolément, puis mélangés, on doit trouver, dans ce dernier cas, au moins pendant les premières heures de la réaction, une action moindre que la somme des deux actions isolées.

C'est ce qu'ont donné les expériences, dont nous rapportons les deux suivantes :

| Nombre d'heures de séjour à 35°. | A. Émulsine (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Amygdalino (2,5 p. 100) : 90 ^{cm³} . | B. Émulsine (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Arbutino (2,5 p. 100) : 90 ^{cm³} . | C. Émulsino (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Amygdalino (5 p. 100) : 45 ^{cm³} . Arbutino (5 p. 100) : 45 ^{cm³} . | Différence C - (A + B) |
|-------------------------------------|--|--|--|---------------------------|
| | mg glycose | mg glycose | mg glycose | |
| 1 | 9,5 | 3 | 9,6 | — 3,1 |
| 2 | 33,8 | 5,6 | 33,7 | — 5,7 |
| 3 | 54 | 9,5 | 53,7 | — 9,8 |
| 4 | 67,5 | 11 | 67 | — 11,5 |
| 5 | 77 | 14 | 77,8 | — 13,2 |
| 21 | 149,6 | 50,3 | 50,8 | — 50,8 |
| 45 | 163 | 87 | 220 | — 30 |

| Nombre d'heures de séjour à 35°. | A. Émulsino (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Amygdalino (2,5 p. 100) : 90 ^{cm³} . | B. Émulsino (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Salicino (2,5 p. 100) : 90 ^{cm³} . | C. Émulsino (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Amygdalino (5 p. 100) : 45 ^{cm³} . Salicino (5 p. 100) : 45 ^{cm³} . | Différence C - (A + B) |
|-------------------------------------|--|--|--|---------------------------|
| | mg glycose | mg glycose | mg glycose | |
| 1 | 32,4 | 14,5 | 32,3 | — 14,6 |
| 2 | 59,8 | 25,7 | 59 | — 26,5 |
| 3 | 102,3 | 40,6 | 101 | — 41,9 |
| 4 | 105,6 | 45 | 104,8 | — 45,8 |
| 5 | 115,8 | 58,1 | 115 | — 57,9 |
| 21 | 170 | 130 | 241 | — 39 |

Nous devons remarquer que les diastases agissant sur plusieurs corps sont relativement rares, beaucoup plus rares que cela n'est indiqué dans les traités classiques. Si, en effet, l'émulsine nous a donné des résultats constants, nous avons échoué lorsque nous avons voulu faire agir, par exemple, la sucrase de la levure sur le saccharose et l'amygdalino. Contrairement aux expériences de Fischer et conformément aux observations de Bourquelot et Hérissey, nous avons constaté que la macération de levure n'exerce aucune action sur l'amygdalino.

2° Au cas où le liquide à essayer contient deux diastases distinctes, on comprend qu'au contraire les deux actions s'ajoutent et, en opérant dans des conditions de réaction identiques, on doit obtenir dans le mélange des deux substances la somme des actions exercées sur chaque corps isolé, chaque diastase se comportant comme si elle était seule.

L'expérience suivante, choisie parmi un grand nombre, montre que ces prévisions se vérifient parfaitement :

| Nombre d'heures de séjour à 35°. | A | B. | C. | Différence C - (A + B). |
|-------------------------------------|---|---|---|----------------------------|
| | Saccharose (2,5 p. 100) : 80 ^{cm³} . Invertine (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Émulsine bouillie (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . | Amygdaline (2,5 p. 100) : 80 ^{cm³} . Émulsine (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Invertine bouillie (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . | Saccharose (5 p. 100) : 40 ^{cm³} . Amygdaline (5 p. 100) : 40 ^{cm³} . Émulsine (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . Invertine (2 p. 100) : 10 ^{cm³} . | |
| | mg glycose | mg glycose | mg glycose | |
| 1 | 22 | 12 | 34 | 0 |
| 2 | 42,6 | 22,3 | 63,1 | - 1,8 |
| 3 | 59,8 | 32,9 | 112,3 | - 8,6 |
| 4 | 88,7 | 48,5 | 122,7 | + 4,5 |
| 5 | 99,1 | 55,6 | 150 | - 4,7 |

En somme, lorsqu'on se trouve en présence d'un liquide diastatique agissant sur plusieurs substances, on doit instituer l'expérience suivante :

Dans des conditions identiques de température, de concentration, d'acidité ou de neutralité, on fait agir, sur des solutions de chaque substance et sur un mélange des deux, une assez petite quantité de liqueur active pour qu'on puisse facilement suivre l'action d'heure en d'heure. Si l'action sur le mélange des deux substances représente environ la somme des actions sur les deux substances prises isolément, on peut en conclure à l'existence de deux diastases différentes ; si, au contraire, cette action ne dépasse pas en intensité celle qu'on constate sur un seul des corps expérimentés, on peut en déduire qu'il s'agit d'une seule diastase.

Si, au lieu d'examiner la quantité de substance modifiée dans un temps donné, on recherche le temps nécessaire à l'hydrolyse complète, on voit que, dans le cas des deux diastases, ce temps est sensiblement égal dans les trois solutions, au lieu qu'en cas de la présence d'une seule diastase, il est sensiblement plus long dans la liqueur où se trouve le mélange des deux substances transformables. En un mot, s'il y a unité de diastase, les actions sur les deux substances semblent successives, alors qu'elles sont simultanées s'il y a pluralité des enzymes.

Il y a lieu également, comme nous l'avons signalé plus haut, de tenir compte des modifications dans la viscosité du milieu et de les compenser, le cas échéant, par l'adjonction d'une substance visqueuse ne prenant pas part à la réaction (§ 523).

628. *Étroitesse de la spécificité diastasique.* — Par ces différentes méthodes, il a été possible de reconnaître que les principales

diastases possèdent bien une individualité propre et qu'à chaque action catalytique bien déterminée correspond un enzyme particulier. Il semble même que, plus l'on pousse loin l'étude des diastases, plus on constate qu'il s'agit là d'une spécificité très étroite et que certaines réactions que l'on attribuait autrefois à toutes les diastases ou à un groupe de diastases, sont au contraire le fait d'un enzyme particulier.

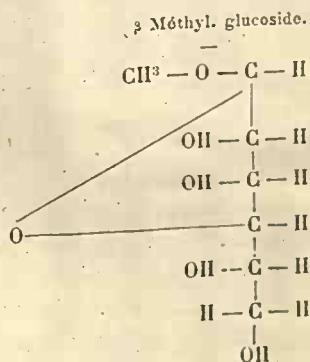
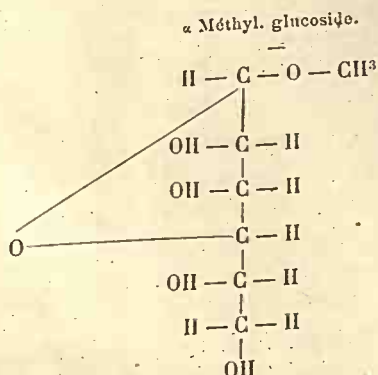
Citons, par exemple, la décomposition de l'eau oxygénée qu'Effront, en 1899, considérait encore comme appartenant à toutes les diastases : l'opinion actuelle regarde, au contraire, cette réaction comme étant l'effet d'un enzyme particulier, la catalase, dont l'extrême diffusion dans la nature avait pu imposer cette confusion.

629. *Travaux de Fischer.* — Les travaux de E. Fischer ont considérablement contribué à vulgariser cette notion de spécificité des diastases et le grand chimiste allemand a accompagné ses recherches expérimentales de considérations théoriques si importantes, qu'il est utile d'examiner d'abord la filiation des faits eux-mêmes.

Dans une suite de mémoires universellement cités et devenus classiques, E. Fischer étudia, de 1893 à 1899, seul ou en collaboration avec ses élèves, l'action de divers ferments sur deux glucosides isomères du méthyle, récemment obtenus par synthèse, l'un par lui, l'autre par Alberda von Eckenstein.

Ces deux méthylglucosides diffèrent entre eux par leur point de fusion, leur solubilité, leur pouvoir rotatoire, et ces différences sont dues, d'après E. Fischer, à leur constitution stéréochimique et spécialement à la disposition du groupe méthoxyle autour du carbone aldéhydique.

Leur formule développée serait la suivante :



Comme on le voit, les deux formules sont symétriques, mais ne sont pas superposables. L'autorité de Fischer les a imposées; il ne faut toutefois pas oublier, que ce ne sont là que de simples figures, commodes pour l'explication de certains phénomènes, mais il est loin d'être démontré qu'elles correspondent nécessairement à une réalité objective.

Ceci posé, E. Fischer étudia, dans un premier mémoire, l'action comparative de l'invertine et de l'émulsine sur les deux méthylglucosides. Il constata que sa solution d'émulsine hydrolysait le β méthylglucoside et était sans action sur l' α méthylglucoside; inversement, la solution d'invertine agissait sur le α méthylglucoside et laissait le β méthylglucoside intact.

Au fur et à mesure que de nouveaux glucosides furent découverts, Fischer les soumit à l'action de ses deux solutions diastasiques et groupa dans une série α tous les glucosides attaquables par l'invertine et dans une série β tous ceux sur lesquels agissaient l'émulsine. Quant à ceux que modifiaient les deux ferments, ils furent considérés comme un mélange des deux stéréoisomères.

C'est de cette série d'expériences que date la célèbre théorie de la clef et de la serrure, dont nous avons déjà parlé (§ 415). E. Fischer conclut, un peu prématurément, semble-t-il, que la structure symétrique des corps décomposables est en rapport avec une structure analogue de la diastase agissante, c'est-à-dire qu'une diastase gauche ne peut agir que sur un glucoside droit, et réciproquement.

La comparaison de la clef et de la serrure est littérairement assez heureuse, si l'on regarde la serrure de face et la clef par son extrémité; mais si on veut objectiver davantage la réalisation de l'image, on voit qu'elle ne peut s'appliquer qu'à des plans et non à des solides et que, par cela même, elle ne saurait correspondre à la réalité. Elle eut néanmoins un succès inouï, au point que les adeptes de la théorie de Fischer, dépassant de beaucoup la portée que voulait donner son auteur à cette comparaison, firent de la figure de la clef et de la serrure une sorte de dogme intangible, qui pèse depuis plus de quinze ans sur l'histoire des enzymes.

Et pourtant, si l'on analyse les mémoires fondamentaux de Fischer, on voit que cette théorie, en apparence si rigoureuse, repose à la fois sur une erreur de fait et sur une pétition de principe. Nous devons néanmoins à la vérité de dire que, dans des travaux ultérieurs, E. Fischer a été le premier à reconnaître l'erreur de fait sur laquelle repose sa théorie, mais sans néanmoins renoncer à la théorie elle-même.

Nous avons dit que l'invertine de Fischer était une macération de levure de bière. Raisonnant plus en chimiste qu'en physiologiste,

Fischer ne se demanda pas, dans son premier travail, si la liqueur dont il se servait contenait un ou plusieurs enzymes et se crut en droit d'attribuer à l'invertine toutes les hydrolyses dont était capable sa macération de levure.

Voici à quels résultats inattendus conduisait cette manière de voir, d'après le tableau du premier mémoire de Fischer.

L'INVERTINE

| Hydrolysait. | N'hydrolysait pas. |
|---------------------------------------|--------------------------|
| α Méthylglucoside. | β Méthylglucoside. |
| Saccharose. | Lactose. |
| Maltose. | Méthylgalactoside. |
| Amygdaline (incomplètement). | Inuline. |
| Benzylglucosides (incomplètement). | Amidon. |
| Glycérineglucosides (incomplètement). | Salicine. |
| | Phénylglucoside. |
| | Méthylfructoside. |

Dans un travail subséquent, par suite de la différenciation qui avait été faite entre la sucrase et la maltase, E. Fischer dut reconnaître que la macération de levure contenait au moins deux diastases, une invertine et une maltase et ce fut à la maltase qu'il attribua l'hydrolyse de l' α méthylglucoside.

Peu de temps après néanmoins, dans un travail en collaboration avec Niebel, Fischer constatait que la maltase du sang n'avait aucune action sur l' α méthylglucoside, mais n'en tirait aucune conclusion en ce qui concerne sa théorie générale.

630. *Existence d'une méthylglucosidase.* — Il devenait pour tant probable, par l'application de ce fait à la méthode comparative, que la diastase agissant sur l' α méthylglucoside est un enzyme particulier, également distinct de l'invertine et de la maltase. A. Kantlathar en effet, étudia une levure de vin assez active vis-à-vis du maltose et sans action sur l' α méthylglucoside. Peu après Bierry démontra que le suc pancréatique du chien et celui du cheval hydrolysent le maltose, et non l' α méthylglucoside.

Pour démontrer l'individualité d'une α méthylglucosidase il restait à isoler une diastase, agissant sur le glucoside sans attaquer le maltose.

Bierry signala l'existence dans l'intestin, d'un ferment très actif sur l' α méthylglucose. Puis Bresson, reprenant complètement dans son laboratoire, les expériences de Fischer avec des levures de diverses provenances, put trouver un saccharomyces de fermentation

haute, dont l'extrait était actif sur l' α méthylglucoside et sans aucune action sur le maltose. Il signala, en même temps, l'excessive thermostabilité de cette méthylglucosidase qui, dans l'extrait de levure, est complètement détruite par le chauffage, pendant une heure, à 45°.

Il semble donc bien établi actuellement que l'action de la levure sur l' α méthylglucoside est due à une diastase particulière et le groupement primitif de Fischer apparaît comme correspondant, non à l'action d'une diastase, mais au mélange accidentel de plusieurs diastases distinctes.

Cette α méthylglucosidase est-elle susceptible d'hydrolyser, comme le pense Bierry, les autres α glucosides sur lesquels la levure exerce une action hydrolysante? La chose est possible, mais non prouvée, et nous ne connaissons aucun fait à l'appui de cette opinion. En raison des difficultés de préparation des corps en question et du grand nombre d'expériences nécessaires pour établir la coexistence constante de l'action sur différents glucosides, des recherches sur ce point ne peuvent être abordées sans une grande prudence et je ne crois pas qu'elles l'aient été.

En ce qui concerne le β méthylglucoside, l'histoire de son hydrolyse par l'émulsine est la contre-partie presque exacte de la précédente. Nous la rapporterons donc brièvement. D'après E. Fischer, la solution d'émulsine dont il se servait avait les propriétés suivantes :

| ÉMULSINE | |
|---|---|
| Hydrolysait. | N'hydrolysait pas |
| β Méthylglucoside. Lactose. Salicine. Coniférine. Benzylglucosides. Glycérineglucosides. | α Méthylglucoside. Maltose. Saccharose. Méthylgalactosides. |

La présence du lactose dans la liste des corps décomposés par l'émulsine montre bien que là encore il s'agissait d'un mélange de diastases. D'une part, en effet, on a, dans bien des cas, isolé des lactases n'ayant aucune action sur les glucosides. D'autre part, de nombreux échantillons d'émulsine commerciale n'ont aucune action sur le lactose, ainsi que Bresson l'a constaté dans mon laboratoire.

D'autre part, depuis les travaux de Bourquelot et Hérissey, H. E. Armstrong, E. F. Armstrong et Horton, Ch. Lefebvre, Vintilescu, Henry et Auld, etc., on admet que l'émulsine elle-même est décomposable en un certain nombre de diastases, parmi lesquelles se trouvent une amygdalase, une gentiobiase, une mélibiase, une gentiobiase, une manniotriase.

Si ces diastases sont distinctes les unes des autres, à laquelle faut-il attribuer le pouvoir de dédoubler le β méthylglucoside et ne peut-on pas admettre également qu'il s'agit là d'une diastase particulière, habituellement mélangée aux précédentes dans l'émulsine des amandes, qui est employée le plus habituellement dans les laboratoires.

Il semble donc bien que l'hypothèse de Fischer repose sur une erreur de fait; car rien n'autorise à admettre qu'une diastase particulière agit sur une catégorie de corps de même structure stéréochimique et cela en raison de sa structure stéréochimique propre.

631. *Les séries α et β de Fischer et la spécificité des diastases.* — Néanmoins, si grande est la force de certains mots que la théorie de Fischer survit à la disparition de ses bases expérimentales. Les partisans de cette hypothèse montrent, dans un tableau impressionnant, les glucosides synthétiques divisés en deux groupes, parmi lesquels la série α est hydrolysée par l'extrait de levure, la série β par l'émulsine des amandes. Nous reproduisons ici ce tableau.

DÉRIVÉS DU D-GLUCOSE.

DÉRIVÉS DU D-GALACTOSE.

Hydrolysés
par l'extrait de levure.

d -glucoside-méthyl α .
 d -glucoside-éthyl α .
 d -glucoside-glycérine α .
 d -glucoside-benzyl α .
 d -glucoside-phénol α .

Les composés α correspondants ne sont pas attaqués.

Hydrolysés par l'émulsine des amandes.

β méthyl- d -glucoside.
 β éthyl- d -glucoside.
 β glycérine- d -glucoside.
 β benzle- d -glucoside.
 β phénol- d -glucoside.
Menthol- d -glucoside.
Thymol- d -glucoside.
 β amylène hydrate- d -glucoside.
Vanilline- d -glucoside.
 β bornéol- d -glucoside.
Octo-méthyl-glucosido-glucoside.
 β glycol- d -glucoside.
Glucosides naturels : Amygdaline, amygdonitrile glucoside, prulaurasine, sambunigrine, salicine, hélicine, arbutine, méthylarbutine, conférine, syringine, gentiopierine, picéine, ononine, héléborine, hélicéidine, populine, phloridzine, etc., etc.

