



HAL
open science

Role de la lumière ultra-violette dans les réactions chimiques

Daniel Berthelot

► **To cite this version:**

Daniel Berthelot. Role de la lumière ultra-violette dans les réactions chimiques. J. Phys. Theor. Appl., 1917, 7 (1), pp.10-36. 10.1051/jphystap:01917007001001 . jpa-00241984

HAL Id: jpa-00241984

<https://hal.science/jpa-00241984>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

des forces mg et R , sur la normale MN , est $\frac{mV^2}{\rho}$. Nous avons, en appelant comme plus haut, θ l'angle de la tangente V avec Ox , α l'angle du vecteur opposé à R avec V :

$$mg \cos \theta - R \sin \alpha = \frac{mV^2}{\rho}$$

$$\cos \theta - \varphi(V) \sin \alpha = \frac{V^2}{g\rho}.$$

S'il y a inflexion $\rho = \infty$, et :

$$\cos \theta - \varphi(V) \sin \alpha = 0.$$

Quand θ est aigu, comme dans la *fig. 5* du mémoire de M. Carrière, ceci ne peut arriver que pour $\alpha > 0$. Dans le cas où R est proportionnel à V , $R = mg \frac{V}{\lambda}$, on a :

$$\cos \theta - \frac{V}{\lambda} \sin \alpha = 0,$$

ou en multipliant par V et remarquant que $V \cos \theta = \frac{dx}{dt}$,

$$\lambda \frac{dx}{dt} - \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right] \sin \alpha = 0,$$

équation qui, d'après les valeurs ci-dessus de $\frac{dx}{dt}$ et $\frac{dy}{dt}$, donne les valeurs de t correspondant aux inflexions.

ROLE DE LA LUMIÈRE ULTRA-VIOLETTE DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES ⁽¹⁾ ;

Par M. DANIEL BERTHELOT.

La chaleur, l'électricité, la lumière sont sans doute les trois agents physiques qui jouent le plus grand rôle dans le monde inanimé comme dans le monde vivant. Le rôle de la chaleur a été le premier approfondi scientifiquement, et utilisé industriellement. L'étude de

⁽¹⁾ Communication faite à la Société française de Physique : séance du 1^{er} mars 1912.

l'électricité est plus récente, et ses grands progrès datent du XIX^e siècle.

Maintenant, c'est le tour de la lumière. Le XVIII^e siècle avait vu naître les machines à feu ; le XIX^e siècle, les machines électriques ; le XX^e siècle est en train de voir naître les machines à lumière.

La lumière ordinaire ou lumière visible n'exerce dans la plupart des réactions physico-chimiques qu'une action lente et difficile à mesurer ; bien que l'une d'entre elles, la réduction des sels métalliques en présence de matières organiques, ait donné lieu à une application grandiose, la photographie. Mais depuis longtemps physiologistes et chimistes ont remarqué que les effets chimiques de la lumière, presque nuls avec les rayons rouges, qui représentent des vibrations lentes de l'éther, sont plus accentués avec les rayons bleus et violets qui représentent des vibrations plus rapides. La progression continue quand on s'adresse à des vibrations encore plus rapides, les vibrations ultra-violettes qui, bien qu'invisibles pour nous, constituent la forme la plus active de la lumière.

L'emploi de la lampe à vapeur de mercure à enveloppe de quartz a mis depuis quelques années entre les mains des physiciens un instrument des plus commodes pour la production de ces radiations.

La raison profonde de l'importance prépondérante prise par les rayons ultra-violettes dans ce domaine, c'est que, bien qu'invisibles à nos yeux ils n'en représentent pas moins, pour les physiciens, la qualité énergétique la plus élevée de la lumière.

C'est qu'en effet, comme j'ai indiqué, *la fréquence vibratoire joue, pour l'énergie rayonnante, le rôle de potentiel (ou facteur d'intensité), que la température joue pour l'énergie calorifique.*

Or, il résulte du principe de Carnot, que le rendement mécanique ou valeur utilisable de l'énergie, ne dépend pas seulement de sa quantité, mais de sa qualité. Une calorie à 1.000° représente exactement la même quantité d'énergie qu'une calorie à 100°, mais sa valeur utilisable est tout autre. C'est pour cela que la *chimie des hautes températures, la chimie du four électrique*, a donné des résultats nouveaux et insoupçonnés. L'emploi des radiations ultra-violettes m'a permis, dans une série systématique d'expériences poursuivies en collaboration avec M. Gaudechon, d'inaugurer une *photochimie des hautes fréquences vibratoires qui présente un parallélisme frappant avec la chimie des hautes températures, et dans laquelle la lampe en quartz à vapeur de mercure joue le rôle du four électrique.*

L'excellent rendement des hautes températures annoncé par le principe de Carnot se traduit en chimie par la production des systèmes endothermiques ou explosifs, qui représentent des réservoirs d'énergie. C'est ce que montre le tableau suivant sur l'état comparé de divers systèmes chimiques à basse et haute températures.

TEMPÉRATURE ORDINAIRE	HAUTE TEMPÉRATURE
Eau liquide (H^2O) : corps inerte.	Gaz tonnant ($H^2 + O$), le plus puissant explosif connu sous un poids donné.
Anhydride carbonique gazeux (CO^2) : gaz inerte.	Mélange tonnant carbonique ($CO + O$).
Gaz chlorhydrique (HCl) : gaz non explosif.	Mélange tonnant chlorhydrique ($H + Cl$).
Oxygène : gaz non explosif.	Ozone : corps explosif.

Or, ces réactions de haute température s'obtiennent dès la température ordinaire, quand on irradie les corps au moyen des rayons ultraviolets : ils décomposent l'eau en gaz tonnant, l'anhydride carbonique en mélange tonnant carbonique, polymérisent l'oxygène en ozone, etc. En un mot, ils relèvent le *potentiel énergétique des systèmes chimiques*.

Distinction de deux types de réactions photochimiques. — La photochimie théorique est dominée par une distinction capitale, établie en 1865 par Marcelin Berthelot et sur laquelle il est souvent revenu, entre deux catégories de réactions produites par la lumière.