Lactose.
 β méthyl- d -galactoside.
 β éthyl- d -galactoside.
 β phénol- d -galactoside.
Thiophénol-lactoside.
Menthol-lactoside.
Galactosido-glucose.
Galactosido-galactose.
Glucosido-galactose.
Glucosido-galactosone.
Galactosido-galactosone.
Tétraméthyl- β -méthyl-galactoside.

| | Hydrolysés par l'extrait de levure. | Hydrolysés par l'émulsine des amandes. |
|---------------------------|--|--|
| DÉRIVÉS DU D-FRUCTOSE. | Méthyl-d-fructoside. | Méthyl-d-fructoside. |
| | Saccharose. | |
| | Gentianose. | |
| | Raffinose. | Raffinose. |
| | Mannéotétrose. | Mannéotétrose. |
| BIOSES. | Maltosone. | |
| | Maltose. | Isomaltose. |
| | Méthyl-maltoside. | Méthyl-maltoside. |
| | Mélibiose. | β phénol-maltoside. |
| | | Mélibiose. |
| | Mélibiosone. | |
| | Gentiobiose. | |
| | Isotrèhalose. | |
| | Cellobiose. | |
| TRIOSE. | | Manninotriose. |

Il est évident qu'il y aurait là de quoi entraîner la conviction si l'on ignorait les raisons pour lesquelles tel produit a été rangé dans la série α et tel autre dans la série β . Mais lorsqu'on apprend que le principal caractère de la série α est d'être hydrolysée par la levure et le principal caractère de la série β d'être hydrolysée par l'émulsine et qu'ainsi les corps ont été groupés d'après le mode d'action de ces deux diastases, il faut posséder une foi robuste pour ne pas la sentir chanceler.

Il est certain que quelques autres caractères, tels que le pouvoir rotatoire peuvent être invoqués. Pottevin a bien montré que les glucosides α possèdent une rotation spécifique droite plus marquée que celle du sucre dont ils procèdent, et les glucosides β une rotation gauche ou une rotation droite moindre. Mais le fait n'a été constaté que pour un très petit nombre de corps; et parmi ceux pour lesquels cette loi est vérifiée, les galactosides α , précisément, ne sont pas attaqués par l'extrait de levure.

632. *Fischer est-il le protagoniste de la spécificité diastatique?* — Si nous nous sommes un peu étendus sur les travaux et la théorie de Fischer, c'est qu'il est étrange de voir que ce savant, d'ailleurs justement illustre pour ses beaux travaux sur la constitution des sucres, est considéré comme le protagoniste de la spécificité des diastases. Lorsque l'on examine impartialement l'enchaînement des faits et des idées, on voit qu'au contraire, Fischer a cherché à diminuer l'importance de cette spécificité. Bien des ferments avaient, en effet, avant lui, un état civil propre et ses travaux eurent d'abord pour résultat de confondre la sucrase et la maltase, l'émulsine et la lactase, dont l'individualité avait été antérieurement

reconnue. Puis il combattit la spécificité de la tréhalase qui venait d'être découverte par Bourquelot; enfin il groupa artificiellement certains corps et attribua à un même enzyme le pouvoir d'hydrolyser chaque groupe. L'expérience vint démontrer bientôt que ces groupes devaient être dissociés et que leur hydrolyse devait être attribuée non à un, mais à plusieurs enzymes.

Le seul mérite de E. Fischer, dans l'étude de ce problème de l'individualité des diastases, est d'avoir montré que les ferments tiennent compte de la structure stéréochimique des corps sur lesquels ils agissent. Mais cette notion était-elle bien nouvelle? De ce que l'analogie de dénomination des deux corps synthétiques, α méthylglucoside et β méthylglucoside, peut sembler au premier abord plus frappante, en quoi cet exemple l'emporte-t-il sur celui de la spécificité d'autres ferments vis-à-vis de sucres isomères?

Or il ne faut pas oublier que, dès 1893, Bourquelot avait décrit comme un ferment spécial distinct de la sucrase, la tréhalase, c'est-à-dire l'enzyme capable d'hydrolyser le tréhalose, sucre isomère du glucose.

Du reste, si l'on veut rechercher l'origine de cette notion de l'importance de la constitution des sucres, il faut encore remonter à Pasteur, qui démontra le premier que, dans le sucre interverti, mélange de deux isomères, le glucose et le lévulose, la levure utilise d'abord l'un d'eux et n'attaque le second qu'après une diminution considérable de la concentration du premier. Il est difficile d'expliquer autrement que par la spécificité de ses enzymes, une pareille élection d'une cellule vivante et les exemples analogues n'ont fait que se multiplier depuis cette époque.

633. *La stéréo-isomérie. Travaux de Bierry.* — La découverte de Fischer se restreint donc à la généralisation à la stéréo-isomérie, d'un fait déjà connu en ce qui concerne l'isomérie de structure.

Mais cette stéréo-isomérie est-elle au moins la base d'une famille de corps subissant les effets d'une même diastase? Les très consciencieuses recherches de Bierry ont apporté à cette question une solution négative.

Cet auteur a recherché si des lactases de différentes origines agissent d'une manière identique sur les dérivés du lactose : acide lactobionique, lactosazone, lactose aminoguanidine, lactose urée, lactose semicarbazone et il a constaté que la lactase de l'escargot (*Helix pomatia*) hydrolyse tous ces corps, alors que la lactase de l'intestin des mammifères n'attaque ni l'acide lactobionique, ni le lactobionate de calcium, ni la lactosazone.

Ces recherches, corroborées par celles de Bertrand et Veillon sur le bacille du Yoghourt, sont singulièrement troublantes; car, alors, il faudrait, pour être logique, admettre l'existence d'autant de diastases différentes qu'il existe de corps, susceptibles d'être attaqués par un ferment.

634. *Genres, espèces, variétés de diastases.* — Cette conclusion entraîne à multiplier à l'infini le nombre des enzymes. On a pensé pouvoir remédier à cette difficulté en cherchant à classer les diastases à la manière des espèces naturelles, en genres et en espèces. Le genre lactase, par exemple, comprendrait une diastase hydrolysant le lactose et les β galactosides, ce serait la lactase. On donnerait le nom d'isolactase au ferment qui, outre les précédents corps, attaque l'isolactose, et celui de lactobionase à l'enzyme qui agit sur le lactose, les β galactosides et le lactobionate de chaux.

Une distinction semblable peut être établie entre la sucrase de l'Helix, qui intervertit le saccharose et les α fructosides, alors que la sucrase des animaux supérieurs n'agit que sur le saccharose seul.

Il ne faut pas se dissimuler que cette création de genres et d'espèces n'est qu'un expédient de mots. Cet expédient est pourtant nécessaire si l'on veut tenir compte, non seulement des corps sur lesquels agit la diastase, mais encore des autres caractéristiques de son action, telles que l'influence de la température, de l'action des ions H et OH, etc. Dès que l'on s'engage dans cette voie, chaque espèce diastasique doit être subdivisée en variétés; car il est exceptionnel que deux diastases, agissant sur les mêmes corps mais ayant des origines différentes, ne se distinguent pas entre elles par des caractères importants.

Dans sa thèse déjà citée, Huerre a bien établi ce fait en ce qui concerne la maltase. De nombreux auteurs sont parvenus au même résultat en étudiant d'autres diastases (Fernbach et les sucraes, Laborde et les amylo-maltases, Hanriot et les lipases, Wroblewski et les pepsines, etc.). Bourquelot et Hérissey ont déterminé les différences entre les émulsines des diverses origines.

On serait donc entraîné, par la force des choses, à créer un nombre indéterminé de genres, d'espèces, de variétés de diastases et il est clair que cette nécessité constitue une véritable impasse. Aussi ne faut-il s'étonner qu'à demi que, dans ces derniers temps, une réaction se soit produite et que la spécificité des enzymes soit remise en question par la recherche d'une solution aboutissant à des résultats plus simples.

635. *Réaction contre la spécificité des diastases.* — Le premier symptôme de cette réaction apparaît dans le travail de Pavlow et Paratschuk sur l'identité de la trypsine et du ferment lab; depuis cette époque, on compte un grand nombre de travaux ayant pour objet d'identifier des diastases que d'autres auteurs avaient distinguées.

Ainsi Terroine, par l'étude de la concentration optima des sels biliaries favorisant leur action, conclut à l'identité de plusieurs lipases différenciées par Oppenheimer. Wolh et Glimm regardent comme inutile la dissociation de l'amylase en deux enzymes : cette dissociation avait été proposée par Fränkel et Hamburg. Fajans, dans une étude surtout théorique, lève ouvertement la bannière de l'hérésie en considérant comme possible l'identité de la maltase et de l'émulsine.

La différence qui existe, d'après cet auteur, entre les diverses diastases est surtout le résultat d'une rapidité plus ou moins grande dans leur action sur les différents corps. La maltase (?) hydrolyserait plus rapidement les α glucosides, de même l'émulsine les β glucosides; mais chacune des deux serait capable d'hydrolyser les autres avec une plus grande lenteur.

Fajans invoque, à l'appui de son opinion, les expériences de Dakin sur la lipase. Les éthers mandéliques forment, en effet, deux antipodes optiques qui sont inégalement attaqués par la diastase. Or, dans un mélange optiquement inactif, les deux corps sont également hydrolysés. Des faits semblables peuvent être relevés dans l'action des oxydases sur les aminoacides, dans l'hydrolyse des polypeptides par la trypsine, etc.

L'opinion de Fajans semble avoir entraîné dans ce sens la conviction de Bayliss, qui consacre une longue étude à son travail et semble évoluer vers un élargissement considérable de la notion de spécificité.

636. *La spécificité et les coenzymes. L'hémolyse.* — Nous voici donc arrivés à un point mort. D'un côté la multiplication à outrance des espèces diastasiques nous conduit à des résultats peu vraisemblables; d'autre part, il est nécessaire de se garer contre une unification exagérée qui aboutirait également à une impasse. Ce que nous avons dit des coenzymes nous semble de nature à expliquer dans certains cas ces opinions contradictoires.

Prenons en effet un phénomène physiologique, bien étudié pendant ces dix dernières années, l'hémolyse, c'est-à-dire la diffusion de l'hémoglobine du sang hors des globules rouges sous l'influence de diverses substances dites hémolytiques.

Le sérum de certains animaux peut ne pas hémolyser spontanément les globules rouges d'une autre espèce animale, mais acquérir cette propriété sous l'influence d'injections répétées de sang défibriné d'un animal appartenant à cette dernière espèce. L'analogie entre ce phénomène et le processus de l'immunité acquise a attiré l'attention sur le mécanisme de l'hémolyse. Ehrlich et son école d'une part, Bordet et ses élèves de l'autre, arrivèrent à des conclusions très voisines, tout en différant sur la nomenclature des corps physiologiques qu'ils parvinrent à caractériser. Nous adopterons ici, de préférence, les vues et les vocables de Bordet.

L'expérience fondamentale des travaux de Bordet est la suivante : Si l'on chauffe à 56° le sérum d'un animal vacciné contre des globules rouges d'une autre espèce, le sérum perd par le chauffage son pouvoir hémolytique. Mais si l'on ajoute à ce sérum chauffé quelques gouttes de sérum provenant d'un animal neuf et isolément inactif sur les globules, on constate que par ce mélange le sérum inactivé a recupéré son pouvoir hémolytique. Bordet en conclut que l'hémolyse est due au mélange de deux substances, isolément inactives : l'une, thermolabile, ressemblant beaucoup aux diastases, est présente dans le corps de tous les animaux, c'est l'alexine; l'autre, thermostable, ne s'y développe que sous l'influence des inoculations, c'est la sensibilisatrice. D'autres expériences de Bordet lui permirent d'établir que la sensibilisatrice se fixe solidement sur les globules rouges de l'espèce vis-à-vis de laquelle l'animal a été préparé et que l'alexine ne se fixe au contraire que sur les globules déjà imprégnés de la sensibilisatrice. Cette dernière se comporte ainsi à la manière d'un mordant servant à fixer la teinture sur des fibres incapables de s'en imprégner directement.

Chacune de ces sensibilisatrices est très nettement spécifique vis-à-vis des globules rouges de l'espèce employée ou des espèces animales très voisines. L'élément diastasique, au contraire, est le même dans tous les cas. Il en résulte donc que la spécificité de l'action hémolytique est constituée par le concours de deux substances, l'une nettement diastasique et non spécifique, l'autre offrant plutôt les caractères d'un coferment et présentant une spécificité très étroite. Cette notion pourrait peut-être s'appliquer utilement aux diastases et mettre ainsi d'accord les partisans de la spécificité et de la non-spécificité, en attribuant au ferment la caractéristique du genre et au coferment celle de l'espèce.

— Mais, objectera-t-on, l'hémolyse n'est pas une action véritablement chimique et la diffusion de l'hémoglobine hors du globule rouge est plutôt un phénomène d'ordre physique. A cela, on peut

répondre que la bactériolyse, qui correspond à la dissolution complète du corps bactérien, peut former le chaînon intermédiaire et établir la continuité entre les phénomènes analogues à l'hémolyse et les actes digestifs proprement dits; mais nous croyons qu'une semblable objection pose la question sur son véritable terrain et nous devons nous demander encore une fois si, les phénomènes diastatiques étant situés sur les confins du domaine des deux sciences, la spécificité de l'action doit être recherchée du côté des caractères chimiques ou des caractères physiques.

Il est certain que l'impossibilité, dans laquelle nous sommes, de déterminer la composition chimique des diastases doit nous faire rechercher s'il n'est pas possible d'interpréter la spécificité de leur action par autre chose que par leur composition élémentaire et leur structure moléculaire.

L'école de Fischer, on le sait, attribue aux diastases une structure reliée à celle des corps sur lesquels elles agissent par un rapport de stéréo-isomérisie. Nous avons vu (chapitre XVIII) que cette proposition est uniquement basée sur une pétition de principe; l'erreur de fait, que nous venons de signaler à propos des méthylglucosides, n'est pas pour nous ramener vers cette interprétation.

Nous sommes donc conduit à comparer les différents catalyseurs, agissant d'une manière identique sur une même substance, à rechercher le lien commun qui les rapproche et à voir s'il est susceptible d'expliquer la communauté de leur action.

L'action catalysatrice la plus banale, commune aux diastases et aux corps inorganiques, est certainement la décomposition de l'eau oxygénée. On sait que la plupart des liquides organiques (salive, sang, extraits d'organe) contiennent des catalases qui mettent en liberté l'oxygène, exactement de la même manière que le font le bioxyde de manganèse et le platine colloïdal.

Est-il possible de voir entre ces différents corps une communauté de structure chimique pouvant expliquer l'identité de leur action sur H^2O^2 ? et en s'adressant ainsi à l'action diastatique la plus simple, mais reliée néanmoins d'une manière continue aux actions enzymatiques les plus complexes, n'est-ce pas mettre en lumière, d'une manière évidente, l'insuffisance d'une théorie uniquement fondée sur la structure chimique? Il n'est pas possible néanmoins de faire abstraction complètement de cette nature chimique du catalyseur. Aussi, quand on étudie l'action oxydante de certains colloïdes ferriques, on voit que, suivant la nature de la phase solide (ferrocyanure, sulfocyanure, hydrate de fer, etc.), cette action s'exerce sur telle ou telle substance oxydable, sans que l'on puisse toutefois aper-

cevoir le mécanisme d'un rapport chimique pouvant motiver ces différences de réaction.

La seule communauté de structure que l'on puisse relever entre les catalyseurs diastasiques et les solutions colloïdales inorganiques, les *anorganische fermente* de Bredig, est la nature colloïdale de leur solution.

Les propriétés générales des diastases semblent bien dues à cette nature colloïdale, ainsi que nous l'avons vu; mais il faut pousser plus loin l'analyse pour se rendre compte de la spécificité de chaque diastase.

Un des phénomènes, par lesquels il est le plus facile d'illustrer objectivement la notion de spécificité, est l'agglutination des microbes ou des suspensions colloïdales sous l'influence des agglutinines. Nous avons vu qu'il s'agit là d'une coagulation élective qu'il est difficile d'expliquer par des considérations d'ordre chimique (§ 470).

Bordet a montré que, dans l'eau pure, les bactéries ne sont pas précipitées par les agglutinines et que la présence d'un électrolyte, ne produisant lui-même la précipitation qu'à doses massives, est nécessaire à l'action spécifique de l'agglutinine. Cette dernière agit donc en sensibilisant spécifiquement les bactéries à la coagulation par les électrolytes. Or Neisser et Friedmann ont, d'autre part, constaté que les bactéries non sensibilisées sont transportées en masse vers l'anode; elles possèdent donc une charge négative. Après l'action de l'agglutinine, elles ne subissent plus aucun transport; leur charge a donc été exactement neutralisée. Ce que nous avons dit sur l'influence capitale de la charge électrique des granules dans les phénomènes de coagulation permet de penser que les agglutinines agissent en neutralisant exactement la charge des bactéries et en rendant ainsi leur agglutination possible. La spécificité des agglutinines semblerait donc être dans leur charge, complémentaire de celle des bactéries, c'est-à-dire de quantité égale et de signe inverse.

637. *La spécificité d'origine électrique.* — Cette spécificité électrique n'est, du reste, pas une notion nouvelle et elle peut être facilement rapprochée de la tension de polarisation sur laquelle sont fondées les méthodes, de plus en plus répandues, de l'analyse électrolytique.

On sait, en effet, que, dans la solution d'un électrolyte, une tension électrique déterminée est nécessaire pour séparer à la cathode tel ou tel métal et à l'anode tel ou tel métalloïde ou radical positif. La tension électrique minima e pour que l'électrolyse ait lieu est égale à la somme de la tension minima nécessaire à la cathode εc et la tension minima nécessaire à l'anode εa :

$$e = \varepsilon c + \varepsilon a.$$

Les travaux de Wilsmore, Muthmann et Fraunberger, Nernst, Hollard, Hollard et Bertiaux ont établi d'une manière précise les valeurs ϵc et ϵa pour des concentrations normales. Voici le tableau qui résume les résultats de leurs observations, les valeurs étant prises par rapport à un électrode d'hydrogène correspondant à ± 0 .

Tensions électriques pour les concentrations normales.

| A la cathode ϵc . | | A la cathode ϵc . | |
|-----------------------------|---------|-----------------------------|-----------|
| K | + 3,20 | As | < - 0,293 |
| Na | + 2,82 | Bi | < - 0,35 |
| Ba | + 2,75 | Sb | < - 0,47 |
| Sr | + 2,54 | Hg | - 0,750 |
| Ca | + 2,21 | Ag | - 0,771 |
| Mg | + 1,508 | Pd | - 0,789 |
| Al | + 1,276 | Pt | - 0,863 |
| Mn | + 1,097 | Au | - 1,079 |
| Zn | + 0,801 | A l'anode ϵa . | |
| Fe | + 0,66 | Fl | + 1,96 |
| Ni | + 0,60 | SO ⁺ | + 1,9 |
| Co | + 0,45 | OH | + 1,67 |
| Cd | + 0,439 | Cl | + 1,417 |
| Sn | + 0,192 | O | + 1,12 |
| Pb | + 0,162 | Br | + 0,993 |
| H | ± 0 | I | + 0,520 |
| Cu | - 0,329 | | |

Ces tensions électriques correspondent évidemment au potentiel propre des ions considérés et il est intéressant de constater que l'ordre des tensions électriques est le même que celui des chaleurs d'ionisation rapportées à une seule valence et que celui des tensions de dissolution.

Examinons comment, en appliquant à cette notion l'hypothèse des électrons interatomiques et les données que nous avons acquises sur le courant électrique, il est possible de se faire, de ce phénomène, une idée objective.

Pour obtenir, à la cathode, la formation de molécules dues à la réunion des ions métalliques agrégés par des électrons interatomiques, il faut que ces électrons soient arrachés de la cathode et fixés par les ions de l'électrolyte ambiant. Pour cela, il est nécessaire qu'ils soient soumis à une force minima, qui peut être constituée par la somme de la pression, à laquelle ils sont soumis dans le conducteur sous l'influence du voltage de la pile employée, et de l'attraction, exercée sur eux par les ions positifs de l'électrolyte.

Soit N cette force minima, la séparation de l'électron ne pourra avoir lieu que lorsqu'elle sera égale à la pression n dans le conduc-

teur et l'attraction x de l'ion positif; donc on a $N = n + x$ d'où $x = N - n$.

Si N reste constant, on a pour une autre valeur de x : soit x_1 correspondant à un autre ion positif: $N = n_1 + x_1$ ou $x_1 = N - n_1$ et l'on obtient:

$$x - x_1 = n_1 - n.$$

La force minima nécessaire pour séparer l'électron de la cathode étant constante, il est clair que le voltage de la pile devra être d'autant plus élevé que l'attraction de l'ion positif sera plus faible. On peut donc mesurer les différences entre ces diverses attractions par l'augmentation du voltage nécessaire pour amener la formation des molécules métalliques et le tableau des tensions de polarisation mesure ces différences en inversant les signes par rapport à l'hydrogène.

Les phénomènes qui se produisent au pôle positif, sont de même ordre, avec cette seule modification qu'au lieu de céder des électrons aux ions positifs, l'électrode en arrache aux ions négatifs sous la double influence de la tension positive à la surface de l'anode et de l'excès de tension négative de l'ion.

Cette manière de voir explique parfaitement les faits et on comprend facilement ainsi pourquoi l'électrolyse ne commence et le courant ne passe que lorsque la tension électrique dans le conducteur est égale à la somme des tensions minima nécessaires à l'anode et à la cathode.

On peut donc, en électrolysant une solution de divers sels métalliques à l'aide d'un courant d'un voltage déterminé, ne précipiter à la cathode qu'un seul des métaux à l'exclusion de tout autre. La pureté du métal ainsi obtenue est plus grande que par toute méthode chimique, ce qui prouve — et c'est là que nous voulions en venir — que cette spécificité électrique est plus étroite que les spécificités des réactions chimiques.

Pouvons-nous appliquer cette notion à la spécificité des diastases? Après ce que nous avons dit de la charge électrique des colloïdes, des actions de contact et des phénomènes catalytiques, il semble bien que ce soit là qu'il faille rechercher l'explication la plus rationnelle. A la notion de quantité de la charge, il suffit de substituer la notion de tension électrique à la surface du granule, cette tension étant la somme algébrique de celle des ions adsorbés à sa surface.

Si nous considérons une molécule complexe comme celle du saccharose, il est facile de se rendre compte que tous les électrons interatomiques qui assurent la solidité de l'édifice moléculaire ne doivent

pas être également fixés. Si la molécule heurte un granule colloïdal dont la tension électrique positive est exactement complémentaire de la tension électrique négative à laquelle est soumis, dans la molécule, l'électron qui unit les deux groupes en C^6 , le granule pourra céder une unité d'électricité positive : soit un ion H ; la molécule de saccharose sera scindée, de ce fait, en deux parties : l'une due à l'union de l'ion H avec un groupe $C^6 H^{11} O^6$, et l'autre formée d'un groupe $C^6 H^{11} O^5$, qui s'unit à un ion OH ou un autre radical négatif monovalent (§ 399).

On comprend comment ces molécules se brisent ainsi à leurs points faibles, qui correspondent aux électrons les moins fixés. Quant aux ions H et OH , une partie importante de leur rôle consiste dans les modifications considérables de tension électrique que leur adsorption produit à la surface des granules colloïdaux.

La notion de spécificité peut donc très bien être expliquée grâce à la théorie électronique de la catalyse et il est intéressant d'insister sur le fait que la spécificité d'une réaction chimique n'implique nullement la nature exclusivement chimique des éléments mis en œuvre. C'est une notion qui peut paraître banale aux physiciens, mais dont il semble que les biologistes et les chimistes ne sont pas suffisamment pénétrés. Il est certain que l'expérimentation, dans ce cas, est rendue extrêmement difficile par la complexité du milieu et les très faibles écarts probables dans la tension électrique mise en jeu. Mais s'il est difficile d'apporter une preuve directe de la vérité de cette hypothèse, il semble toutefois que la théorie suivant laquelle la spécificité des diastases est due à la charge électrique des granules colloïdaux qui les constituent, explique les faits de la manière la plus générale et la plus objective; elle est donc la plus vraisemblable.

BIBLIOGRAPHIE

- BIERRY. Recherches sur les diastases qui concourent à la digestion des hydrates de carbone. *Th. Faculté science, Paris, 1911.*
- GLASSNER. *Beitrage chemisch. Physiol. und Patholog.*, 1902, t. 1, p. 1.
- TERROINE ET SCHEFFER. *Journ. de physiolog. et pathol.*, 1910, novembre.
- BERTRAND ET HOLDERER. *C. R. Acad. sciences*, 1910, t. 140, p. 230.
- VICTOR HENRI ET LARGUIER DES BANCELS. *Journ. de physiolog. et pathol.*, 1904, t. 6, p. 261.
- TAMMANN. *Zur Wirkung ungeformten Fermenten. Zeits. f. physik. Chem.*, 1895, t. 18, p. 426.
- *Die Reactionen des emgeformten Fermenten. Zeits. f. physiol. chem.*, 1892, t. 16, p. 271.
- ACHALME ET BRESSON. *C. R. Acad. sciences.*
- EFFRONT. *Les enzymes et leurs applications.* Paris. Gauthier-Villars, 1899, p. 21-26.
- E. FISCHER. *Einfluss der configuration auf die Wirkung der Enzyme. Berd. deut. chem. Gesell.*, 1894, t. 27, p. 2985-3479, et 1895, t. 28, p. 1429. — *Bedeutung der Stereochemie sur die Physiol. Zeits. f. physiol. chem.*, 1898-99, t. 26, p. 60.
- ALBERDA VON EKENSTEIN. *Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, t. 13, p. 183.

- E. FISCHER ET NIEBEL. *Ueber der Verhalten der Polysaccharide gegen einige tierische secrets und Organe. Sitzungsberich. d. preuss. Akad. d. Wissens.*, 1896, t. 5, p. 73.
- A. KALANTHAR. *Zeits. f. physiol. Chem.*, t. 26, p. 88.
- BRESSON. *C. R. Acad. sciences*, 15 août 1910.
- BOURQUELOT ET HÉRISSEY. *Action des ferments solubles de la levure haute sur le gentiobiose. C. R. Acad. sciences*, 1902, t. 135, p. 399.
- H. E. ARMSTRONG, E. F. ARMSTRONG ET HORTON. *Studies on Enzyme Action. Proceed. Roy. Societ.*, 1908, t. 80, B, p. 321.
- CH. LEFEBVRE. *Th. doctorat. faculté sciences*, Paris.
- VINTILESCO. *Journ. de pharmacie et de chimie*, août 1909, p. 101.
- HENRY ET AULD. *On the probable Existence of Emulsin in Yeast. Proceed. Roy. Soc.*, 1905, t. 76, B, p. 568.
- POTTEVIN. *Influences de la configuration stéréochimique des glucoses sur l'activité des diastases hydrolytiques. Ann. Inst. Past.*, 25 janv. 1903, t. 17, p. 31. — *C. R. Acad. sciences*, 1903, t. 136, p. 169.
- BOURQUELOT. *Assoc. française pour l'Avancement des sciences*, 1893, p. 236.
- BERTRAND ET VEILLON. *Action du ferment bulgare sur les acides monobasiques dérivés des sucres réducteurs. C. R. Acad. sciences*, 1911, t. 152, p. 330.
- HUERRE. *Contribution à l'étude de la maltase. Th. doc. sciences*, Paris, 1910.
- FERNBACH. *Recherches sur la sucrase. Th. doctorat sciences*, Paris, 1890. — *Ann. Inst. Pasteur*, 1889, t. 3, p. 473.
- LABORDE. *Ann. Inst. Pasteur*, 1877, t. 2, p. 1.
- HANRIOT. *C. R. Acad. sciences*, 1897, t. 124, p. 779.
- WROBLEWSKI. *Zur Kenntniss der Pepsins. Zeits. f. physiol. Chem.*, 1895, t. 21, p. 1.
- PAVLOW ET PARATSCHUK. *Ueber die ein und demselben Eiweiss fermentende zukonnende proteolytische und milchcoagulierende wirkung verschiedener Versauungssäfte. Zeit. f. physiol. chem.*, 1904, t. 42, p. 415.
- TERRONE. *Action des sels biliaires sur la lipase pancréatique. C. R. soc. biol.*, 1910, t. 68, p. 404, 439, 518, 754.
- OPPENHEIMER. *Die Fermente. Spec. Teil.*, Leipzig, 1909.
- FRANKEL ET HAMBURG. *Ueber diastase. Versuche zur Herstellung von Reindiasatase und deren Eigenschaften. Beitr. chem. Physiol. und Pathol.*, 1906, t. 8, p. 389.
- FAJANS. *Ueber die stereochem. spezifizität der Katalysatoren. Zeits. f. physik. Chem.*, 1910, t. 73, p. 25, et t. 75, p. 232.
- DAKIN. *The hydrolysis of Optically Inactive Esters by means of Enzyme. Journ. of physiol.*, 1904, t. 30, p. 253.
- BAYLISS. *The nature of enzyme Action. London. Longmans, Green*, 1911, p. 118.
- EHRlich. *V. Berlin. Klin. Wochen. passim*, 1898, 1901, seul ou en collaboration avec MORGENTH, Exposé très clair dans *Nutrition dans ses rapports avec l'immunité par Levaditi*, Paris, Gauthier-Villars.
- BORDET. *Sur l'agglutination et la dissolution des globules rouges, etc. Ann. Inst. Pasteur*, 1898, t. 12, et *passim* dans ce recueil, spécialement 1901, seul ou en collaboration avec GENGOU. *Le mécanisme de l'agglutination. Ann. Inst. Pasteur*, 1899, t. 13, p. 225.
- NEISSER ET FRIEDMANN. *Munch. mediz. Wochen.*, 1904, n° 9.
- WILSMORE. *Zeits. f. phys. chem.*, 1900, t. 32, p. 91.
- MUTHMANN ET FRAUNBERGER. *Sitzungsber. d. Kgl. Bayeris. Akad. d. Wissen.*, 1904, t. 34, p. 201.
- NERNST. *Berlin. Ber. Akad. d. Wiss.*, 1897, t. 30, p. 1347.
- HOLLARD. *Th. Paris. La théorie des ions et l'électrolyse*, 2° édition, Paris, Gauthier-Villars, 1912.
- HOLLARD ET BERTIAUX.

CONCLUSIONS

Voyons maintenant si, de la longue suite de faits, exposés au cours de cet ouvrage, il est possible de tirer des conclusions fermes, permettant une conception d'ensemble des phénomènes vitaux.

En premier lieu, nous avons vu que les données électroniques ont permis de pénétrer la nature intime de l'électricité négative et d'en déterminer, d'une manière véritablement objective, la structure atomique. L'électron n'apparaît plus comme un quantum abstrait d'électricité, comme une charge minima transportée par un atome; c'est une entité, ayant son individualité propre, sa masse et sa force vive mesurables et sur les propriétés de laquelle il est possible de se faire une idée aussi concrète que sur les caractères de n'importe quel atome matériel.

Quant à l'électricité positive, son existence elle-même est douteuse, et elle pourrait bien, en dernière analyse, n'être autre chose que l'absence d'électricité négative. Pratiquement, en tout cas, elle semble être inséparable de la matière et si l'on veut admettre une unité d'électricité positive, il paraît nécessaire d'admettre aussi une unité de matière.

Cet argument, joint à beaucoup d'autres, nous a déterminé à adopter l'hypothèse de Prout en ce qui concerne la constitution des corps simples. Il semble, en effet, que toutes les découvertes récentes — et, parmi elles, il faut citer, au premier rang, l'étude des corps radioactifs — concourent à établir que l'atome chimique est un véritable agrégat. *La constitution la plus rationnelle que l'on puisse attribuer à cet agrégat est de le considérer comme formé d'unités de matière portant une charge positive et d'atomes d'électricité négative ou électrons, unis les uns aux autres par l'attraction électrostatique. Tout porte à croire que l'atome d'hydrogène est le pantogène dont l'agrégation forme les atomes des autres corps simples.*

Ces unités d'électricité positive et négative sont-elles nécessairement égales en quantité l'une à l'autre? Cette hypothèse, rarement envisagée, ne nous semble pas d'accord avec les faits et il paraît, au contraire, beaucoup plus probable que *la charge négative de l'électron est environ le double de la charge positive de l'unité de matière.*

La tendance à la neutralisation mutuelle des charges électriques provoque la formation d'agrégats matériels de solidité différente. *Au premier rang, se trouve l'atome, dont on peut se représenter la structure et la forme par l'étude de ses propriétés et principalement de son poids atomique et de sa valence.*

L'agrégat atomique possède une charge propre, correspondant à la somme algébrique des charges positives et négatives qui le composent. Il ne semble pas qu'il puisse exister d'atomes à charge négative. Ceux des corps simples connus sont le plus souvent positifs, ils peuvent être exceptionnellement neutres, comme ceux des gaz rares. Cette charge doit présenter un potentiel maximum sur les petites surfaces du solide géométrique qui constitue l'atome et c'est par ces surfaces que se font les agrégations atomiques, constituant les molécules. La solidité de l'édifice moléculaire est assurée par l'attraction électrostatique exercée sur les atomes positifs par des électrons interatomiques, assurant une conjonction plus ou moins étroite entre les surfaces de combinaison des atomes.

Ces électrons interatomiques jouent un rôle considérable dans la plupart des phénomènes physico-chimiques. C'est à leur présence ou à leur absence qu'est due la charge négative ou positive des ions électrolytiques ou gazeux et leur rôle de ciment moléculaire leur assure une importance prépondérante dans toutes les réactions chimiques.

En outre, leur état de liberté relative les rend facilement mobili-sables et, si leur vibration sur place semble être l'origine de certains phénomènes lumineux et spécialement des spectres de molécules, leur déplacement dans les corps conducteurs, paraît lié à la propagation de la chaleur, lorsque ce mouvement est désordonné, à la propagation de l'électricité, lorsqu'il est orienté.

Les mouvements des électrons peuvent être déterminés par toutes les formes de l'énergie dont ils sont les plus actifs agents de transformation et être dus soit à une action directe, soit à une action indirecte par l'intermédiaire des vibrations de l'éther. Dans ce dernier cas, il se produit des phénomènes de résonance, obéissant à des lois analogues à celles qui régissent les phénomènes de résonance acoustique. Lorsque les mouvements des électrons dépassent une certaine

amplitude, ils peuvent échapper complètement à l'agrégat moléculaire dont ils font partie. La libération des électrons serait ainsi provoquée par des actions mécaniques, chimiques, thermiques, lumineuses, etc. Le rôle de la lumière a été particulièrement étudié sous le nom d'effet photo-électrique.

Ces bases électroniques étant posées, nous avons été amené à nous demander si l'on peut relever des différences essentielles entre la production des diverses formes d'énergie dans le monde inorganique et dans le monde vivant. Nous n'avons pu qu'indiquer brièvement quelques notions générales sur le mouvement et la chaleur, le domaine de ces deux questions étant à la fois trop vaste et trop complètement exploré. Nous avons insisté plus particulièrement sur la sécrétion de la lumière et celle de l'électricité; nous avons vu que le mécanisme physico-chimique semble être le même dans les deux cas. Toutefois, dans les organismes vivants, la perfection des appareils donne aux phénomènes une intensité plus grande que celle que nous pouvons déceler dans le monde inorganique.

Ceci posé, nous avons abordé l'étude plus mystérieuse des phénomènes chimiques vitaux et, dès l'abord, nous avons repoussé l'opinion suivant laquelle les actions chimiques de l'organisme sont uniquement conditionnées par la structure moléculaire des corps chimiques, composant les êtres vivants. Cette notion simpliste ne repose que sur un petit nombre de faits mal observés et aboutit à des résultats incompatibles avec la majorité des observations.

Les réactions qui dominent la chimie de la matière vivante, appartiennent plutôt à un ordre de phénomènes plus complexes auxquels on a donné le nom d'actions catalytiques.