1° Transformations spontanées, exothermiques, irréversibles, accompagnées d'un abaissement de l'énergie potentielle des systèmes. La lumière fournit seulement le *travail préliminaire* nécessaire pour rompre certains liens qui empêchent les réactions de s'effectuer suivant la pente naturelle des affinités.

On peut dire encore que la lumière a un *rôle catalytique*, qu'elle atténue les résistances chimiques passives, analogues aux frottements.

2° Transformations provoquées, endothermiques, accompagnées d'une élévation de l'énergie potentielle des systèmes. Cet accroissement d'énergie est emprunté entièrement à l'énergie lumineuse incidente.

On a affaire ici à des réactions d'équilibre, réversibles, analogues

à celles découvertes par Sainte-Claire Deville pour les composés minéraux dans la dissociation à haute température.

Les réactions accomplies par la lumière visible appartiennent presque toutes au premier type. L'emploi de sources riches en rayons ultra-violet permet de réaliser les expériences du second type, et notamment les réactions classiques de dissociation du tube chaud et froid sur les composés minéraux les plus simples : gaz carbonique et vapeur d'eau.

Pour dissocier un composé par voie photochimique, la condition nécessaire est la fréquence vibratoire, de même que pour le dissocier par voie électrolytique, la condition nécessaire est la différence de potentiel.

Ce point de vue permet de comprendre très simplement certains faits expérimentaux qui ont paru parfois énigmatiques. « Dans les conceptions théoriques ordinaires, écrivait M. Einstein (Rapports de la réunion de Bruxelles, 1912, p. 430), on devrait penser qu'une certaine densité minima de l'énergie électromagnétique est nécessaire pour provoquer la rupture d'une molécule par voie photochimique, et que l'ébranlement électromagnétique produit par un rayonnement de faible densité devrait être insuffisant pour provoquer cette dissociation. »

Les conceptions auxquelles M. Einstein fait allusion sont celles de M. Wien qui a proposé de caractériser chaque radiation monochromatique par une température fictive, dite *température de radiation* (température du corps noir dans le spectre duquel cette radiation correspondrait à la même puissance rayonnée). Si une certaine radiation rouge correspond, par exemple, à une température de 800°, des radiations rouges plus intenses correspondraient à des températures de 1.200°, de 1.500°, etc. L'intensité de la radiation jouerait le rôle de facteur d'intensité (potentiel) de l'énergie radiante. S'il en était ainsi, une radiation rouge peu intense serait incapable de dissocier l'eau ou l'acide carbonique, mais une radiation rouge plus intense en serait capable. L'expérience prouve qu'il n'en est rien ; mais elle indique, comme je l'ai montré par de nombreux exemples, qu'on peut produire les effets chimiques des hautes températures à condition d'employer des vibrations suffisamment rapides.

Le raisonnement indiqué par M. Einstein est analogue à celui qu'on ferait en supposant que pour rompre une molécule par voie électrochimique, il faille une certaine densité d'énergie électrique.

Les choses ne se passent pas ainsi. Pour rompre un composé dans l'électrolyse, peu importe l'ampérage ou la densité de courant, seul le voltage joue un rôle. De même, pour rompre un composé dans la photolyse, seule la fréquence importe. C'est ce que j'ai indiqué en ces termes (*Revue générale des Sciences*, 30 avril 1911) : « La fréquence du mouvement vibratoire joue le rôle de potentiel dans un système radiant de même que la température dans un système thermique, le potentiel électrique dans un système électrisé. La notion de potentiel photochimique paraît s'appliquer aussi simplement à la décomposition par la lumière ou *photolyse* que la notion de potentiel électrique à la décomposition par l'électricité ou *électrolyse*; avec les rayons ultra-violet, on obtient en quelques heures une multitude de réactions que l'arc électrique ou le soleil si prolongée que soit leur action, ne peuvent pas donner. Chaque décomposition *photolytique* exige un *potentiel photochimique minimum*, de même que chaque décomposition *électrolytique* exige un *potentiel électrochimique minimum*. Les deux cas sont comparables. Pour décomposer l'eau, il faut disposer d'une différence de potentiel d'environ 1^v,5; un élément Daniell, prolongeât-on son action durant des mois, ne donne rien, tandis qu'avec deux éléments la décomposition commence de suite ».

Dans le même ordre d'idées, j'ai remarqué que la décomposition du gaz iodhydrique insensible dans le rouge, est déjà notable dans le bleu; que celle du gaz bromhydrique, insensible à la lumière solaire, ne commence que dans l'ultra-violet moyen ($\lambda < 0^{\mu},3$); et enfin que celle du gaz chlorhydrique exige l'ultra-violet extrême ($\lambda < 0^{\mu},2$). Et j'ai noté que cet ordre de stabilité est le même vis-à-vis de la chaleur : l'acide iodhydrique, en effet, est sensiblement dissocié au-dessous de la température du rouge naissant; l'acide bromhydrique vers 700°; et l'acide chlorhydrique seulement au-dessus de 1.500°. La même gradation se retrouve vis-à-vis de l'électricité : l'électrolyse de l'acide iodhydrique exige 0^v,5; celle de l'acide bromhydrique 1^v,0; celle de l'acide chlorhydrique 1^v,4.

Il résulte de ce qui précède que la *temperature de radiation* est une notion illusoire et sans intérêt pour la photochimie.

J'en dirai autant de la théorie ébauchée par quelques physiciens, selon laquelle les équilibres photochimiques pourraient s'expliquer par le prétendu antagonisme de *radiations productrices* et de *radiations destructrices*. L'expérience montre que les radiations bleues détruisent l'eau oxygénée; la décomposition est plus rapide dans le

violet et l'ultra-violet initial; mais quand on arrive à l'ultra-violet extrême, on constate qu'il se produit au contraire de l'eau oxygénée aux dépens de l'eau ordinaire. De même les vibrations visibles combinent le chlore et l'hydrogène; mais l'ultra-violet extrême dissocie partiellement l'acide chlorhydrique en chlore et hydrogène. De là est née l'idée que les radiations ultra-violettes extrêmes ont souvent un effet chimique de sens opposé à celui des radiations visibles. On en conclut que dans un rayonnement complexe, tel que celui d'un arc électrique, d'une lampe à mercure, doit se produire un équilibre chimique qui dépendrait de la proportion relative des radiations productrices et destructrices dans la source.