Il nous a semblé que l'hypothèse des électrons interatomiques est capable de fournir une explication rationnelle de ces réactions qui, malgré et peut-être à cause de la multiplicité des théories ayant pour objet d'en caractériser le mécanisme, sont encore bien mal connues. Si l'on admet la théorie des électrons interatomiques, il est facile de prévoir que toute action, ayant pour résultat de mobiliser les corpuscules électriques, aura fatalement pour effet de produire un remaniement plus ou moins complet des molécules en présence.

Cette manière d'envisager la catalyse en élargit la notion et tous les modes d'énergie, capables de produire la mobilisation des électrons interatomiques, peuvent, par cela même, provoquer des réactions catalytiques. Nous avons pu expliquer ainsi l'action catalytique de la chaleur, de l'électricité, des radiations des corps radioactifs.

L'action catalytique de la lumière est particulièrement intéressante à rapprocher de la fonction chlorophyllienne et la théorie électronique

fait supposer qu'il s'agit là d'un véritable effet photoélectrique, permettant d'emmagasiner une partie de l'énergie des radiations solaires.

La catalyse chimique proprement dite doit être envisagée en milieu homogène et en milieu hétérogène. A quelle catégorie appartiennent les réactions diastasiques?

Sur la limite des solutions (milieux homogènes) et des suspensions (milieux hétérogènes), se trouve un terrain dont l'exploration méthodique ne remonte qu'à ces dernières années; c'est celui des solutions colloïdales, dont les propriétés appartiennent autant au domaine de la physique qu'à celui de la chimie. Le mode d'union des colloïdes, soit entre eux, soit avec les électrolytes en solution dans la phase liquide qui les compose, soit encore avec cette phase liquide elle-même, participe à la fois de la combinaison chimique vraie et de la simple attraction capillaire, ce qui en a motivé une étude spéciale sous le nom de phénomènes d'adsorption.

Les globules colloïdaux, revêtus par adsorption d'ions leur communiquant une charge électrique, sont constamment agités par un mouvement perceptible au microscope et mieux encore à l'ultramicroscope. Ce mouvement, connu sous le nom de mouvement brownien, est la manifestation objective du mouvement moléculaire.

Les réactions capillaires qui se passent dans un milieu colloïdal, présentent donc forcément des caractères particuliers. Or, les diastases sont des substances colloïdales, ou du moins toutes les réactions diastasiques se passent dans un milieu colloïdal; il est donc important de déterminer si les lois qui régissent les actions catalytiques sont applicables aux réactions diastasiques.

Dans de premières recherches, des divergences importantes sont apparues; mais les études que j'ai entreprises avec Bresson ont établi que, *par suite de la structure microhétérogène du milieu, la viscosité de la phase liquide exerce, sur la vitesse de la réaction, une influence retardatrice; si l'on tient compte de ce retard, on trouve alors une concordance satisfaisante entre les lois d'action des réactions catalytiques et celles des réactions diastasiques.*

Si l'on cherche à analyser plus complètement le mécanisme de l'action des ferments solubles, on voit le rôle important joué par les électrolytes ou plutôt par les ions qui proviennent de la dissociation de ces corps et sont adsorbés à la surface des grains colloïdaux. La charge électrique qui en résulte, communique aux granules les propriétés des ions complexes; elle est déterminée par le rapport constant entre la composition de la phase liquide à la surface de contact et celle du liquide imbibant le granule. Si, lors du choc d'une molécule

déterminée contre un granule colloïdal, la charge électrique de ce dernier est telle, qu'elle soit susceptible d'exercer une action attractive sur un des électrons-liaisons dont la disparition a pour résultat la dissociation de la molécule, ou au contraire de lui céder un électron nouveau, on conçoit les remaniements qui se produisent sous l'influence de cette rencontre ou les simplifications moléculaires qui en sont le résultat. D'autre part, étant donnée la sensibilité de ces phénomènes électroniques, il est facile de se rendre compte de la délicatesse de ce mécanisme et de l'étroite spécificité de ces réactions.

On peut donc dès maintenant formuler une théorie des actions diastasiques, ayant de grandes chances de correspondre à la vérité objective.

D'après les faits que nous avons exposés, les ferments solubles semblent être des solutions colloïdales dont la phase solide est constituée par des granules, formés eux-mêmes d'une substance organique, peut-être albuminoïde, plus probablement lipoïde. A la surface de ces granules, sont fixés par adsorption des ions inorganiques qui proviennent de la dissociation des électrolytes dissous dans la phase liquide et qui communiquent aux granules une charge électrique déterminée.

Le mouvement moléculaire amène au contact des micelles colloïdales les molécules de la substance passive; d'autre part le mouvement brownien qui anime les granules produit un brassage continu assurant la diffusion rapide des produits formés et l'égalité de répartition de la substance passive dans le liquide.

Au contact des granules chargés d'électricité, il se produit un remaniement dans les électrons interatomiques de la molécule du corps passif; la micelle colloïdale lui soustrait ou lui cède un ou plusieurs électrons, provoquant ainsi une simplification ou une complication moléculaire. Le granule agit donc d'une manière identique à celle des catalyseurs chimiques ou même physiques (électricité, lumière, chaleur, etc.). Si l'on tient compte du coefficient de viscosité du milieu, qui, comme nous l'avons établi, doit figurer dans la formule des vitesses de réaction, on voit que les lois de la catalyse sont applicables aux actions diastasiques.

Quant à la spécificité des ferments, elle semble due à la spécificité de la charge électrique de la micelle colloïdale; l'analogie avec la tension électrolytique des ions permet de supposer que cette spécificité est plutôt liée au facteur d'intensité (voltage) qu'au facteur de quantité de cette charge électrique.

On peut donc en dernière analyse, admettre que les échanges chimiques continuels, corrélatifs des phénomènes vitaux, n'obéissent

à aucune loi particulière, distincte des lois chimico-physiques ordinaires, et l'on peut dire, d'une manière plus générale, que toutes les transformations de l'énergie se produisent d'une manière identique dans le monde vivant et le monde inorganique.

Ces données ne présentent pas uniquement un intérêt théorique et philosophique, mais, étant essentiellement objectives, elles sont de nature à fournir une base solide aux études physiologiques et thérapeutiques.

Toutefois, nous n'aurons mené à bien notre tâche que, si nous avons réussi à communiquer à nos lecteurs notre ardente conviction que les innombrables faits, accumulés par plusieurs générations d'observateurs, trouvent dans les conquêtes de la physique nouvelle une explication objective.

Les barrières qui séparaient la physique de la chimie, s'abaissent tous les jours et la chimie-physique, datant à peine d'un demi-siècle, est le pont, sans cesse élargi, qui fait communiquer leurs deux rives, naguère encore isolées. La biologie ne saurait échapper à cette unification des facteurs d'action, qui caractérise la tendance actuelle des sciences. Toutes, en effet, semblent, par des routes différentes, converger vers un même sommet d'où il sera possible d'embrasser, d'un seul coup d'œil, l'admirable unité de l'univers.

Nous serons heureux si, dans une certaine mesure, nous avons réussi à montrer que l'on peut espérer, grâce au perfectionnement de nos moyens d'investigation, atteindre ce but sans sortir du domaine des réalités concrètes.

FIN



TABLE DES AUTEURS CITÉS

A

Abbe, 396.
 Abderhalden, 579, 668.
 Abderhalden, Cæmmerer et Pinkussohn, 588.
 Abderhalden et Rona, 676.
 Abderhalden et Steinbeck, 572.
 Abegg, 69, 71.
 Abegg et Bodländer, 69.
 Abel, 663.
 Abelous et Ribaut, 676.
 Aberson, 520, 621.
 Abraham, 112, 117, 118.
 Achalme, 3, 6, 32, 432, 583, 584, 591, 592, 635, 644, 650.
 Achalme et Bresson, 512, 541, 625, 628, 667, 669, 672, 684.
 Achalme et Troisier, 499, 634.
 Acree, 295.
 Acree et Hinkins, 674.
 Adamson, 266.
 Agafonoff, 329.
 Aggazzotti, 623.
 Agulhon, 341, 588, 606, 615.
 Aigner, 170.
 Aitken, 98.
 Alexandrow [v. Sabanejew].
 Alexeiew, 108, 409.
 Alilain, 634.
 Allan [v. Rutherford].
 Allen, 24, 170.
 Almy, 445.
 Ampère, 129, 493.
 Amberger [v. Paal].
 Andersen, 154.
 André [v. Berthelot].
 Andreocci, 219.
 Andrew, 323, 334.
 Angström, 361.
 Antoni [v. Buchner].
 Apleyard et Walker, 470.

Arbaumont (d'), 367.
 Arcy (d'), 154.
 Armstrong, 463, 518, 519.
 Armstrong (Frankland), 667, 668.
 Armstrong (E. F.) [v. Armstrong (H. E.)].
 Armstrong (H. E.), Armstrong (E. F.) et Horton, 690.
 Armstrong et Horton, 672, 673.
 Armstrong et Lowry, 220.
 Armstrong et Ormerod, 561.
 Arnöld, 219.
 Aron [v. Oppenheimer].
 Arrhénius (Svante), 81, 82, 83, 84, 85, 87, 123, 156, 157, 291, 390, 437, 452, 458, 459, 480, 531, 532, 553, 624, 628.
 Arsonval (d'), 192, 266, 272, 274, 275, 277, 332.
 Arsonval (d') et Charrin, 343.
 Arthus, 3, 432, 577, 647.
 Arthus et Huber, 587, 588.
 Arthus et Pagès, 576, 577.
 Ascher, 588.
 Aschoff, 614.
 Aselmann, 150, 151.
 Askenasy, 360, 448.
 Assfahl, 374.
 Atwater, 190, 193, 194.
 Aubel (Van), 154, 320, 334, 335.
 Auld [v. Henry].
 Avogadro, 82, 105, 423, 493.

B

Babcock et Russel, 642.
 Babès, 635.
 Babo (von), [v. Warburg].
 Babuchin, 267, 268, 271.
 Bach, 297, 368, 372, 375, 381, 520.
 Bach et Chodat, 368, 375.
 Bach et Ibarsky, 566.
 Bach et OEhler, 280.
 Baer, 593.

- Baeyer (von), 24.
 Baille, 95.
 Baker, 291.
 Ballo, 376.
 Ballowitz, 268, 270.
 Balmer, 51.
 Baly, 331.
 Bancel et Ilusson, 225.
 Bancelin, 535.
 Bang, 326, 525, 580.
 Banker [v. Opic].
 Baranetzki, 622.
 Barendrecht, 299, 300.
 Barkla, 131, 133, 180.
 Barkla et Sadler, 133, 181.
 Barlow et Pope, 67.
 Baroni et Jonescu-Mihaiesti, 342, 343.
 Barth, 512.
 Barus, 98, 152.
 Bary (Paul), 452.
 Baskerville, 39.
 Bassler, 131.
 Bastiat, 187.
 Batelli et Stern, 590.
 Baudrowski, 219.
 Bauer, 109.
 Baumann, 295, 607, 614.
 Bauthien [v. Mühr].
 Bayer, 371, 373, 375, 385, 614, 676.
 Bayliss, 472, 522, 621, 627, 668, 673, 676, 677, 678, 695.
 Bayliss et Bradford, 280.
 Bayliss et Starling, 565, 643, 649, 653.
 Beattie, 152, 156.
 Beauvais, 171.
 Beccaria, 308.
 Beck, 278.
 Beck et Cybulski, 278.
 Becker, 102.
 Beckmann, 318.
 Béchamp, 641.
 Bechold, 439.
 Becquerel (Edmond), 11, 153, 178, 182, 197, 198, 199, 211, 212, 214, 255, 261, 281, 308, 318, 354, 361, 362, 365, 379, 392, 463.
 Becquerel (Henri), 5, 20, 21, 23, 24, 31, 33, 38, 39, 40, 41, 49, 129, 181, 214, 329, 349, 396, 397.
 Becquerel (Jean), 36, 53, 209, 215, 252.
 Begmann, 108.
 Behring, 433.
 Beilby, 409.
 Beitske et Neuberg, 589, 677.
 Beitske et Neutag, 590.
 Bellucci, 375.
 Bemmelen (Van), 5, 402, 458, 459, 470.
 Bénard, 529.
 Beneden, 235.
 Benedict et Carpenter, 190, 193.
 Beneke, 606, 610, 611, 612.
 Benoist et Hurmuzescu, 179.
 Benoist, 132.
 Bérard, 318.
 -Berg et Gries, 563.
 Bergell, 645.
 Bergell et Schutze, 591.
 Bergwitz, 170, 171.
 Bernard (Claude), 1, 370, 425, 426, 612, 643, 644.
 Bernheim-Karrer, 642.
 Berninzone, 675.
 Bernstein, 13, 261, 278.
 Bernouilli, 525.
 Bert (Paul), 366.
 Bertarelli, 590.
 Berthelot (Daniel), 348, 349, 395.
 Berthelot (Daniel) et Gaudechon, 146, 173, 323, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 349, 350, 351, 352, 358, 369, 375, 381, 382.
 Berthelot (Marcelin), 4, 289, 292, 308, 310, 311, 319, 327, 348, 368, 376, 377, 393, 426.
 Berthelot (M.) et Péan de Saint-Gilles, 414, 658, 660, 665, 674.
 Berthelot (M.) et André, 385, 615.
 Berthollet, 419, 505.
 Berthoud, 391.
 Bertiaux [v. Hollard].
 Bertrand (Gabriel), 5, 431, 432, 542, 566, 572, 573, 577, 578, 606, 607, 612, 614, 669.
 Bertrand [v. Javillier].
 Bertrand et Compton, 561, 629.
 Bertrand et Holderer, 684.
 Bertrand et Malleèvre, 565, 570.
 Bertrand et Migreccanu, 613.
 Bertrand et Rosenband, 566.
 Bertrand et M^{me} Rosenblatt, 559.
 Bertrand et Veillon, 694.
 Berzelius, 68, 152, 287, 288, 289, 292, 360.
 Bessel, 525.
 Besson, 312.
 Bestelmeyer, 36.
 Beyer (von), 149.
 Beyerinck, 225, 228, 229, 230, 231, 232, 234, 244.
 Bial, 91.
 Bichat, 163, 175.
 Bichat et Gunz, 310.
 Bidwell, 98.
 Bidwell (Shelford), 152.
 Biedermann, 280, 281, 282.
 Bielicki et Victor Henri, 331.
 Bielicki et Wurmser, 399.
 Bier, 343.
 Biernacki, 444, 624.
 Bierry, 433, 559, 560, 580, 682, 684, 689, 690, 693.
 Bierry [v. V. Henri].
 Bierry et Henri, 583.
 Bierry et Salazar, 559.
 Bierry et Schaeffer, 580.
 Bierry et Terroine, 560.
 Biff, 584.
 Billitzer, 460.
 Billon-Daguerre, 315.

- Billet [v. Giard].
 Biltz, 442, 470, 475.
 Birkeland, 16, 156, 309.
 Birkeland et Eyde, 311.
 Birsch-Hirsfeld, 347.
 Bishop, 149.
 Bistzjeki et Gyr, 220.
 Bjernkes, 142, 143, 144, 300.
 Blaas et Czermak, 154.
 Blackmann et Miss Matthei, 629.
 Blanc, 29, 45, 46, 410.
 Blanksma, 416.
 Bloch (Eugène), 152, 169, 174, 176, 177, 218.
 Bloch (Louis), 102, 150, 151, 152, 218.
 Bloch L. et E., 175.
 Blomstrand, 68.
 Blondlot, 126, 155, 175, 392.
 Blood (Alice) [v. Mendel].
 Blunsky, 536.
 Blunt [v. Downes].
 Blyth, 332.
 Boas, 647.
 Bock, 145.
 Bodenstein, 317, 402, 409, 515, 518, 519, 674.
 Bodin et Rolants, 560.
 Bodländer [v. Abegg].
 Boehm, 367, 373.
 Böhlen, 281.
 Bohn, 346.
 Bois (du) et Rubens, 145.
 Bokorny, 372.
 Bokorny [v. Loew].
 Boll, 268, 270, 276.
 Boll (Marcel), 323.
 Boll (M.) [v. Job].
 Bolin [v. Euler].
 Bollemont (de) [v. Reboul].
 Boltzmann, 320, 488.
 Bonnet, 363.
 Bonnier et Mangin, 364, 370, 371, 385.
 Bordet, 5, 650, 696, 698.
 Bordet et Gengou, 591.
 Bordier, 329.
 Bordier et Horand, 345.
 Bordier et Nogier, 340, 341.
 Bordier, Nogier et Morel, 340.
 Borel, 329.
 Borelli, 266.
 Borodowsky, 24.
 Boscovich, 525.
 Bose, 11, 127, 145, 314, 397.
 Boselli, 520, 535.
 Botazzi, 536.
 Bottomley et Jackson, 369, 376.
 Bouasse, 139, 140.
 Bouchard, 346.
 Bouchard et Troost, 45.
 Bougault [v. Bourquelot].
 Bougarel, 360.
 Bouilliac, 367, 614.
 Boullanger, 614, 615.
 Boureel, 615.
 Bourquelot, 561, 693.
 Bourquelot et Bougault, 576.
 Bourquelot et Bridrel, 673, 677.
 Bourquelot et Hérissey, 685, 690, 694.
 Boussinesq, 538.
 Boussingault, 364, 370, 601.
 Boutlerow, 372.
 Bouty, 94, 113, 536.
 Boyle, 234.
 Boys, 45, 95.
 Bradford [v. Bayliss].
 Brady et Lovejoy, 311.
 Bragg et Kleemann, 33.
 Bragg et Madsen, 133.
 Branly, 165, 392.
 Brauer, 241.
 Braun, 62, 157, 446.
 Bredig, 4, 89, 294, 295, 407, 441, 447, 460, 698.
 Bredig et Tolctow, 548.
 Bréguet [v. Fizeau].
 Breisig, 171.
 Brewster, 362.
 Bresson, 626, 689, 690.
 Bresson [v. Achalme].
 Briand, 309.
 Bridrel [v. Bourquelot].
 Brillouin (Marcel), 495, 496, 527.
 Brillouin (Léon), 165.
 Briosi, 374.
 Briot, 578, 585, 590, 591.
 Brizard [v. de Broglie].
 Broca et Chatin, 326.
 Brode, 309.
 Brodie, 297, 311, 368, 376.
 De Broglie, 102, 107, 108, 109, 150, 155, 486, 489, 491, 498.
 De Broglie et Brizard, 150, 151, 152, 153, 219.
 Brown, 179, 251.
 Brown (Adrian), 510, 514.
 Brown (Robert), 485.
 Brown et Gendinning, 521.
 Brown et Héron, 626.
 Brown et Morris, 374, 439, 639, 640, 641, 652, 653.
 Brugelmann, 409.
 Brühl, 312, 369.
 Bruhnes (Bernard), 133, 187, 188, 191, 305, 501, 503, 538.
 Bruninghaus, 198, 200, 201, 203, 205, 206, 211.
 Bruner et Durand, 309.
 Brunner [v. Nernst].
 Bruno [v. Pavlov].
 Brunton et Wyatt, 564.
 Buat (du), 525.
 Buchböck, 538, 548.
 Bucherer, 118.
 Buchner, 2, 243, 299, 588, 637.
 Buchner et Antoni, 581, 613.
 Buchner et Haehn, 590.

Buchner et Hoffmann, 388.
 Buchner et Krause, 343.
 Buchner et Rapp, 563.
 Büchner, 46.
 Buff, 281.
 Buff et-Hoffmann, 368.
 Bugarski et Liebermann, 438.
 Bugarsky et Tauge, 92.
 Buisson, 133, 170, 172, 175.
 Buisson et Fabry, 328, 330.
 Bumstead, 45, 181, 410.
 Bumstead et Whehler, 410.
 Bunsen, 292, 368, 610, 611, 635.
 Bunsen et Kirchhoff, 49.
 Bunsen et Roscoe, 319, 321, 324.
 Burdach, 193.
 Bureau, 451.
 Burgess et Chapmann, 320, 324, 354.
 Burian, 589.
 Burton, 39,
 Burton [v. Mac-Clennan].
 Busquet [v. Kunstler].
 Butavand, 18.
 Butkervitch, 563.
 Butman, 206.
 Bütschli, 451, 635.
 Byk, 319, 348, 349.

C

Caan, 46.
 Cadet de Gassicourt, 610.
 Caemmerer [v. Abderhalden].
 Calmette, 594.
 Cambier [v. Tassilly].
 Cameron [v. Ramsay].
 Camichel, 209.
 Campbell, 24, 46, 149, 410.
 Campbell et Wood, 46.
 Camus et Gley, 590, 591.
 Cantacuzène et Jonescu-Mihaiesti.
 Canton, 199.
 Cantoni, 485.
 Carbonnel [v. Delsaux].
 Carnegieter, 175.
 Carnot, 186, 187, 190, 191, 348, 350, 500,
 501, 502, 503, 661.
 Carpenter [v. Benedict].
 Carr, 94.
 Cascariolo, 199.
 Cathcart, 592, 593.
 Caton, 278.
 Cavalié, 268.
 Cavallo, 155.
 Cavendish, 266, 271, 308.
 Caventou [v. Pelletier].
 Cernovodeanu (M^{re}), 433.
 Cernovodeanu (M^{re}) et V. Henri, 343, 346.
 Cermak, 310.
 Chadwick et Ramsbottom, 335.
 Chancourtois (Béguyer de), 75.
 Chanoz, 320.

Chapmann, 335.
 Chapmann [v. Burgess].
 Chapmann et Lidbury, 309.
 Chappuis [v. Hautefeuille].
 Chaptal, 318.
 Charcot, 346.
 Chardonnet (de), 329, 331.
 Charrin [v. d'Arsonval].
 Charrin et Levaditi, 591.
 Chassy, 310.
 Chastaing, 322.
 Chatelier [v. Mallard].
 Chatin, 614.
 Chatin [v. Broca].
 Chatin et Muntz, 612.
 Chattock, 100.
 Chauchard et M^{re} Mazoué, 312.
 Chaudesaigues, 487.
 Chaudier, 445.
 Chautard, 129, 362.
 Chauveau, 185, 190, 194.
 Cheinisse, 536.
 Chepownalnikoff, 583, 619.
 Chevreul, 625.
 Chiaje (Della), 285.
 Chiapella [v. Foa].
 Chittenden (v. Rossbach).
 Chittenden et Cummine, 584.
 Chittenden et Smith, 561.
 Chodat, 520, 621.
 Chodat [v. Bach].
 Chrisler, 167.
 Christiansen, 449.
 Chun, 240.
 Church, 615.
 Ciaccio, 268, 269, 270.
 Ciamician, 319.
 Classen, 15, 22.
 Claudet, 322.
 Clausius, 80, 81, 82, 186, 188, 295, 501, 502,
 661.
 Clément et Désormes, 296.
 Clermont (de), 375.
 Cloës et Gratiolet, 370.
 Cloetta, 616.
 Cobliner, 594.
 Coca, 677.
 Coggi [v. Pugliese].
 Cohep, 334, 457, 461, 530.
 Cole, 558, 560, 561.
 Colladon, 271.
 Collic, 368.
 Collie et Dickle, 369.
 Colson, 154.
 Colwell et Russ, 133, 316.
 Compton [v. Bertrand].
 Compton [v. Frouin].
 Cooke, 95, 295.
 Coppet (de), 83.
 Cordier, 585, 586, 587.
 Corenvinder, 409.
 Cormobain, 561.
 Cornu, 50, 125, 129.

- Cornu et Kœnig, 129.
 Cornu et Schumann, 326.
 Cossa, 367.
 Cotton et Mouton, 439, 441, 442, 443, 445,
 446, 461, 462, 492.
 Coudres (des), 18, 31, 117.
 Couërbe, 368.
 Couette 527, 529.
 Coulier, 98.
 Coulomb, 525, 526.
 Courmont et Nogier, 330, 335, 342, 343, 345.
 Courmont, Nogier et Rochaix, 329, 334, 335.
 Coutière, 238.
 Couton, 214.
 Cramer (Luppo), 457.
 Cremer (Max), 673.
 Cravatín, 285.
 Crisafulli, 284.
 Croft Hill, 664, 665, 666, 667, 668.
 Crookes, 9, 10, 11, 13, 19, 27, 30, 210.
 Crowther, 24.
 Crum, 179.
 Crum Brown, 69.
 Cummine [v. Chittenden].
 Cunningham, 107, 209.
 Curie (Marie), 30, 33, 34, 38, 396, 398.
 Curie (Pierre), 20, 23, 42, 181, 210, 396, 397.
 Curie (Pierre et Marie), 5, 20, 38, 39, 49,
 395.
 Curie (Pierre) et Dewar, 32.
 Curie (Pierre) et Laborde, 33, 45.
 Curie (Pierre) et Sagnac, 133, 180, 207.
 Cybulski [v. Beck].
 Czermak [v. Blaas].
- D**
- Dabrowsky [v. Perrin].
 Dadourian, 45, 410.
 Dahlgren, 285.
 Dahms, 212.
 Daire [v. Dornic].
 Dakin, 695.
 Dam (van), 585.
 Danne, 39.
 Dancer, 485.
 Daniell, 463.
 Danilewsky, 263, 278, 675.
 Dann (von), 564.
 Danysz et Dunger, 594.
 Dastre et Stassano, 592.
 Davidson, 159.
 Davidson [v. Michaelis].
 Davies, 311.
 Davies [v. Lodge].
 Davis, 564.
 Davy, 62, 68, 193, 272, 322.
 Daubeny, 367.
 Debiérne, 23, 32, 39, 41, 217, 396.
 Debray, 392.
 Debye, 123.
 Decker, 219.
 Décombe, 142.
 Dehérain et Maquenne, 311, 370.
 Dehn, 610.
 Delage (Yves), 92.
 Delaroché, 120.
 Delauney et Garnier, 76.
 Delezenne, 579, 583, 585, 592, 619, 650,
 651.
 Delezenne [v. Mouton].
 Delezenne et Lisbonne, 342.
 Delezenne et Mouton, 676.
 Delille, 235.
 Delsaux et Carbonnel, 486, 493.
 Demarçay, 39, 396.
 Dember, 167.
 Demichel [v. Grobert].
 Demoussy [v. Maquenne].
 Descartes, 120.
 Deslandres, 16, 50, 129.
 Désormes [v. Clément].
 Dessaignes, 219, 224.
 Determann, 536.
 Dewar, 210, 215, 216, 322.
 Dewar [v. Curie].
 Dewar [v. Liveing].
 Dewar [v. Ramsay].
 Dewar et M'Kendrick, 279.
 Dhère, 326, 332.
 Dickle [v. Collicie].
 Didier, 562.
 Dienerl, 344.
 Dietz, 674.
 Dietze, 565.
 Diéudonné, 343.
 Dike, 172.
 Dimroth, 575.
 Ditte, 392.
 Dixon, 291, 295, 324.
 Dixon et Hamill, 654.
 Dixon et Lowe, 368.
 Dohereiner, 288, 294.
 Döblin, 593.
 Dochez, 592.
 Donath, 427.
 Donath et Frenzel, 309.
 Dongier et Lesage, 92.
 Dony Hénault, 154, 566, 573.
 Dorn, 20, 21, 41, 180.
 Dornic et Daire, 344.
 Dorthez, 318.
 Dott, 564.
 Doumer, 450.
 Downes et Blunt, 341, 343.
 Draper, 319, 321, 322, 354, 367.
 Dreser, 91.
 Dreyer, 341.
 Drude, 74, 117, 250, 251, 252.
 Drumeaux, 53, 254.
 Drjewezki (von), 563.
 Duan et Trowbridge, 126.
 Duane, 24, 31, 110.
 Dubois (Raphaël), 224, 225, 227, 229, 231,
 233, 234, 235, 238, 241, 244, 245, 247, 257.

Dubois Reymond, 258, 259, 260, 261, 262, 264, 266, 268, 275, 276, 277, 279, 280, 281.
 Dubourg, 584.
 Dubrunfaut, 425.
 Ducca [v. Hoffman], 200.
 Duclaux (Emile), 2, 338, 341, 343, 450, 511, 512, 513, 515, 516, 518, 567, 576, 577, 578, 584, 588, 626, 629, 636, 640, 641, 648, 650, 651, 665.
 Duclaux (Jacques), 378, 382, 436, 437, 439, 441, 447, 467, 630.
 Dufay, 7, 155, 214, 392.
 Dufour, 36.
 Duhamel du Monceau, 602.
 Duhem, 298, 299, 501, 538, 661.
 Dumas, 56, 64.
 Dunbar, 228.
 Dünker [v. Danisz].
 Dunoyer, 19, 46, 164, 199.
 Dunstan, 531.
 Dunstan et Thole, 531.
 Dupouy, 642.
 Durak, 149.
 Durand [v. Bruner].
 Durham, 574.
 Dussaud, 178.
 Dvorzak, 614.
 Dyson et Harden, 319.
 Dzierbicki et de Kowalski, 211.

E

Earhard, 94.
 Ebert, 60.
 Ebert [v. Wiedemann].
 Ebert et Ewers, 45.
 Ebner (von), 642.
 Ebstein et Gruzner, 647.
 Ebstein et Schultze, 584.
 Eckenstein (Alberda von), 294, 687.
 Ecker, 286.
 Eckstädt, 409.
 Eder, 318, 320, 326.
 Edison, 155, 251, 392.
 Eflront, 516, 560, 561, 567, 582, 584, 588, 606, 624.
 Egerton, 220.
 Ehrenberg, 237.
 Ehrenhaft, 108, 109, 444, 486.
 Ehrlich, 650, 696.
 Eichenwald, 113.
 Eisner, 591.
 Einstein, 123, 206, 423, 486, 488, 495, 498, 535, 549.
 Ekman (Walfrid), 147.
 Elion, 606.
 Elster et Geitel, 11, 39, 45, 46, 95, 152, 155, 158, 163, 164, 166, 167, 168, 170, 171, 217, 255, 344, 354, 392, 396, 410.
 Engelmann, 189, 263, 268, 281, 362, 365, 366, 380.
 Engler, 297.

Engler et Sievecking, 45.
 Enright, 152.
 Ensrud, 69.
 Emmerling, 667, 672.
 Eppenstein [v. Stern].
 Erben, 644.
 Erlenmeyer, 375.
 Erman, 157.
 Errera, 453, 533, 630, 635.
 Etard, 361, 363.
 Euler, 295, 339, 372, 382, 391, 425, 520, 564, 588, 589, 620, 621, 624.
 Euler et Bolin, 575.
 Euler et af Ugglas, 621, 624.
 Euler et Lindberg, 339.
 Euler et Ohlsen, 338.
 Evans, 295.
 Evans [v. Shenstone].
 Eve, 24, 45, 46, 102, 179.
 Ewald, 268, 674.
 Ewart, 268, 535.
 Ewers, 10, 24, 28.
 Ewers [v. Ebert].
 Exner, 34.
 Exner (Félix), 486.
 Exner (Siegmund), 485.
 Exner et Haschek, 51.
 Eyde [v. Birkeland].
 Eykmann, 228.

F

Fabre, 235.
 Fabricius, 318.
 Fabry [v. Buisson].
 Faitelowitz, 588.
 Fajans, 668, 695.
 Falkenberg, 311.
 Famintzin, 364.
 Fantham et Porter, 635.
 Faraday, 7, 8, 9, 80, 82, 120, 129, 272.
 Fauré-Frémiet, 635.
 Feddersen, 126.
 Feige [v. Urbain].
 Fermi et Pernossi, 588, 592.
 Fernbach (Aug.), 341, 558, 567, 636, 638, 694.
 Fernbach et Schœn, 560.
 Fernbach [v. Wolff].
 Fick, 190, 629.
 Fliessinger (Noël) et Marie, 645.
 Fiévez, 129.
 Filhol, 360.
 Filippi, 528, 536.
 Findlay, 410.
 Fink, 402.
 Finsen, 343, 346.
 Fischer, 225, 228.
 Fischer (E.), 2, 4, 349, 372, 429, 575, 589, 667, 672, 685, 687, 688, 689, 690, 691, 692.
 Fischer et Armstrong, 671.

Fischer et Lintner, 637.
 Fischer et Niebel, 689.
 Fischer et Ringe, 312.
 Fizeau, 125, 322.
 Fizeau et Bréguet, 125.
 Flahaut, 367.
 Flammarion, 366.
 Fleig, 633.
 Fleming, 155, 170, 173.
 Fletcher, 101, 107, 108.
 Foa et Chiapella, 225, 228.
 Forbes [v. Young].
 Forster, 225, 228, 229.
 Fortner, 295.
 Foss [v. Wohler].
 Fouard, 575.
 Foucault, 125, 154, 322.
 Foussereau, 536.
 Fowler et Stutt, 198.
 Franck et Westphal, 108.
 Frank et Pohl, 133.
 Fränkel et Hamburg, 695.
 Franklin, 7.
 Frantz [v. Wiedemann].
 Fraunberger [v. Muthmann].
 Friedel, 380.
 Friedmann [v. Neisser].
 Friend, 71, 90.
 Fritsch, 268.
 Fredenhagen, 401.
 Fredholm [v. Hadamard].
 Frémy, 354, 360, 576.
 Frenzel [v. Donath].
 Fresnel, 120.
 Freudenreich, 589.
 Freundlich, 5, 402, 409, 455, 458, 459, 460, 470.
 Freundlich et Losev, 470.
 Fröhlich et Loos, 376.
 Frouin, 580.
 Frouin et Compton, 581.
 Fugitani, 584.
 Fuld, 621.
 Fuld et Spiro, 590, 593.
 Furth et Schutz, 581.

G

Gachet et Pachon, 649.
 Gaimard [v. Quoy].
 Gaidudow, 433, 486, 499.
 Galilée, 524.
 Gallorotti, 179.
 Galvani, 258, 263.
 Gamgee, 332.
 Garbasso, 143, 145.
 Garbowski, 457.
 Gardener, 282.
 Gardner, 367.
 Gariel, 191.
 Garnier [v. Delauney].
 Garnier [v. Roger].

Garret, 152, 158.
 Garrett et Willows, 152, 156.
 Garten, 272.
 Gartenmeister, 531.
 Gascard, 574.
 Gates (Miss), 219.
 Gaube, 579, 607, 608, 611, 615.
 Gaudechon [v. Berthelot (D)].
 Gaudichaud, 235.
 Gaudin, 64.
 Gaule, 316.
 Gauss [v. Laplace].
 Gautier [v. Nogier].
 Gautier (A.), 190, 193, 360, 607, 614.
 Gay, 536.
 Gay-Lussac, 319.
 Gehrcke, 18.
 Geiger [v. Rutherford].
 Geiger et Nuttal, 35.
 Geisler, 343.
 Geitel, 45, 95, 166.
 Geitel [v. Elster].
 Genersich (von), 295.
 Gengou, 453, 454, 455, 456, 457, 458.
 Gengou [v. Bordet].
 Genth, 612.
 Georgevics, 470.
 Gérard, 526.
 Gérard, 611.
 Gerber, 564, 578, 582, 584, 587, 626.
 Gerdien, 45, 60.
 Gerhardt, 64.
 Gerland, 362.
 Gerland et Rauwentoff, 360.
 Gerner (Conrad), 234.
 Gernez, 219.
 Gerum [v. Paal].
 Gessard, 590.
 Getman, 531, 532, 535.
 Gerwin, 585.
 Giaja, 580.
 Giard, 346.
 Giard et Billet, 226.
 Gibbs, 488, 661.
 Giese, 157.
 Giesebrecht, 238, 244.
 Giesel, 39, 46, 210, 395, 396, 397.
 Giesel [v. Stark].
 Gigon et Rosenberg, 574.
 Gillet, 642.
 Gillet [v. Marfan].
 Gillot, 338.
 Girard (Aimé), 374.
 Girard (Maurice), 244.
 Girard (Pierre), 479.
 Gizelt, 589.
 Gladstone, 84.
 Gladstone et Hibbert, 498.
 Gladstone et Tribe, 295.
 Glassner, 585, 592, 593, 647, 683.
 Glasson, 149.
 Gleditch (M^{rs}), 398.
 Glendinning [v. Brown].