Cette idée suppose la méconnaissance de la distinction établie par M. Berthelot entre les deux catégories de réactions chimiques, les réactions de dégradation et les réactions de restauration d'énergie. A la température ordinaire, l'eau oxygénée, le mélange de chlore et d'hydrogène sont des systèmes hors d'équilibre thermodynamique qui tendent à disparaître spontanément et ne subsistent que grâce au frottement chimique (résistances passives). L'élévation de température atténue ces résistances. Ainsi l'eau oxygénée qui se conserve assez bien à la température ordinaire, se décompose déjà à 80°, et encore plus vite à 100°. Par contre, les combustions à haute température, l'étincelle électrique, etc., produisent de l'eau oxygénée. Dira-t-on pour cela que les températures de 80° et 100° sont *destructrices*, et les températures de 2.000° et 3.000° *productrices* d'eau oxygénée? Dira-t-on que dans le tube chaud et froid dont les diverses régions sont à des températures inégales, se produisent des équilibres résultant de la coexistence des températures productrices et destructrices?

L'élévation de fréquence (tout comme l'élévation de température) agit de deux manières distinctes sur les phénomènes chimiques: en premier lieu, elle diminue les résistances passives; en second lieu, elle déplace l'équilibre. De là résultent les apparences de sens contraires signalées plus haut. En éclairant par des radiations de fréquence de plus en plus grande un mélange de chlore et d'hydrogène, on provoque sa combinaison lente dans le rouge, c'est-à-dire, pour la fréquence, 450 trillions, et instantanée dans le violet et l'ultra-violet. C'est que cette combinaison avait tendance à se faire d'elle-même; la lumière n'a fait que supprimer les résistances passives; celles-ci ont à peu près disparu à partir de la fréquence 700 trillions

(bleu-violacé); dès lors on pénètre dans la zone des équilibres chimiques vrais, et on se trouve en présence de réactions du second type (réactions réversibles). Si on élève encore la fréquence, de manière à atteindre l'ultra-violet extrême (fréquence 4.500 trillions), on déplace l'équilibre chimique, et l'acide chlorhydrique se dissocie partiellement en chlore et hydrogène; il semble donc qu'on revienne finalement à l'état d'où on était parti.

Cette analyse montre le défaut du raisonnement qui cherche l'origine d'un équilibre chimique dans l'opposition de radiations productrices et destructrices; cela revient à supposer que l'équilibre peut être produit par l'antagonisme d'une réaction réversible et d'une réaction irréversible, alors qu'il ne peut résulter que de l'antagonisme de deux réactions réversibles.

Division du spectre ultra-violet en trois régions. Coefficient de température et coefficient de fréquence des réactions photochimiques.

— Le spectre ultra-violet ou chimique actuellement connu s'étend environ sur deux octaves. Il commence à la longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},4$ (750 trillions de vibrations par seconde), qui correspond aux dernières radiations violettes visibles, et se termine vers $0^{\mu},1$ (3.000 trillions de vibrations par seconde). Toutefois les rayons de la dernière demi-octave de $\lambda = 0^{\mu},15$ à $\lambda = 0^{\mu},10$ sont à peu près inutilisables pour les recherches chimiques, car ils sont absorbés par presque tous les corps connus, et même par des couches d'air de quelques millimètres.

Aussi ai-je proposé de diviser le spectre ultra-violet utilisable en trois régions, qui se distinguent assez nettement par leurs propriétés.

Première demi-octave $0^{\mu},4$ à $0^{\mu},3$. — *Ultra-violet solaire ou initial.* — Radiations émises par le Soleil, traversant l'atmosphère et arrivant à la surface de la terre. Mêmes actions chimiques et physiologiques que les rayons bleus ou violets; effet tonifiant, mais non nocif sur les êtres vivants, qui sont acclimatés pour ces radiations. La limite du spectre solaire, voisine de $0^{\mu},3$, recule très peu quand on s'élève dans l'atmosphère. L'ultra-violet solaire traverse sans difficulté des épaisseurs de 1 à 2 millimètres de verre ordinaire.

Deuxième demi-octave $0^{\mu},3$ à $0^{\mu},2$. — *Ultra-violet moyen.* — Radiations abiotiques et stérilisantes, traversent l'eau, produisent des réactions chimiques nombreuses, presque toutes irréversibles,

accompagnées d'abaissement du potentiel chimique. Ces rayons ont un rôle catalytique. Ce sont des agents de dégradation de l'énergie, analogues aux ferments.

Troisième demi-octave 0^m,20 à 0^m,15. — *Ultra-violet extrême étudié.* — Rayons abiotiques, comme les précédents, ne traversent pas l'eau, traversent encore le quartz; déterminent des réactions chimiques d'équilibre: dissociation des composés exothermiques comme le gaz carbonique et la vapeur d'eau et formation des composés endothermiques comme l'ozone et l'eau oxygénée. Ces rayons sont des restaurateurs d'énergie chimique.

Les *réactions du premier type* (endothermiques ou catalytiques) sont accélérées par l'élévation de fréquence qui agit comme l'élévation de température pour atténuer les résistances passives. La combinaison classique du chlore et de l'hydrogène, lente dans le rouge, rapide dans le jaune, devient explosive dans le violet. Le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène, $H^2 + O$, a pu être gardé par M. Berthelot pendant trente ans à la lumière diffuse, sans que l'analyse y décelât même un commencement de combinaison. J'ai constaté, par contre, que ce mélange se combine totalement en quelques heures d'exposition aux rayons ultra-violet.

Entre les réactions chimiques ordinaires et les réactions photochimiques existe une différence caractéristique.

La vitesse des réactions chimiques proprement dites augmente en général avec la température suivant une loi exponentielle. Au voisinage de la température ordinaire, on a observé dans des cas variés qu'une élévation de température de 10° rend la constante de vitesse de double à triple. En d'autres termes, le coefficient $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ auquel on donne le nom de *coefficient de température* est compris entre 2 et 3.