Glendinning [v. Moritz].
 Gley, 193.
 Gley [v. Camus].
 Glimm [v. Wolh].
 Godlewski, 23.
 Goekel, 45.
 Goldberg [v. Luther].
 Goldmann, 177.
 Goldschmidt, 391.
 Goldstein, 11, 13, 18, 27, 29, 35, 205, 313.
 Goppelsröder, 450.
 Gössl, 605.
 Gotch, 266, 274.
 Gotch et Horsley, 278.
 Gourée de Villemontée, 536.
 Gouy, 18, 157, 486, 490, 493.
 Grabe, 332.
 Graham, 295, 435, 530.
 Graetz, 154, 529.
 De Grammont et de Watteville, 326.
 Grandéau, 603, 610.
 Gratiolet [v. Cloës].
 Gray et Ramsay, 41.
 Green, 341, 561, 647.
 Gréhaut et Jolyet, 277.
 Grèzes, 652.
 Gries [v. Berg].
 Griffon, 367.
 Griffith, 169.
 Griffiths, 613.
 Grignard, 611.
 Grimme, 635.
 Gris, 612, 640.
 Grismayer, 375.
 Grobert et Demichel, 542.
 Grossmann, 536.
 Grotowski, 206.
 Grotrian, 526, 529, 531, 536, 537.
 Grove, 178, 392.
 Grubler, 433.
 Grumbach, 471.
 Grummel, 538, 548.
 Grune, 200.
 Grüne (Ilans), 220.
 Grutzner, 584.
 Gruzewska (M^{lle}), 580.
 Gruzner [v. Ebstein].
 Guegen, 635.
 Guérin, 622.
 Guérou, 530.
 Guillemin, 367.
 Guillermond, 634, 635.
 Guignard, 626, 641.
 Guldberg et Waage, 419, 505, 518, 660.
 Gunning, 450.
 Guntz et Minguin, 335, 336.
 Gunz [v. Bichat].
 Guthier, 457.
 Guthrie, 155, 392.
 Guye, 35, 53, 58, 59, 115.
 Guye et Naville, 311.
 Guye et Ratnovsky, 119.
 Gyr [v. Bistzijekij].

H

Haake, 281.
 Haber et Just, 153, 401.
 Hadamard, 535, 538.
 Hadamard et Fredholm, 51.
 Haehn [v. Buchner].
 Hagen et Rubens, 251.
 Hagenbach, 204, 361, 362, 527.
 Hagermann, 62.
 Bahor, 563.
 Hall, 252.
 Hallwachs, 162, 166, 167, 170, 171.
 Hamburg [v. Fränkel].
 Hamburger, 635.
 Hamburger [v. Moro].
 Hamill, 592.
 Hammarsten, 564, 577, 578, 585, 590, 647.
 Hammer, 29, 346.
 Hamsik, 675.
 Handl [v. Pribram].
 Hankel, 157.
 Hanriot, 562, 674, 694.
 Hansen, 360, 588.
 Hansen (O.), 311.
 Hansen [v. Henriques].
 Harden [v. Dyson].
 Hardén et Young, 581, 613.
 Hardy, 398, 468, 469, 476, 478.
 Hardy et Miss Willcock, 320, 397.
 Harms, 152, 219.
 Harting, 362.
 Hartley, 331, 332.
 Hartley et Huntington, 329, 331.
 Hartmann, 286.
 Haschek [v. Exner].
 Hasselbach, 340, 341, 346.
 Haughton, 265.
 Hauser, 24, 530.
 Hautefeuille, 392.
 Hautefeuille [v. Troost].
 Hautefeuille et Chappuis, 311, 368.
 Headden, 200.
 Heald, 91.
 Heaviside, 112, 118.
 Hedin, 593.
 Hedin et Rowland, 563.
 Heen (de), 529.
 Heidenhain, 642, 643.
 Heil, 118.
 Heinrich, 457.
 Heinrich (Placidus), 219.
 Helbronner [v. V. Henri].
 Heller, 332.
 Heller (J.-F.), 225.
 Hellriegel, 604, 602.
 Helm, 254.
 Helmoltz, 68, 81, 98, 139, 261, 265, 460, 464, 538.
 Helmoltz et Richarz, 98, 108.
 Hemptinne (de), 316.
 Henkel, 226.

- Henri (Victor), 4, 300, 397, 433, 436, 478, 498, 507, 510, 512, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 521, 546, 567, 580, 672.
 Henri (V.) [v. Bielicki].
 Henri (V.) [v. Bierry].
 Henri (V.), Bierry et Ranc, 338, 339.
 Henri (V.) [v. Cernovodeanu] (M^{re}).
 Henri (V.), Helbronner et de Recklinghausen, 344.
 Henri (V.) et Landau (Marc), 330.
 Henri (V.) et Larguier des Bancelles, 522, 684.
 Henri (V.) et A. Mayer, 412, 467, 475, 477.
 V. Henri et Schnitzler, 345.
 V. Henri et Stodel, 345.
 Henri (V.) et Wurmsers, 323.
 Henriot, 46.
 Henriques et Hansen, 675.
 Henry (Charles), 38, 174, 215.
 Henry et Auld, 668, 690.
 Héræus, 327.
 Herapath, 361.
 Herchflnckel, 336.
 Hérissé, 671.
 Hérissé [v. Bourquelot].
 Hermann, 225, 226, 260, 261, 262, 264, 277, 280, 281.
 Hermann et Luchsinger, 280.
 Hermès, 228.
 Hermillan, 219.
 Héron [v. Brown].
 Herschel, 322.
 Hertel, 341, 342.
 Hertz, 7, 11, 17, 126, 127, 141, 162, 167.
 Hertz-Hallwachs, 178, 207, 354.
 Herzen, 619.
 Herzog, 519, 520, 621.
 Herzog (O.), 592.
 Herwig, 157.
 Hess, 528, 536.
 Heydwiller, 58, 529.
 Heydweiller [v. Kohlrausch].
 Hibbert [v. Gladstone].
 Hildebrandt, 563, 590.
 Hill, 445.
 Hill et Nabarro, 193.
 Himstedt, 113.
 Himstedt et Meyer, 32, 210.
 Hinkins [v. Aereel].
 Hinrichs, 59.
 Hinrichsen, 68.
 Hirsch [v. Weeg].
 Hirschfeld, 428.
 Hirschler, 564.
 Hittorf, 9, 10, 11, 13, 81, 89, 157, 393.
 Hobbs, 94.
 Höber, 450.
 Hober et Kiesow, 92.
 Hofer, 637.
 Hofer [v. Muhlmann].
 Hoffmann, 309, 610.
 Hoffmann [v. Buchner].
 Hoffmann [v. Bufl].
 Hoffmann et Ducca, 200.
 Hofmeister, 450.
 Hohmann [v. Vernst].
 Holderer [v. Bertrand].
 Hollard, 699.
 Hollard et Bertiaux, 699.
 Holle, 374.
 Hollnagel [v. Rubens].
 Holmgreen, 145, 279.
 Holt, 311, 368.
 Holt et Hopkinson, 309.
 Holtz, 157.
 Hoor, 162, 167.
 Hopkinson [v. Holt].
 Hoppe-Seyler, 295, 297, 360, 629.
 Horand [v. Bordier].
 Hormann, 282.
 Horsley [v. Gotch].
 Horshmar, 361.
 Horton, 62, 159.
 Horton [v. Armstrong].
 Houllévigue, 19.
 Hoyer, 561, 574.
 Hoyer et Wartenberg, 561.
 Hoyle, 240.
 Huber [v. Arthus].
 Hubl (von), 319.
 Hubner, 531.
 Hudson (von), 558, 559.
 Huefner, 427.
 Huerre, 626, 694.
 Hufner, 625.
 Huggins (M. et M^{re}), 210.
 Hugues, 172, 175.
 Hulbirt, 159.
 Hull, 167.
 Hull [v. Nichols].
 Hulme, 224.
 Humbert, 320.
 Humboldt (de), 275, 276, 367.
 Huntington [v. Hartley].
 Hupka, 15, 16, 22, 119.
 Huppert et Scheitz, 563.
 Hurmuzesen [v. Benoist].
 Hürthle, 536.
 Husson [v. Bancel].
 Hustin, 653.
 Hutchinson, 113.
 Huyghens, 120.
 Ibarsky [v. Bach].
 Imbert, 192.
 Inada [v. Muller].
 Ingenhouz, 363.
 Isajew, 520.
 Iscovesco, 439, 563.
 Issatchenko, 229.
 Ivanzoff, 268, 270.
 Ives et Luckiesh, 212.

J

Jablowsky, 653.
 Jackson [v. Bottomley].
 Jacobson, 566.
 Jacobson [v. Meyer].
 Jacoby, 591, 616.
 Jäger, 179.
 Jaffé, 175, 181.
 Jagic [v. Landstein].
 Janowski et Kotliar, 343.
 Janssens et Leblanc, 634.
 Javillier, 564, 578, 604, 605, 606, 615.
 Javillier et Bertrand, 605, 610.
 Javillier et Sauton, 605, 612.
 Jean, 368.
 Jeans, 251, 488.
 Jelleneck, 309.
 Jentsch, 156, 408.
 Jevons, 485, 492.
 Job, 575.
 Job (P.) et M. Boll, 336.
 Jochmann [v. Müller].
 Jochmann et Kantarowicz, 591, 645.
 Jochmann et Lockemann, 615.
 Jodin, 380, 615.
 Johnson, 63, 295.
 Jolly, 613.
 Joly, 396.
 Jolyet, 271, 274.
 Jolyet [v. Gréhan].
 Jolyet et Robert, 276.
 Jones, 532.
 Jones et Veazey, 532.
 Jonescu-Mihailesti [v. Baroni].
 Jonescu-Mihailesti [v. Cantacuzène].
 Jorrissen, 297.
 Jorrissen et Ringer, 397.
 Joubert, 217.
 Joubin, 240, 241, 609.
 Joule, 255, 449.
 Jouniaux, 298.
 Jovitschicht [v. Losanitsch].
 Jungfleisch, 217.
 Just [v. Haber].
 Just et Stutzer, 375.

K

Kahlenberg, 92.
 Kahlenberg et True, 91.
 Kähler, 150, 151.
 Kahn, 591.
 Kalaboukoff (Mlle) [v. Terroine].
 Kalähne, 219.
 Kamerling Ones, 215.
 Kanitz, 559, 565, 579.
 Kanlathar, 689.
 Kannonikoff, 84.
 Kanolt, 553.
 Kantarowicz [v. Jochmann].

Karpen, 113.
 Kast, 228, 229, 234.
 Kastle, 520, 588, 626.
 Kastle et Loewenhart, 588, 589, 621, 674.
 Katz, 652.
 Kaufmann, 14, 15, 16, 21, 22, 117, 118, 210.
 Kaufmann, 588, 589.
 Kavashima, 593.
 Kayser, 374.
 Kayser et Runge, 51, 129.
 Kelvin (Lord), 53, 94, 98, 113, 121, 126, 150, 208, 501.
 Kemmerich, 610.
 Kendrick (M'), 279.
 Kennedy [v. Mac Lennan].
 Kernbaum, 309, 310, 312, 313, 314, 397, 400, 401.
 Kerr, 537, 435.
 Khanikoff (de) et Longuinine, 368.
 Kiesow [v. Hober].
 Kiessling, 98.
 Kikkoji, 563.
 Kinsley, 94.
 Kirby [v. Townsend].
 Kirchoff, 288.
 Kirchoff, 125, 196, 217, 381, 425.
 Kirchoff [v. Bunsen].
 Kjeldahl, 558, 560, 584, 588, 621, 626.
 Klages, 169.
 Klatt [v. Lénard].
 Kleemann, 24, 169.
 Kleemann [v. Bragg].
 Klieneberger et Scholtz, 645.
 Klug, 584, 592.
 Knecht, 470.
 Knoblauch, 165, 663.
 Knop, 602, 612, 614, 615.
 Knop et Dvorzak, 614.
 Kobert (Rud.), 332.
 Koch, 529.
 Koehlichen, 663.
 Koenig, 139.
 Koenig [v. Cornu].
 Koenigsberger, 70.
 Kohl, 669.
 Kohlrausch, 81, 89, 206, 553, 623.
 Kohlrausch [v. Weber].
 Kohlrausch et Heydweiler, 553.
 Kolacek, 492.
 Kolaczek [v. Müller].
 Kolliker, 268.
 König, 526.
 Konowalow, 409, 416, 436.
 Koof, 390.
 Kossonogoff, 145.
 Koters, 150.
 Kotliar [v. Janowski].
 Kowalsky (de), 200, 201, 203, 205, 206, 207, 208, 209, 211, 212, 215.
 Kowalsky (de) [v. Dzerbicki].
 Kraft, 219.
 Kraus, 360, 367.
 Krause, 268, 269, 270.

- Krause [v. Buchner].
 Krause et Victor Meyer, 409.
 Kreuzler, 170, 330.
 Kreuzhage et Wolff, 615.
 Krompecher, 635.
 Kronig [v. Paul].
 Krüger, 391.
 Krüger et Möller, 330.
 Krukenberg, 276.
 Krüss (Gerhard), 332.
 Krüss (Paul), 332.
 Kruyt [v. Olief].
 Kudo, 365.
 Kuhlmann, 265.
 Kuhlmann, 296.
 Kühne, 565, 625.
 Kuhne et Steiner, 279.
 Kullgren, 295, 391.
 Kund, 537.
 Kundt, 362, 363, 444.
 Kung, 168, 170, 181.
 Kunkel, 282.
 Kühnemann, 376.
 Kuntzler et Busquet, 635.
 Kurajeff, 675.
 Kurt Mayer, 593, 594.
 Kurz [v. Schmidt].
 Kutscher, 228, 675.
 Kuttner, 581.
 Kusserow, 606.
 Kussmaul, 590.
 Kuster, 308.
- L
- Laborde, 694.
 Laborde [v. Curie].
 Lachaud, 78.
 Ladenburg, 167, 168, 173.
 Ladenburg (Erich) [v. Rubens].
 Ladzewicz (Mlle Marie), 171.
 Lalou, 654.
 Lamanski, 204.
 Lamé, 120.
 Landau (Marc), 339.
 Landau (M.) [v. Henri (V.)].
 Landolt, 58.
 Landolt et Oudemans, 84.
 Landstein et Jagie, 460.
 Landsteiner, 591, 592, 593.
 Langevin, 94, 97, 99, 100, 102, 118, 174,
 488.
 Langevin et Moulin, 60.
 Langley, 561, 642, 647, 650.
 Lapicque, 612.
 Laplace, 151.
 Laplace et Gauss, 488.
 Lapraik [v. Russell].
 Larin, 563.
 Larguier des Bancels, 583.
 Larguier des Bancels [v. Victor Henri].
 Larmor, 112, 116, 250, 251, 253.
- Lassar, 225, 228.
 Lattey, 108, 109.
 Launay (de), 608.
 Launoy, 592, 594, 646.
 Laurent, 373, 374.
 Lauterborn, 635.
 Lavoisier, 151, 186, 308.
 Lawrow, 571, 675.
 Lazarus (Mlle), 633.
 Leathes, 675.
 Léauté, 538.
 Lebeau, 291.
 Lebedew, 123, 127.
 Le Bel, 76.
 Leber, 644.
 Le Blanc, 84.
 Leblanc [v. Jannssens].
 Lebon (G.), 38, 45, 172, 200, 212, 213, 215,
 219, 354.
 Le Chatelier, 59, 188.
 Lecher, 113.
 Lecoq de Boisbaudran, 50, 51, 199, 200, 201.
 Le Dantec, 637, 651.
 Leduc, 327, 343.
 Leent (van) [v. Lobry de Bruyn].
 Lefebvre (Ch.), 690.
 Lefèvre, 185, 311.
 Légrady, 154.
 Legros [v. Ch. Robin].
 Lehmann, 230, 234.
 Leithauser, 18.
 Leithauser [v. Warburg].
 Lematté [v. Stassano].
 Lemoine, 320, 393, 409, 662.
 Lénard, 17, 18, 23, 34, 133, 149, 150, 169,
 171, 174, 175, 205, 208, 313, 314.
 Lénard et Klatt, 200, 211, 212, 213.
 Lénard et Ramsauer, 141, 175.
 Lénard et Sam Salland, 172, 206.
 Lengyel, 154.
 Lenssen [v. Loventhal].
 Lenz, 115.
 Lepel (von), 309.
 Lerch, 376.
 Le Rehours, 322.
 Leredde et Pautrier, 346.
 Le Roux, 215.
 Lesage [v. Dongier].
 Lesure, 338, 344.
 Levaditi, 594.
 Levaditi [v. Charrin].
 Levites, 584.
 Levin et Ruer, 46.
 Lévy [v. Reformatsky].
 Lewin, 332.
 Leyser, 560.
 L'Hôte, 400.
 Lidbury, 309.
 Lieben, 368, 376.
 Liebermann, 295, 297, 360.
 Liebermann [v. Bujarsky].
 Liebig, 94, 288, 289, 299, 374, 376, 600, 601,
 602.

- Lienhop, 167.
 Lillientfeld, 377.
 Lindberg [v. Euler].
 Linder [v. Picton].
 Lindet, 316.
 Linss, 45, 95.
 Lintner, 427, 560, 584.
 Lintner [v. Fischer].
 Lintner [v. Weis].
 Lippmann, 4, 192, 460.
 Lisbonne, 580, 582.
 Lisbonne [v. Delezennel].
 Lisbonne et Vulquin, 580.
 Livache, 373.
 Liveing et Dewar, 329.
 Lobry de Bruin, 294, 437, 442.
 Lobry de Bruyn et Van Leent, 678.
 Lockermann, 409, 580.
 Lockemann [v. Jochmann].
 Lockyer (Sir Norman), 57.
 Lode, 229.
 Lodge, 52, 68, 114, 121, 122, 123, 300.
 Lodge et Davies, 129.
 Loeb, 92, 607, 608, 611.
 Loew, 372, 427, 579, 604, 612.
 Loew et Bokorny, 372.
 Loew et Pozzi Escot, 428, 429.
 Lowenhardt, 581, 588, 675.
 Löwenhardt [v. Kastle].
 Löwi, 675.
 Lombard (Maurice), 334.
 Lommel, 204, 362.
 Longuinine [v. de Khanikoff].
 Loos [v. Fröhlich].
 Loreher, 578, 622, 625, 647, 650.
 Lorentz, 108, 112, 117, 118, 130, 250, 251, 252.
 Losanitsch et Jovitschicht, 368.
 Losev [v. Freundlich].
 Lothar-Meyer, 75.
 Lotfermoser, 437, 460.
 Lovejoy [v. Bradley].
 Lowe [v. Dixon].
 Lowenthal et Lenssen, 295.
 Lowry [v. Armstrong].
 Luchsinger [v. Hermann].
 Luckiesh [v. Ives].
 Lüdeking, 439.
 Ludwig, 225, 226, 228, 229, 231, 450, 613.
 Lumière (Aug. et Louis), 215, 322.
 Luther, 294, 319, 320.
 Luther et Goldberg, 324.
 Luther et Weigert, 317.
 Lymann, 327, 328, 330.

M

- Macchiatti, 380.
 Macé, 226.
 Mac Fayden, 232, 233, 243.
 Mach, 444, 537.
 Mache et Meyer, 45.

- Mac Kenney et Madson, 234.
 Mackenzie, 31.
 Mac Clelland, 24, 99, 100, 155, 157.
 Mac Clung, 97, 179.
 Mac Lennan, 39, 46.
 Mac Lennan et Burton, 93.
 Mac Lennan et Kennedy, 46.
 Madsen [v. Bragg].
 Madson [v. Mac Kenney].
 Magini, 329.
 Magnus, 581.
 Mailhe, 403, 408.
 Maillard, 91.
 Mairan (de), 123.
 Maire, 635.
 Majorana (Quirino), 13, 445.
 Malfitano, 439, 441, 463, 592, 633, 638, 639.
 Malfitano et Strada, 633.
 Malikoff, 108.
 Maltèvre [v. Bertrand].
 Maltby (Miss Margaret), 125.
 Mann, 584.
 Maquenne, 372, 673.
 Maquenne [v. Déhéralin].
 Maquenne et Demoussy, 345.
 Maquenne et Roux, 560, 626.
 Marchis, 409.
 Marchlewsky, 360.
 Marcuse, 277.
 Marey, 261, 266, 274, 275.
 Marfan et Gillet, 642.
 Marie [v. Fiessinger].
 Mariotte, 525.
 Markau, 167.
 Markwald, 39.
 Markwald et Stobbe, 347.
 Marmier (L.), 336.
 Marsden, 220.
 Martin, 564.
 Martini [v. Vulquin].
 Martius, 235.
 Marx (E.), 133, 157.
 Marx et Woithe, 635.
 Massol, 339.
 Maignon, 296, 297, 409.
 Matout, 215, 216, 221.
 Matteucci, 56, 95, 132, 258, 266, 272, 277.
 Matthei (Miss) [v. Blackmann].
 Matruchot et Molliard, 635.
 Maurain, 534.
 Maurain et Warecollier, 345.
 Maurer, 285.
 Maxwell, 7, 8, 101, 113, 116, 120, 121, 125, 126, 155, 444, 488, 502, 525, 537.
 Mayer (André), 606, 611.
 Mayer (André) [v. Victor Henri].
 Mayer (André) et Scheffer, 486, 499.
 Mayer (R.), 186, 377.
 Mayer, 54.
 Mayer, 563.
 Mayer, 635.
 Mazé, 380.
 Mazoué (M^{me}) [v. Chauchard].

Meade Baché, 486, 492.
 Medigreceanu [v. Bertrand].
 Meisser et Friedemann, 461.
 Melander, 409.
 Melde, 362.
 Meldola, 369.
 Melloni, 120, 255.
 Mendel et Alice Blood, 628.
 Mendeléeff, 54, 75, 279.
 Mendelssohn, 259, 262, 272.
 Menel, 285.
 Mensbrugge, 485, 492.
 Mentschukine, 409, 416.
 Merklen [v. Nobécourt].
 Merrit, 133.
 Merriitt [v. Nichols].
 Merveau, 536.
 Metschnikoff, 637.
 Metz (de), 444, 445.
 Meslin, 445.
 Mesling (Aage), 375.
 Mesnil, 583, 591, 592.
 Mesnil et Mouton, 592.
 Meyer, 373, 374.
 Meyer, 330.
 Meyer (F.), 420.
 Meyer (Julius), 297.
 Meyer (L.), 291.
 Meyer (O.), 525, 526, 529.
 Meyer (Victor) [v. Krause].
 Meyer [v. Himstedt], 32.
 Meyer [v. Mache].
 Meyer et Jacobson, 375.
 Meyer et Pond, 409.
 Michaeli, 216.
 Michaelis, 433, 663.
 Michaelis et Davisson, 559.
 Michelson, 125.
 Miette et Stenger, 332.
 Mihr et Beauthien, 218.
 Miller, 329.
 Millikan, 101, 107, 108, 109, 170, 172.
 Millikan et Winchester, 167, 170.
 Millikan et Wright, 170.
 Minguin [v. Guntz].
 Miquel, 343.
 Mitscherlich, 288, 318.
 Moissan, 10.
 Molisch, 225, 226, 229, 231, 232, 234, 245,
 604, 610, 611, 612, 614.
 Moll, 590.
 Möller [v. Krüger].
 Molliard [v. Matruchot].
 Moore, 536.
 Moraceweski, 563.
 Moreau (A.), 266, 271, 272.
 Moreau (G.), 109, 152, 157, 251, 392.
 Morel [v. Bordier].
 Morgenroth, 590.
 Moritz et Glendinning, 673.
 Morley, 58.
 Moro, 641.
 Moro et Hamburger, 642.

Morot, 360.
 Morren, 198.
 Morton, 112.
 Moscicki, 309.
 Moser, 151.
 Mosso, 193.
 Moulin, 36, 109.
 Moulin [v. Langevin].
 Moureu, 43.
 Mouret (J.), 612.
 Moutier, 392.
 Mouton [v. Cotton].
 Mouton [v. Delezenne].
 Mouton [v. Mesnil].
 Mouton et Delezenne, 628.
 Muhlmann et Hofer, 309.
 Mulder, 360.
 Müller, 258.
 Müller, 360, 368.
 Müller, 592.
 Müller, 161.
 Muller (Ernst), 46.
 Müller (N. L.), 110.
 Muller-Erzbach, 63.
 Muller [v. de la Rue].
 Müller [v. Wiens].
 Muller et Inada, 536.
 Muller et Jochmann, 645.
 Müller et Kotaczek, 645.
 Muncke, 485.
 Munke, 282.
 Muntz [v. Chatin].
 Murisier, 629.
 Muskens, 268.
 Muthmann et Fraunberger, 699.
 Myers, 295.

N

Nabarro [v. Hill].
 Nabl, 108.
 Naccari, 152.
 Naccari et Pagliani, 368.
 Nahrwold, 45, 95, 153.
 Napias (M^{lle}) [v. Pottevin].
 Narr, 45, 95.
 Nasse [v. Schnappaut].
 Natanson (Ladislas), 537.
 Naumann, 66.
 Navier, 526.
 Naville [v. Guy].
 Neilson et Terry, 580.
 Neisser et Friedmann, 698.
 Nernst, 156, 311, 440, 443, 553, 699.
 Nernst [v. Schonflies].
 Nernst et Brunner, 422, 423.
 Nernst et Hohmann, 416.
 Nernst et Wartemberg, 311.
 Neuberg, 339.
 Neuberg [v. Beitske].
 Neumann, 593.
 Neumann (Franz), 527.

Neutag [v. Beitske].
 Newcomb, 125.
 Newlands, 75.
 Newton, 120, 525.
 Neyreneuf, 157.
 Nichols [v. Rubens].
 Nichols et Illull, 123.
 Nichols et Meritt, 177, 204, 209, 211, 212.
 Nicloux, 561, 675.
 Nicolas, 642.
 Nicolle (M.), 481, 634.
 Niebel [v. E. Fischer].
 Niece de Saint-Victor, 154, 318.
 Nievenglowski, 38.
 Nobbe, 602, 614.
 Nobécourt et Merklen, 642.
 Nobécourt et Sevin, 641.
 Noda, 311, 368.
 Noegeli, 299, 432, 449, 486, 612.
 Nogier, 329, 333, 344, 345, 346.
 Nogier [v. Bordier].
 Nogier [v. Courmont].
 Nogier et Gautier, 339-341.
 Nogier et Thévenot, 343.
 Norden [v. Rouppe].
 Northdurft, 170.
 Nuesch, 225.
 Nussbaum, 642.
 Nuttall [v. Geiger].
 Nutting, 124.

O

Oehler [v. Bach].
 Ogneff, 268.
 Oguro, 591.
 Ohlsen [v. Euler].
 Oker-Blom, 92.
 Okunew, 675.
 Olie et Kruyt, 179.
 Oltmanns, 602.
 Opie, 645.
 Opie et Banker, 593.
 Oppenheimer, 695.
 Oppenheimer et Aron, 593.
 Orgler, 94.
 Ormerod [v. Armstrong].
 Osborne, 428, 580.
 Osswald (K.), 564.
 Ostwald, 4, 84, 87, 89, 192, 287, 289, 290,
 291, 292, 299, 348, 413, 433, 436, 552.
 O'Sullivan, 636.
 O'Sullivan et Thompson, 510, 516, 558,
 559, 621, 625.
 Oven [v. Svedberg].
 Owen, 156, 158.
 Oudemans [v. Landolt].

P

Paal et Amberger, 457.
 Paal et Gerum, 294.

Paal et Voss, 457.
 Pachon [v. Gachet].
 Pagès [v. Arthus].
 Pagliani, 368.
 Painlevé, 538.
 Paladino, 285.
 Palissy (Bernard), 600.
 Pantanelli, 669.
 Paratschuk [v. Pavlow].
 Parmentier, 288.
 Pascheles, 450.
 Paschen, 22, 50, 94, 95.
 Pasteur, 2, 289, 299, 606.
 Paterno, 438.
 Patouillard, 234.
 Patterson, 410.
 Pauer, 329.
 Paul et Kronig, 91.
 Pauli, 205, 213, 608.
 Pautrier [v. Leredde].
 Pavlow, 583, 653.
 Pavlow et Bruno, 581.
 Pavlow et Paratschuk, 585, 605.
 Payen, 516.
 Payen et Persoz, 426.
 Peace, 94.
 Péan de Saint-Gilles [v. Berthelot].
 Peckelharing, 577, 578, 585.
 Pélabon, 298.
 Pélignot, 374.
 Pellat, 108, 154.
 Pelletier et Caventou, 360.
 Peltier, 255.
 Penau, 635.
 Pernossi [v. Fermi].
 Perrin (Jean), 4, 11, 13, 14, 20, 28, 42, 64,
 103, 109, 131, 179, 180, 436, 440, 444, 460,
 463, 464, 465, 466, 467, 468, 470, 471, 472,
 474, 476, 486, 487, 488, 489, 491, 493, 496,
 497, 498, 501, 534, 535, 655, 661.
 Perrin (Jean) et Dabrowsky, 498.
 Perrot, 308.
 Persoz [v. Payen].
 Petit, 563, 584.
 Pfeffer, 366, 375.
 Pfaunder, 360.
 Pfeiderer, 563, 584.
 Pfücker, 368.
 Pflüger, 225, 228, 234, 642.
 Pfund, 178.
 Philoche (M^{me}), 4, 433, 514, 517, 518, 519,
 521, 666.
 Phisalix, 594.
 Pibram [v. Pick].
 Pick et Pibram, 593.
 Pickering, 51, 86.
 Pietet, 215.
 Pictou et Linder, 438, 461, 476.
 Pighini, 285.
 Piltshikoff, 154.
 Pinkussohn [v. Abderhalden].
 Pissarejwski, 538, 548.
 Pludemann [v. Wöhler].

Plücker, 9, 11.
 Plogmeyer, 177.
 Playfair, 292.
 Plateau, 533.
 Planck, 108, 123, 661.
 Pochettino, 178, 179.
 Pockels, 444.
 Podwysotsky, 647.
 Poestch, 376.
 Pohl, 170, 173, 310, 311.
 Pohl [v. Frank].
 Pohl [v. Walter].
 Pohl et Pringsheim, 146, 168, 169, 173, 389.
 Poincaré (Lucien), 536.
 Poincaré (Henri), 57, 112, 113, 142, 143.
 Poiseuille, 463, 525, 526, 527, 528, 529.
 Poisson, 537.
 Polstroff [v. Wiegmann].
 Pond [v. Meyer].
 Pons, 584.
 Pope [v. Barlow].
 Pope [v. van de Velde].
 Porret, 463.
 Portier, 276, 614.
 Porter [v. Fantham].
 Potter, 282.
 Pottevin, 579, 652, 674, 692.
 Pottevin et M^{lle} Napias, 636.
 Pougnet, 339.
 Pouillet, 157.
 Poulain, 645.
 Poynting, 123.
 Pozerski, 591, 622, 626, 628.
 Precht, 13.
 Precht [v. Runge].
 Pré-Duming (du), 445.
 Precece, 155.
 Preston, 52, 129, 130.
 Pribram et Handl, 529, 530.
 Price, 621.
 Priest [v. Shewstone].
 Priestley, 155, 363.
 Priestley [v. Usher].
 Princep (Macaire), 360.
 Pringsheim, 324.
 Pringsheim, 360, 362, 366, 379, 380.
 Pringsheim [v. Pohl].
 Proust et Vauquelin, 360.
 Prout, 56, 60.
 Przi Bram, 107, 108, 109.
 Puccianti et Vigezzi, 486, 489.
 Pugliese, 589, 624.
 Pugliese et Coggi, 591.
 Puluz, 10.

Q

Quatrefages (de), 235, 237.
 Quincke, 457, 460, 462, 464, 492.
 Quinton, 607, 608, 609, 611.
 Quoy et Gaimard, 237.

R

Rachford, 581.
 Radzikowky, 263.
 Radziszewski, 234, 245.
 Rafo, 436.
 Ramond, 645.
 Ramsauer [v. Lénard].
 Ramsay, 39, 41, 42, 70, 71, 90, 122, 295, 300, 312, 369, 396, 397.
 Ramsay [v. Gray].
 Ramsay et Cameron, 397, 398.
 Ramsay et Dewar, 45.
 Ramsay et Soddy, 32.
 Ramsay et Spencer, 163, 172.
 Ramsbottom [v. Chadwick].
 Ranc [v. V. Henri].
 Ranke, 281.
 Ranvier, 268, 269, 270, 276, 642, 643.
 Raoult, 81, 82, 83, 403.
 Rapp [v. Buchner].
 Rasch, 309.
 Raschig, 292.
 Raspail, 622.
 Ratnovsky [v. Guye].
 Raulin, 602, 603, 604, 606, 611, 612, 615.
 Rauvenhoff [v. Gerland].
 Raybaud (Laurent), 345.
 Rayleigh (lord), 45, 311, 538.
 Réaumur, 425.
 Reboul, 152, 158, 165, 251, 302.
 Reboul et de Bollemont, 158, 392, 393.
 De Recklinghausen [v. V. Henri].
 Recoura, 447.
 Redi, 266.
 Reformatsky, 478.
 Reformatsky et Lévy, 538, 548.
 Regener, 32, 105, 108, 209.
 Regener [v. Warburg].
 Regnard, 366, 380.
 Regnaud, 485.
 Regnault, 400.
 Reichel et Spiro, 589.
 Reichenow, 635.
 Reid, 281.
 Reinelt, 225, 228.
 Reinke, 362, 364, 366, 367, 373, 380.
 Rellstab, 530.
 Remak, 270.
 Rettger, 627, 633.
 Reuss, 463.
 Rey [v. Sandford].
 Reyehler, 459.
 Reyher, 531.
 Rey-Pailhade, 677.
 Rhumbler, 637.
 Rhumfort, 319.
 Richard, 238.
 Richards, 58, 59, 62.
 Richards, 92.
 Richardson, 155, 158, 159, 251, 302, 401, 406, 409.