Au contraire, M. G. Lemoine a constaté dans ses expériences sur la réduction à la lumière du perchlorure de fer par l'acide oxalique, que le coefficient de température était égal à 1,01, c'est-à-dire très voisin de l'unité. J'ai retrouvé un résultat analogue pour d'autres réactions photochimiques, telles que la décomposition du lévulose.

Ce contraste s'explique assez bien par les considérations cinétiques qui montrent que, sous l'influence de la lumière, les électrons prennent des vitesses très élevées (1.070 kilomètres par seconde sous l'action de la lumière violette 0^m,4; 1.510 kilomètres par seconde sous l'action de la lumière ultra-violette 0^m,2), tandis que, à

la température de 0°, la vitesse des molécules d'hydrogène est seulement de 1.850 mètres par seconde, celles des molécules d'oxygène de 460 mètres par seconde. On s'explique par là que l'élévation de température, qui modifie si fortement la vitesse des réactions chimiques ordinaires, n'ait que peu d'influence sur celle des réactions photochimiques. On conçoit également qu'elle influence davantage celles qui ont lieu dans le rouge ou dans le jaune que celles qui n'ont lieu que dans le violet ou l'ultra-violet.

Par contre la vitesse de ces réactions photochimiques augmente avec la fréquence d'une manière rapide, suivant une loi exponentielle analogue à celle qui régit l'action de la chaleur sur les réactions chimiques. Il y a donc lieu de considérer pour les premières un *coefficient de fréquence* qui joue un rôle analogue à celui que joue le *coefficient de température* pour les secondes. Ainsi se précise l'analogie que j'ai énoncée entre le facteur *fréquence vibratoire* en photochimie et le facteur *température* en chimie thermique.

L'accélération de la vitesse de réaction par élévation de température permet de réaliser en quelques heures ou quelques jours des réactions qui, à la température ordinaire, demanderaient pour se produire des mois ou des années.

Telle est la base des essais de stabilité de certaines matières spontanément altérables, et notamment des explosifs organiques colloïdaux.

Les considérations précédentes montrent qu'on peut, grâce aux rayons ultra-violet, instituer des épreuves analogues de stabilité pour les produits altérables par la lumière (poudres colloïdales, étoffes teintes, caoutchouc, composés pharmaceutiques, etc.).

Les réactions du second type (réactions endothermiques) où la lumière fournit l'énergie nécessaire pour relever le potentiel chimique ne se produisent qu'avec les rayons de courte longueur d'onde : la plupart n'ont lieu que pour $\lambda < 0^{\mu},2$. Nous avons vérifié que des expositions de plusieurs mois et même d'une année à la lumière solaire donnent des résultats entièrement négatifs pour les réactions suivantes : dissociation de la vapeur d'eau en hydrogène et oxygène ; dissociation de l'anhydride carbonique en oxyde de carbone et oxygène ; formation de l'ozone aux dépens de l'oxygène ; formation de l'eau oxygénée aux dépens de l'eau. Or toutes ces réactions se produisent en quelques heures avec des rayons de longueur d'onde inférieure à $0^{\mu},2$.

L'intérêt essentiel des expériences de Sainte-Claire Deville avec le tube chaud et froid a été d'amener les chimistes dans la zone des hautes températures, où les résistances passives ont pratiquement disparu, ce qui a permis d'observer pour les systèmes minéraux fondamentaux (vapeur d'eau, gaz carbonique, gaz chlorhydrique, etc.) des états d'équilibre analogues à ceux constatés par M. Berthelot sur les systèmes organiques dans l'éthérisation.

J'ai fait ressortir à maintes reprises au cours de mes études sur les rayons ultra-violettes qu'ils présentaient un intérêt du même ordre, et que la lampe à vapeur de mercure nous a permis, pour la première fois, d'observer les équilibres photochimiques vrais des composés minéraux les plus simples, que ni l'arc électrique, ni la radiation solaire n'avaient permis d'atteindre.

Actinomètre nouveau pour les rayons ultra-violettes. Altérations lentes des lampes en quartz à vapeur de mercure. — Au cours de ces études s'est fait sentir le besoin d'un nouvel actinomètre, mieux adapté à la mesure de l'activité chimique des rayons ultra-violettes, que les anciens actinomètres ou photomètres qui s'appliquent surtout au spectre visible.

Il convenait de réunir les conditions suivantes : réaction facile à mesurer, peu sensible à la lumière visible et à l'ultra-violet initial, très sensible à l'ultra-violet moyen et extrême, restant semblable à elle-même et ne se compliquant qu'à un faible degré de réactions secondaires quand la longueur d'onde diminue.

La décomposition des *cétoses* avec dégagement de gaz oxyde de carbone remplit toutes ces conditions. La *dioxyacétone* est le plus sensible de ces corps ; mais, en raison de sa rareté, on emploiera plutôt le *lévulose*, qui est facile à obtenir en grandes quantités.

J'ai obtenu ainsi un *photomètre chimique*, qui permet de comparer avec précision l'efficacité des diverses sources ultra-violettes, les altérations lentes ou brusques des lampes à mercure, etc. Ce photomètre a été employé depuis avec succès par M. de Kowalski dans des expériences où il a montré que le transformateur à résonance de MM. Hemsalech et Tissot fournissait une source économique de rayons ultra-violettes pour la stérilisation de l'eau.

Je l'ai employé notamment à suivre le vieillissement progressif des lampes à mercure. Les expériences photochimiques prouvent que leur efficacité diminue peu à peu. J'ai constaté en photogra-

phiant leur spectre que la partie la plus réfrangible disparaît la première : le spectre perd sa queue. Il devient impossible avec ces vieilles lampes de réaliser les synthèses photochimiques, telles que l'union de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, qui exigent les radiations extrêmes.