- Richarz [v. Helmholtz].
 Riche, 613.
 Richemond (duc de), 613.
 Richet (Ch.), 193.
 Richtmyer, 168, 169.
 Riecke, 250.
 Righi, 127, 133, 144, 145, 162, 163, 167,
 179, 182.
 Rigollot, 354.
 Ringe (O.) [v. Fischer].
 Ringer, 397.
 Riolaz, 564.
 Risse, 615.
 Ritsert, 299, 300.
 Ritter, 318.
 Ritter et Wollaston, 325.
 Ritz (Walter), 51, 55.
 Rive (de la), 123, 296.
 Rive (de la) [v. Sarazin].
 Robert, 276.
 Robert (M^{me}), 604.
 Robertson, 459.
 Robertson (Brailsford), 623.
 Robin (Albert), 407.
 Robin (Ch.), 267, 268, 486, 487.
 Robin (Ch.) et Legros, 237.
 Robinson, 169.
 Rochaix [v. Courmont].
 Rocques, 400.
 Röden, 590.
 Rodger [v. Thorpe].
 Roeber, 280.
 Rogolsky, 360.
 Roger, 428, 582.
 Roger et Garnier, 587.
 Rohde, 177.
 Röhmann, 277.
 Rolants [v. Bodin].
 Roloff, 319, 353.
 Romano, 285.
 Rona [v. Abderhalden].
 Rondoni, 594.
 Röntgen, 11, 131, 181, 530.
 Roscoe [v. Bunsen].
 Rosenband [v. Bertrand].
 Rosenberg (v. Gigon).
 Rosenblatt (M^{me}) [v. Bertrand].
 Rosenfeld, 676.
 Rosenkrantz, 529.
 Rosenthal, 280, 281.
 Rosenthal (J.), 300, 315, 316.
 Rosenthaler, 672, 673.
 Rossbach, 641.
 Rossbach et Chittenden, 564.
 Roth, 92.
 Rothland, 457.
 Roux et Yersin, 2.
 Roux (E.), 342, 343.
 Roux [v. Maquenne].
 Roux (J.), 107, 109.
 Rouppe et Norden, 294.
 Rowland, 113, 129, 147.
 Rowland [v. Hedlin].
 Royds [v. Rutherford].
 Ribaut [v. Abelous].
 Rubens [v. Du Bois].
 Rubens [v. Hagen].
 Rubens et Hollnagel, 145.
 Rubens et Erich Ladenburg, 166.
 Rubens et Nichols, 145.
 Rue (de la) et Müller, 94.
 Ruer [v. Levin].
 Rumpf, 193.
 Runge [v. Kayser].
 Runge et Precht, 33.
 Russel, 154.
 Russel [v. Babcock].
 Russell, 94.
 Russell, 226.
 Russell et Lapraik, 362.
 Russ [v. Colwell].
 Rutherford, 23, 24, 30, 31, 32, 33, 39, 40,
 43, 98, 99, 100, 110, 174, 179, 180, 220.
 Rutherford et Allan, 45, 95, 110.
 Rutherford et Geiger, 31, 32, 104, 105, 106,
 108, 110.
 Rutherford et Royde, 32, 398.
 Rutherford et Soddy, 32, 39.
 Rydberg, 50, 51.

S

- Sabanejew, 438.
 Sabanejew et Alexandrow, 438.
 Sabatier, 402, 403, 408.
 Sabatier et Sanderens, 297, 369.
 Sachs, 362, 367, 591, 602, 612, 615, 629.
 Sachs [v. Warburg].
 Sadler, 133, 181.
 Sadler [v. Barkla].
 Sagnac, 133, 180, 181.
 Sagnac [v. Pierre Curie].
 Sainte-Claire-Deville, 298, 368, 392, 401,
 538.
 Salazar [v. Bierry].
 Sale, 178.
 Salimbeni, 634.
 Salkowski, 625, 646, 675.
 Salm Horstmar, 601, 610, 612.
 Sam Saeland [v. Lénard].
 Sanctis (de), 285.
 Sanderens, 402, 403, 408.
 Sanderens [v. Sabatier].
 Sanderson (Burdon), 282.
 Sandford et Rey, 58.
 Sanjalow, 585, 675.
 Santesson, 588.
 Sarazin et de la Rive, 142, 143.
 Sarthrou, 574.
 Saunders, 126.
 Saussure (de), 288, 294, 368, 600, 602.
 Sauton [v. Javillier].
 Savart, 137.
 Savi, 268.
 Sawitsch, 585.

- Scal [v. Urbain].
 Scarpa, 492, 536.
 Schæffer, 433.
 Schæffer [v. Bierry].
 Schæffer [v. A. Mayer].
 Schæffer [v. Terroine].
 Schäffer, 182.
 Schanz, 137.
 Schaum, 319.
 Scheele, 325, 363.
 Scheffer, 319.
 Scheitz [v. Huppert].
 Schemk, 360.
 Schenk, 218.
 Schiff, 193, 649.
 Schimper, 373.
 Schimper, 373.
 Schincaglia, 329.
 Schlésinger, 589.
 Schlichter, 285.
 Schlösing, 385.
 Schmauss, 445.
 Schmiedeberg, 646.
 Schmidt, 23, 24, 38, 152, 154, 165, 206.
 Schmidt (A.), 584, 625.
 Schmidt (E.-W.), 625, 628.
 Schmidt (G.-C.), 458.
 Schmidt [v. Wiedemann].
 Schmidt et Kurz, 45.
 Schmoluchowski, 486, 495.
 Schnappaut et Masse, 591.
 Schnitzler [v. V. Henri].
 Schön [v. Fernbach].
 Schöendorf et Victorow, 589.
 Schönbein, 274, 294, 295, 297, 308, 375.
 Schönherr, 309.
 Scholl, 178.
 Scholtz [v. Klieneberger].
 Schonlie et Nernst, 660.
 Schoorl, 678.
 Schott, 329.
 Schrätter, 314, 318.
 Schryver, 372, 373.
 Schuhknecht, 213.
 Schultze, 270.
 Schumann, 133, 141, 175, 330, 644.
 Schumann [v. Cornu].
 Schutz, 584.
 Schutz [v. Furth].
 Schutze, 483, 590.
 Schutze [v. Bergell].
 Schultze [v. Ebstein].
 Schutzenberger, 646.
 Schwarz, 593.
 Schwarzschild, 123.
 Schwedoff, 537.
 Schweidler (von), 170, 173.
 Schweidler, 529.
 Schwening, 563.
 Searle, 112.
 Seddig, 489.
 Sée (Pierre), 407, 677.
 Seebeck, 255.
 Seeliger, 150.
 Seitz, 15, 24, 181.
 Sellier, 578, 585, 590, 592.
 Sennebiez, 318, 325, 360, 367, 600.
 Senter, 520, 566, 588, 621, 624.
 Sera, 565.
 Setchenoff, 28.
 Sevin [v. Nobécourt].
 S'Gravesende, 525.
 Shenstone et Evans, 311.
 Shenstone et Priest, 311.
 Shields, 555.
 Sieveking [v. Engler].
 Siedentopf, 492.
 Siedentopf et Zsigmondy, 442.
 Silvester [v. Dahlgren].
 Simon, 14, 15, 16.
 Sjöquist, 563.
 Slater, 24.
 Slis, 562.
 Slovtsof, 591.
 Slotte, 529, 531.
 Smith (Willoughby), 178.
 Smith [v. Chittenden].
 Soddy [v. Rutherford-Ramsay].
 Sohnke, 295.
 Söldner [v. Soxhlet].
 Solger, 285.
 Sollas, 67.
 Solvay, 291, 292, 298, 433.
 Sommerfeld, 133.
 Sorby, 362.
 Sørensen, 558.
 Soret, 329, 332.
 Sorissen, 295.
 Sotsmann, 374.
 South (sir James), 525.
 Soxhlet, 427.
 Soxhlet et Söldner, 578.
 Speck, 193.
 Spence, 251, 253.
 Spencer [v. Ramsay].
 Spitzer, 574.
 Spiro, 522.
 Spiro [v. Fuld].
 Spiro [v. Reichel].
 Spohr, 295, 621.
 Spolverini, 641.
 Sprengel, 600.
 Spring, 409, 442, 444, 457, 486.
 Sprung, 529, 531, 532, 535.
 Squire, 316.
 Stade, 520.
 Stark, 70, 71, 90, 157, 204, 209.
 Stark et Giesel, 210.
 Stark et Stenburg, 206.
 Starke, 10, 15, 16, 22, 24.
 Starke, 535.
 Starckenstein, 580.
 Starling [v. Bayliss].
 Stas, 56, 58.
 Stassano [v. Dastre].
 Stassano et Lematte, 344.

- Steche [v. Waentig].
 Stéfan, 529.
 Steinbeck [v. Abderhalden].
 Steiner, 276.
 Steiner [v. Kühne].
 Stenburg [v. Stark].
 Stenger, 362.
 Stenger [v. Miethel].
 Stenitzer, 591.
 Stephenson (Andrew), 217.
 Stern, 606.
 Stern [v. Batelli].
 Stern et Eppenstein, 645.
 Steubing, 198, 209.
 Stévenin, 591.
 Stewart, 92, 158, 331.
 Stieglitz, 295.
 Stobbe, 319.
 Stobbe [v. Markwald].
 Stockhausen, 347.
 Stodel, 407.
 Stodel [v. V. Henri].
 Stoecklin, 574.
 Stiel, 529.
 Stohmann, 602.
 Stokes, 99, 107, 203, 204, 206, 328, 329,
 332, 362, 381, 441, 454, 497, 498, 526.
 Stokes (sir Georges), 131.
 Stoklasa, 615.
 Stoletow, 162, 163, 167, 171.
 Stoney, 108.
 Strada [v. Alfitano].
 Strasser, 28, 30.
 Strhuss, 39.
 Strebel, 327, 343.
 Strednicka, 285.
 Strindberg (Nil), 142.
 Strong, 46.
 Strutt, 16, 20, 30, 39, 45, 46, 94, 179, 180.
 Strutt [v. Fowler].
 Stuhlmann, 169.
 Stutzer, 374.
 Stutzer [v. Just].
 Suchsland, 225.
 Suida, 470.
 Sutherland, 117.
 Svedeberg, 173, 440, 491, 492.
 Svedberg et Oven, 436.
 Svivessy, 182.
 Sweigger, 288.
 Swellengrebel, 635.
 Swinton, 18.
 Symmer, 7.
 Szyszkowski, 295.
- T
- Tafel, 678.
 Tait, 129, 188.
 Talarico, 341.
 Tammann, 439, 509, 510, 516, 519, 621,
 624, 671, 672, 684.
 Tanret, 667.
 Tarchanoff, 280.
 Tassily et Cambier, 326, 343.
 Tauge [v. Bugarsky].
 Taylor, 621, 674, 676.
 Téodorresco, 367.
 Terroine, 519, 673, 695.
 Terroine [v. Bierry].
 Terroine et Mlle Kalaboukoff, 581, 593.
 Terroine et Schæffer, 684.
 Terroine et Jeanne Weil, 560.
 Terry [v. Neilson].
 Thénard (A.), 288, 310, 311, 319, 368, 404.
 Thénard (P. et A.), 368.
 Thévenot, [v. Nogier].
 Thiele, 333, 334.
 Thies et Wichem, 580.
 Thole [v. Dunstan].
 Thomas, 433.
 Thomsen, 532.
 Thomson, (J.-J.) 5, 8, 10, 11, 13, 14, 15,
 24, 27, 28, 29, 30, 31, 36, 46, 53, 57, 68,
 71, 72, 73, 94, 98, 99, 101, 106, 107, 108,
 110, 112, 123, 131, 132, 149, 150, 152,
 156, 158, 164, 174, 175, 179, 180, 181,
 206, 250, 252, 352, 392, 440, 444.
 Thompson [v. O' Sullivan].
 Thomson et Threlfall, 310.
 Thorpe et Rodger, 527, 529, 531.
 Threlfall [v. Thomson].
 Tian, 322, 334, 341, 353, 397.
 Tieghem (van), 640.
 Tilanus, 228.
 Timiriadzeff, 361, 362, 365, 366, 370.
 Toletow [v. Bredig].
 Tollens [372].
 Tollkausen, 234.
 Tommasina, 46.
 Torrey, 223, 227, 228.
 Tour (du), 155.
 Townsend, 99, 108, 148, 149, 150, 152, 173,
 393.
 Townsend et Kirby, 149.
 Traube, 62, 86, 290, 293, 297, 400, 401, 529.
 Traube (Isidor), 74.
 Trautz, 219, 319, 391.
 Trey, 295.
 Tribe [v. Gladstone].
 Trillat, 409, 574.
 Troisier [v. Achalmel].
 Troost, 38.
 Troost [v. Bouchard].
 Troost et Hautefeuille, 393.
 Trowbridge [v. Duan].
 True [v. Kahlenberg].
 Tscharna Fabrikant Gokum, 535.
 Tschirch, 360, 361.
 Tschugaeff, 219.
 Tuband, 678.
 Tufts, 157.
 Tulasne, 234, 235.
 Turbaba, 663.
 Tyndal, 444.

U

Uffelmann, 343.
 Ugglass (af) [v. Euler].
 Ulmann, 170, 171.
 Umlauf, 444.
 Umney, 564.
 Unwin [v. Varley].
 Upson, 295.
 Urbain, 200, 201, 203, 206.
 Urbain et Perrin, 109.
 Urbain et Scal, 201.
 Urbain, Scal et Feige, 345.
 Usher et Priestley, 372, 382.

V

Vaillard et Vincent, 2.
 Vallet, 343, 344.
 Van't Hoff, 70, 81, 82, 291, 300, 488, 620,
 621, 659, 661, 663.
 Varley, 11.
 Varley et Unwin, 167.
 Varry, 622.
 Vaubel, 459.
 Vauquelin [v. Proust].
 Veazey [v. Jones].
 Veillon [v. Bertrand].
 Velde (van de) [v. de Waele].
 Velde (van de) et Pope, 588.
 Verdeil, 360.
 Verneuil, 200.
 Vernon, 585, 593, 621.
 Vialleton, 642.
 Victorow [v. Schændorf].
 Vigezzi [v. Puccianti].
 Villard, 11, 13, 16, 19, 131, 314, 322, 352.
 Ville (G.), 603.
 Villers, 573.
 Vincent, 174.
 Vineent [v. Vaillard].
 Vines, 563.
 Vintilesco, 690.
 Viola, 92.
 Visser, 509, 581, 669, 672.
 Visser (de), 200.
 Vogel, 294, 318, 319, 323, 370.
 Voigt, 445.
 Voigtländer, 478.
 Voker, 287.
 Volhard, 562.
 Volkoff, 364.
 Volta, 156, 258, 308.
 Voss [v. Paal].
 Vulquin, 561.
 Vulquin [v. Lisbonne].
 Vulquin et Martini, 561.

W

Waage [v. Guldberg].
 Waals (van der), 529.

Waele et Van de Velde, 500.
 Waentig, 200.
 Waentig et Steche, 521.
 Wager, 634.
 Wagner, 551.
 Wagoner, 201, 211, 212.
 Walden, 89.
 Walker, 535.
 Walker [v. Apleyard].
 Walkloff, 307.
 Waller, 262, 282, 382.
 Walsh, 266.
 Walter et Pohl, 131.
 Warburg, 45, 95, 310, 311, 312, 31 3,350,
 368, 529.
 Warburg et von Babo, 529, 530.
 Warbug et Leithauser, 311.
 Warburg et Regener, 335.
 Warburg et Sachs, 530.
 Warcollier [v. Maurain].
 Wartenberg [v. Hoyer].
 Wartemberg [v. Nernst].
 Wartmann, 281.
 Wassilieff, 653.
 Watson, 155.
 Watteville (De) [v. de Grammont].
 Wayland Dox, 652.
 Weber, 470.
 Weber et Kohlrausch, 123.
 Wedekind, 219.
 Wedgwood, 318.
 Weeg et Hirsch, 564.
 Wegscheider, 292.
 Wehler [v. Bumstead].
 Wehmer, 373.
 Wehnelt, 155, 156, 408.
 Weichert, 15, 16.
 Weigelt, 610.
 Weigert, 319, 321, 323, 354, 355.
 Weigert [v. Luther].
 Weil (Jeanne) [v. Terroine].
 Weinland, 592, 593, 675.
 Weis (P.), 51.
 Weis et Lintner, 563.
 Weiss, 408.
 Weiss, 185, 191.
 Weiss, 560.
 Weisz (Richard), 584.
 Wellisch, 29.
 Welsch, 592.
 Wendt, 652.
 Werner, 46, 66, 67.
 Werner, 211, 212.
 Westphal [v. Franck].
 Wetterer, 346.
 Weyl, 277.
 Whiddington, 18.
 Wichem [v. Thies].
 Widersheim, 285.
 Widmark, 346.
 Wiedemann, 10, 196, 197, 463, 536.
 Wiedeman et Ebert, 10, 13.
 Wiedemann-Frantz, 251.

- Wiedemann et Schmidt, 11, 313.
 Wiegmann et Polstorff, 601, 610.
 Wien, 28, 29, 39, 53, 62, 130.
 Wiener, 485, 486, 493.
 Wiener (O.), 349.
 Wiens et Müller, 645.
 Wiesner, 352, 367.
 Wijs, 533.
 Wilcock (Miss) [v. Hardy].
 Wilde (H.), 78.
 Wildermann, 319.
 Wilhelmly, 420, 509, 518, 521.
 Williamson, 266, 296, 392, 415.
 Willows [v. Garret].
 Wilsmore, 699.
 Wilson, 24, 35, 45, 93, 98, 99, 100, 101, 106,
 108, 153, 154, 157, 158, 159, 163, 174,
 178, 410.
 Winchester [v. Millikan].
 Winkelmann, 295.
 Winogradski, 610.
 Wochler, 376.
 Wohlberg, 584, 587.
 Wolh et Glimm, 695.
 Wöhler, 297.
 Wöhler, Foss et Pludemann, 297.
 Wohlgemuth, 580, 585.
 Woithe [v. Marx].
 Wolff, 447, 542, 574, 575, 582.
 Wolff, 615.
 Wolf [v. Hofmann].
 Wolff et Fernbach, 673.
 Wolff [v. Kreuzhage].
 Wolheim, 360, 362.
 Wollaston [v. Ritter].
 Wood, 52, 145, 146, 199, 204, 209.
 Wood (R. W.), 147.
 Wood [v. Campbell].
 Woodward, 602.
 Wortmann, 651.
 Wright, 168, 173.
 Wright [v. Millikan].
 Wroblewski, 428, 584, 587, 669, 694.
 Wulf, 166, 167, 410.
 Warmser [v. Bielicki].
 Wurmser [v. V. Henri].
 Wurtz, 427, 564.
 Wyatt [v. Brunton].
- Y
- Yersin [v. Roux].
 Yoshida, 615.
 Yoshimoto, 563.
 Young, 120.
 Young [v. Harden].
 Young et Forbes, 125.
- Z
- Zabolotny, 644.
 Zacharias, 470.
 Zanger, 535.
 Zarembo, 537.
 Zarkewski, 537.
 Zeeman, 36, 50, 51, 128, 129, 130.
 Zehnder, 143.
 Zeleny, 100, 167, 197.
 Zimmermann, 612.
 Zintner, 622.
 Zoltan, 178.
 Zsigmondy, 437, 486, 488, 489, 492.
 Zsigmondy [v. Siedentoff].
 Zulkowski, 427.
 Zunz, 649.