Ce vieillissement des lampes est dû à un léger voile qui se forme à l'intérieur, et qui, comme l'analyse chimique me l'a montré, est un dépôt de carbone très divisé, provenant probablement des électrodes en acier invar et prenant souvent un aspect miroitant. Certains chimistes ayant annoncé que le carbone cristalliserait sous forme de diamant sous l'influence des rayons ultra-violet, j'ai examiné avec un grand soin, au point de vue chimique et cristallographique, ces dépôts : j'ai trouvé qu'ils étaient formés non pas même de graphite, mais uniquement de carbone amorphe.

A travers ces lampes enfumées, la dernière raie qui passe est la raie $0^{\circ},2378$. C'est exactement le résultat que j'ai observé en photographiant un spectre ultra-violet à travers un gros morceau de quartz enfumé : la bande d'absorption commence donc en cette région.

Les radiations ultra-violettes produisant des effets chimiques qui varient avec la longueur d'onde, il était intéressant d'établir une technique permettant d'éliminer successivement les rayons les plus réfringibles. Une grande cuve en quartz à faces parallèles contenant une couche d'eau distillée de 1 centimètre d'épaisseur supprime l'ultra-violet extrême. En mettant au lieu d'eau distillée des solutions salines de chlorures à divers titres, on supprime successivement les diverses parties de l'ultra-violet moyen. Des écrans de verre ordinaire très mince ($0^{\text{mm}},14$ d'épaisseur), de mica ou de verre spécial, dit *verre violet*, permettent d'obtenir des séparations analogues. Un écran de verre de 2 millimètres d'épaisseur ne laisse passer que l'ultra-violet initial. Celui-ci s'obtient de la manière la plus simple en exposant les réactifs à la lumière solaire.

Les tubes à essais en verre mince ordinaire laissant passer les radiations jusque vers $0^{\circ},3$, ce qui est à peu près la limite du spectre solaire, il en résulte que, contrairement à une assertion plusieurs fois émise, les résultats des anciens photochimistes à la lumière solaire conservent leur valeur et ne sont pas sensiblement modifiés par l'emploi de tubes de quartz.

Emploi de la lumière ultra-violette pour la reproduction du mécanisme de l'assimilation chlorophyllienne. Fabrication artificielle d'aliments aux dépens des gaz de l'air. — Les réactions endothermiques précédentes avaient été effectuées par la chaleur avant de l'être par la lumière. Il y a une autre réaction endothermique d'une importance capitale pour l'économie du globe et l'équilibre des trois règnes de la nature, qui n'a jamais pu être effectuée par la chaleur : c'est celle de la synthèse végétale.

L'application la plus frappante que j'ai faite dans mes expériences avec M. Gaudechon de la haute qualité énergétique des rayons ultra-violetts a consisté à *reproduire au moyen de ces rayons le mécanisme fondamental de restauration de l'énergie chimique qui fonctionne dans le monde : le mécanisme de l'assimilation chlorophyllienne.*

Les mouvements et l'activité des animaux sont entretenus par la combustion des aliments; la machine animale, tout comme une machine à vapeur, brûle son combustible, c'est-à-dire ses hydrates de carbone, son sucre, etc., et transforme son carbone en anhydride carbonique et son hydrogène en vapeur d'eau. L'anhydride carbonique, la vapeur d'eau sont des corps dégradés, des systèmes chimiques à bas potentiel, comparables à des pierres qui ont roulé au bas d'une pente.

La restauration de l'énergie chimique dans le monde se fait au moyen des plantes vertes pourvues de chlorophylle, qui, sous l'action du soleil, réalisent *une véritable anticombustion*, c'est-à-dire régénèrent les sucres et hydrates de carbone des tissus végétaux aux dépens de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau de l'air. Ensuite, l'animal herbivore mange la plante, le carnivore mange l'herbivore, et le cycle recommence.

La principale source de l'énergie que nous utilisons dans l'industrie est la combustion de la houille. Or, les diverses variétés de houille ne sont pas autre chose que des végétaux passés à l'état fossile. Le carbone que nous brûlons dans les foyers de nos chaudières, c'est celui que les prêles, les fougères, les sigillaires des forêts carbonifères, ont emprunté, il y a plusieurs centaines de siècles, à l'acide carbonique de l'air sous l'influence du soleil.

Il y a donc là un mécanisme de restauration d'énergie, qui, *théoriquement*, en vertu du principe de Carnot, devrait pouvoir être reproduit dans nos laboratoires au moyen de l'emploi des hautes températures; mais, *pratiquement*, la chose est impossible, parce

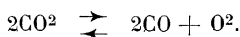
qu'à de telles températures tous les corps organiques qui sont des édifices fragiles et délicats seraient détruits.

Nous avons réussi à lever cette antinomie par l'emploi de la lumière ultra-violette, qui a les mêmes vertus énergétiques que les hautes températures, sans en avoir les effets destructeurs.

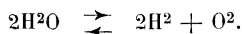
En exposant aux rayons ultra-violetés un mélange d'eau et d'acide carbonique, le premier effet est une double décomposition : l'acide carbonique se dédouble en oxyde de carbone et oxygène ; la vapeur d'eau se dédouble en hydrogène et oxygène. Le potentiel du système est donc immédiatement relevé. Or l'oxyde de carbone est un composé incomplet qui tend toujours à se saturer : il se combine sous l'influence de la lumière ultra-violette à l'hydrogène, qui se trouve, comme lui, à l'état naissant, et de cette réunion résulte le plus simple des hydrates de carbone : l'aldéhyde formique, qui se condense et se polymérise ensuite pour donner les sucres végétaux. On voit avec quelle simplicité le sucre, qui est le type des aliments énergétiques, se produit aux dépens de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau de l'air.

Le processus général consiste donc dans les réactions suivantes, que nous avons réalisées successivement :

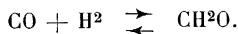
1° Décomposition réversible de l'anhydride carbonique en oxyde de carbone et oxygène



2° Décomposition réversible de la vapeur d'eau en hydrogène et oxygène



3° Combinaison réversible de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène pour donner l'aldéhyde formique



4° Polymérisation de l'aldéhyde formique pour donner les hydrates de carbone



La lumière ultra-violette permet donc de réaliser, en dehors de la matière vivante, *in vitro*, les mêmes synthèses que les plantes, et il

n'est pas impossible que l'avenir voie s'élever de vastes usines où des lampes à mercure rempliraient les fonctions des plantes et fabriqueraient nos aliments aux dépens des gaz de l'air.

Les expériences précédentes jettent un jour nouveau sur le mécanisme de l'énergie lumineuse dans la chimie biologique des êtres vivants.

Un point, toutefois, mérite d'être éclairci : les réactions de synthèse, décrites précédemment, n'ont pas lieu sous l'influence de la lumière visible ; elles se produisent seulement dans l'ultra-violet.

Comment se fait-il que dans le monde organique, c'est-à-dire *in vivo*, la lumière ordinaire puisse produire des synthèses que seule la lumière ultra-violette peut produire sur les corps bruts, *in vitro*?

C'est que les animaux, comme les plantes, disposent de réactifs d'une efficacité merveilleuse : les ferments solubles ou diastases sécrétés par la cellule vivante. Leur rôle est de faciliter l'accomplissement de réactions chimiques qui ont tendance à se produire, mais sont arrêtées par les résistances passives. L'abaissement d'énergie ainsi réalisé dans un système chimique rend possible le relèvement d'énergie d'un système chimique voisin.

Ces considérations montrent pourquoi il est légitime de chercher à éclairer la chimie biologique des êtres vivants au soleil au moyen des réactions observées dans le laboratoire sur les substances inanimées exposées à la lumière ultra-violette. En raisonnant ainsi, nous ne faisons qu'imiter Lavoisier quand il assimilait la respiration qui se produit à une température voisine de 40° à la combustion chimique ordinaire qui exige une température de plusieurs centaines de degrés. Dans le langage de l'énergétique moderne, on peut dire que la matière vivante abaisse le potentiel ou facteur d'intensité de l'énergie. Or, dans une réaction thermique, telle que la combustion, ce facteur est la température. Dans une réaction photochimique, telle que la synthèse chlorophyllienne, c'est la fréquence vibratoire.

Ces réactions comportent une application physiologique importante : un animal placé dans un espace clos, dans une chambre, où l'air ne se renouvelle pas (tel est, par exemple, le cas pour l'équipage d'un sous-marin) transforme peu à peu l'oxygène, gaz de la vie, en acide carbonique, gaz irrespirable, et meurt asphyxié ; mais si, comme l'a montré Priestley, on place aux côtés d'un animal enfermé dans une cloche de verre, une plante verte, et qu'on expose le tout au soleil, l'animal continue à vivre : la plante, en effet, purifie l'air

vicié par l'animal; elle décompose l'acide carbonique et restitue à l'atmosphère l'oxygène, le gaz vital. Or, j'ai constaté qu'ici encore la lampe à mercure joue le même rôle purificateur que la plante verte au soleil. Il suffit de faire circuler autour d'une telle lampe de l'air humide, vicié par la respiration et devenu irrespirable par défaut d'oxygène, pour le voir peu à peu s'enrichir en oxygène et devenir respirable.

Au point de vue théorique, les expériences précédentes entraînent des conséquences intéressantes. Comme la restauration d'énergie qui a lieu dans les plantes se fait à température constante, elle a paru parfois difficile à concilier avec le principe de Carnot. De plus les tentatives faites pour reproduire le processus de la synthèse chlorophyllienne en dehors de végétaux avaient échoué. Ces constatations ont beaucoup préoccupé les fondateurs de l'énergétique moderne et les ont amenés à penser que le principe de Carnot pouvait être mis en défaut par les êtres vivants. Cette opinion a successivement été émise par Joule, par lord Kelvin, par Helmholtz et par leurs successeurs. Ils ont imaginé qu'on pouvait appliquer aux êtres vivants une thermodynamique spéciale où le principe de la conservation de l'énergie serait conservé, mais où le principe de Carnot ne le serait pas.

Les résultats obtenus plus haut montrent qu'il n'y a pas lieu de faire de telles restrictions. Les êtres vivants, pas plus que les systèmes inanimés, ne peuvent remonter d'eux-mêmes la pente énergétique; ils peuvent ralentir la dégradation de l'énergie, mais non renverser le sens du courant.

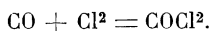
Photosynthèses diverses effectuées avec les rayons ultra-violets. —

Les recherches précédentes réalisent la *photosynthèse des composés ternaires* (carbone, oxygène, hydrogène), en commençant par le plus simple d'entre eux, l'*aldéhyde formique*, aux dépens de deux gaz minéraux simples existant dans l'atmosphère, l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Faisant un pas de plus, nous avons obtenu la *photosynthèse des composés quaternaires* (carbone, oxygène, hydrogène, azote), en partant également des deux gaz minéraux les plus simples et les plus répandus, qui contiennent les quatre éléments constitutifs, à savoir l'acide carbonique et le gaz ammoniac. Sous l'influence des rayons ultra-violets, le mélange des gaz carbonique et ammoniac donne naissance au plus simple des composés quaternaires, l'*amide*

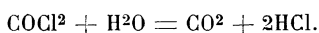
formique, qui représente le point de départ des substances albuminoïdes ou protéiques, base de la matière vivante, tout comme l'aldéhyde formique représente le point de départ des sucres, des polysaccharides, des amidons et des celluloses.

Dans ces diverses synthèses, l'acide carbonique n'entre pas immédiatement en combinaison, mais est d'abord ramené par les rayons ultra-violetts à l'état d'oxyde de carbone, composé non saturé, très apte à donner des produits d'addition.

C'est ainsi que Davy, en exposant aux rayons solaires un mélange de chlore et d'oxyde de carbone, obtint le gaz oxychlorure de carbone ou *gaz phosgène* (engendré par la lumière)

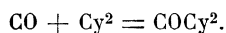


Sa propriété essentielle est de se dédoubler par hydrolyse en anhydride carbonique et acide chlorhydrique

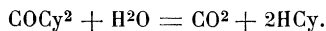


Cette réaction se produit notamment dans les poumons, qui représentent un milieu chaud et humide où le gaz est au surplus en présence de diastases, et contribue pour une part à la grande toxicité du gaz phosgène.

L'analogie du radical cyanogène Cy avec le chlore Cl nous a permis de combiner par les rayons ultra-violetts le mélange d'oxyde de carbone et de cyanogène. Il se produit un composé de structure simple mais qui n'avait point été préparé par les voies chimiques ordinaires, l'*oxycyanure de carbone*



Ce corps se forme à l'état gazeux un peu au-dessous de 100° : mais bientôt, sous l'action des rayons ultra-violetts, il se condense à l'état solide. Il se dédouble par hydrolyse en anhydride carbonique et acide cyanhydrique



C'est un toxique redoutable. C'est là *le premier exemple d'un corps nouveau préparé par voie de photosynthèse*.

Les synthèses des grandes classes des matières organiques ont lieu, on le remarquera, dans des conditions d'extrême simplicité ; il suffit

de mettre en présence les gaz minéraux les plus communs : vapeur d'eau, anhydride carbonique, gaz ammoniac, et de les irradier par la lumière ultra-violette ; il n'est besoin ni de réactifs étrangers, ni de hautes températures, ni de courants électriques.

Nous nous rapprochons ainsi plus qu'on ne l'avait fait jusqu'ici des procédés employés dans le grand laboratoire de la nature. Là non plus on ne voit ni cornues, ni fourneaux, ni piles électriques. Pour former les corps merveilleusement variés de ses tissus, la plante s'épanouit au grand air sous le rayonnement du soleil.

Actions de polymérisation. — Les rayons ultra-violetts jouissent d'un grand pouvoir de polymérisation ; le degré de condensation atteint est tout de suite très élevé, comme on le voit dans leur action sur l'acétylène, qui ne donne pas de benzène, mais un polymère solide : *ces traits se retrouvent également dans les synthèses effectuées par les végétaux.*

Les facultés polymérisantes des rayons se manifestent sur les carbures organiques non saturés contenant des liaisons doubles (éthyléniques) ou triples (acétyléniques).

L'éthylène est polymérisé sous forme d'un liquide cireux qui bout un peu au-dessus de 100° et rappelle le caprylène. C'est la première fois que l'on a réussi à polymériser ce gaz.

L'acétylène se précipite au bout de quelques secondes sous forme d'un solide jaune fauve. Son homologue supérieur, l'allylène, se précipite sous forme d'un solide blanchâtre.

Le méthane, type des carbures saturés, n'a pas de tendance à la polymérisation : il n'est pas modifié par les rayons ultra-violetts ; mais leur aptitude condensante se retrouve quand le méthane est en présence d'oxygène : il perd de l'hydrogène, et forme des homologues très condensés du groupe des paraffines, inattaquables par les acides sulfurique ou azotique bouillants. En même temps il se produit de l'eau et un peu d'anhydride carbonique. Des réactions de ce genre peuvent avoir joué un rôle aux époques géologiques, dans la formation des pétroles, et contribué à enlever de l'atmosphère une partie du gaz méthane dégagé par les volcans ou les sources, ou formé dans la décomposition des matières végétales.

Enfin les rayons ultra-violetts condensent le cyanogène gazeux en paracyanogène solide : l'action est presque immédiate. Rappelons

également qu'ils polymérisent l'oxygène en ozone, mais en faible proportion.

Réactions d'oxydation. — En raison de leur importance, les phénomènes d'oxydation méritent d'être étudiés à part.

On a remarqué depuis longtemps que l'activité de l'oxygène de l'air s'exalte sous l'influence de la lumière : ce phénomène se traduit par l'oxydation des huiles, des résines, des cires, des vernis ; il est utilisé dans le blanchiment des toiles et tissus.

Les rayons ultra-violet possèdent cette faculté oxydante à un degré extrême ; elle tient en partie à la formation d'ozone, mais dépasse celle de l'ozone dans les mêmes conditions.

On réalise ainsi la *combustion à froid* d'un grand nombre de corps : les corps organiques contenant du carbone et de l'hydrogène sont souvent amenés du premier coup aux termes ultimes de la combustion : anhydride carbonique et vapeur d'eau.

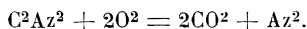
Les faits sont très nets sur les corps gazeux.

L'hydrogène est brûlé totalement par l'oxygène avec formation de vapeur d'eau. La réaction est particulièrement facile avec l'hydrogène naissant dégagé par décomposition photolytique du gaz ammoniac.

Le gaz ammoniac est brûlé avec formation d'azote et d'eau :



Le cyanogène est brûlé avec production d'anhydride carbonique et d'azote :



Au moment où l'on s'occupait, en mai 1910, des effets toxiques qui pourraient être produits par l'introduction dans l'atmosphère terrestre du cyanogène de la comète de Halley, nous fîmes remarquer que ce gaz serait brûlé par l'oxygène dans les couches supérieures de l'atmosphère, où le rayonnement ultra-violet du soleil est très actif.

Parfois l'oxydation des corps organiques ne va pas jusqu'à la combustion totale et s'arrête au stade acide : c'est ce qui arrive avec les mélanges d'acétylène et d'oxygène, ou encore d'éthylène et d'oxygène : on réalise ainsi très simplement la synthèse du premier terme des acides organiques : l'acide formique.

Ces actions oxydantes se manifestent aussi dans la peroxydation

des composés oxygénés de l'azote et du soufre. Dans le rayonnement ultra-violet, l'oxygène n'oxyde pas l'azote libre ; mais, par contre, les gaz protoxyde d'azote Az^2O ou bioxyde d'azote AzO sont décomposés partiellement en azote et oxygène, et l'oxygène libre se porte sur le gaz non décomposé pour donner des oxydes supérieurs de l'azote, qui attaquent le mercure avec formation de nitrites et nitrates.

Une application remarquable de ces facultés oxydantes est celle qui a trait à la nitrification des composés ammoniacaux ou azotés.

On sait, depuis les travaux classiques de MM. Schloesing et Müntz, que la nitrification naturelle des composés organiques ou ammoniacaux se produit sous l'influence des ferments ; elle a lieu en deux stades : un premier ferment (ferment nitreux) amenant l'azote ammoniacal au stade nitreux, et un second ferment peroxydant l'azote nitreux jusqu'au stade nitrique.

Or nous avons trouvé que *les rayons ultra-violet, en présence d'oxygène ou simplement d'air, réalisent la nitrification à froid (35° à 50°), mais jusqu'au stade nitreux seulement*, des solutions aqueuses d'ammoniaque, des sels ammoniacaux forts ou faibles (sulfate, chlorhydrate, bicarbonate), de corps azotés variés (urée, méthylamine, guanidine, etc.).

La photolyse. — L'emploi systématique de la lumière ultra-violette m'a permis de constater que, bien loin d'être un phénomène exceptionnel, comme on le croyait jusqu'ici, la *photolyse* ou décomposition par la lumière, se présente à certains égards comme un phénomène plus général que l'*électrolyse* ou décomposition par l'électricité.

L'électrolyse ne s'exerce que sur certaines catégories spéciales de corps (acides, bases, sels). Encore faut-il qu'ils soient fondus ou dissous dans l'eau. La plupart des corps purs ou des composés organiques ne sont pas des électrolytes.

Il en va autrement de la photolyse, qui décompose la plupart des corps organiques isolants : alcools, aldéhydes, acides, cétones, sucres, etc.

En outre, fait très remarquable, *la décomposition photolytique d'un corps donne les mêmes produits, quel que soit son état physique : solide, liquide, gazeux ou dissous*. C'est ce que nous avons vérifié sur l'eau liquide et la vapeur d'eau ; sur le gaz ammoniac et la dis-

solution ammoniacale ; sur le lactate de chaux solide ou en solution aqueuse ; sur l'urée solide ou en solution aqueuse ; sur l'acide tartrique solide ou en solution aqueuse ; sur l'acétone pure ou en solution aqueuse, etc.

La décomposition photolytique des corps organiques solides avec dégagement abondant de gaz est un résultat imprévu. On se serait attendu à une action superficielle des radiations, s'arrêtant rapidement et n'aboutissant qu'à des changements de coloration ou à des altérations de surface, et non pas à une altération profonde.

Les dégagements gazeux de la photolyse rappellent à certains égards ceux de la fermentation ; ce n'est d'ailleurs là *qu'une des multiples analogies d'action des rayons ultra-violetés et des ferments*. Très remarquable est la similitude de leur rôle en tant que catalyseurs accélérant la vitesse des réactions et abaissant leur température.

L'identité des produits de photolyse obtenus avec un corps, quel que soit son état physique, donne à penser que le premier effet des rayons ultra-violetés est d'amener les diverses formes (solide, liquide, gazeuse) de ce corps à un état commun : celui qui résulte de la dissociation des radicaux réagissants à l'état d'ions. On sait d'ailleurs que les rayons ultra-violetés exercent une action énergique aussi bien sur les solides ou les liquides qu'ils pulvérisent, que sur les gaz et vapeurs, dans lesquels ils déterminent la formation de noyaux électrisés et de centres de condensation.

Donnons ici à titre d'exemple quelques analyses de gaz dégagés par les principales fonctions chimiques sous l'influence de l'irradiation globale d'une lampe en quartz à vapeur de mercure, sans écran interposé. Voici les deux premiers termes des trois grandes fonctions oxygénées primaires de la série grasse.

*Produits de décomposition d'alcools, d'aldéhydes et d'acides
par les rayons ultra-violetés.*

Produits	Anhydride car- bonique	Oxyde de carbone	Hydro- gène	Carbures		
				méthane	éthane	butane
Alcool éthylique.....	0	22	63	0	15	0
Alcool propylique....	0	16	69	0	0	15
Aldéhyde éthylique..	5	39	33	0	23	0
Aldéhyde propylique.	6	37	37	0	0	20
Acide acétique.....	41	14	13	13	19	0
Acide propionique ...	41	15	15	15	0	14

Chacune des grandes fonctions organiques est caractérisée par un mode de décomposition spécial.

Dans le cas des alcools, l'anhydride carbonique est absent : l'hydrogène domine et forme environ les deux tiers du volume total. Cette proportion se retrouve dans les termes les plus élevés : ainsi, avec les alcools butylique et heptylique, la proportion d'hydrogène est de 70 0/0.

Quand on passe du groupement alcool CH^2OH au groupement aldéhyde CO^2H , qui est plus oxydé, l'anhydride carbonique apparaît à petite dose ; la proportion d'hydrogène diminue, et le gaz oxyde de carbone devient prédominant. Sa proportion devient encore plus forte dans les termes élevés de la série.

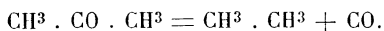
Quand on passe du groupement aldéhyde COH au groupement acide CO^2H , qui est le plus oxydé de tous, l'anhydride carbonique devient prédominant, en même temps que la proportion d'hydrogène et d'oxyde de carbone diminue.

Dans les composés précédents à structure linéaire, de type RX , il convient de considérer, outre le groupement fonctionnel X , le radical carburé R qui lui est joint (CH^2 ou C^2H^3 dans les exemples ci-dessus) ; les radicaux des deux molécules voisines se soudent pour donner les carbures R^2 ; à savoir l'éthane CH^3CH^3 dans le cas des composés éthyliques, le butane $\text{C}^2\text{H}^3\text{C}^2\text{H}^3$ dans le cas des composés propyliques ; les carbures R^2 sont à l'état liquide ou solide dans les termes plus élevés.

La photolyse — contrairement à l'électrolyse — ne tend pas à couper les longues chaînes droites.

Par contre, lorsque les corps ont une structure ramifiée, et portent des groupes CH^3 , la photolyse détache ces chaînes pour donner du gaz méthane : le fait s'observe aussi bien pour les isomères ramifiés des alcools primaires (alcool isobutylique, par exemple) que pour les alcools secondaires, les aldéhydes, les cétones ou les acides.

Les aldéhydes secondaires ou cétones se décomposent avec une facilité exceptionnelle par les rayons ultra-violet ; avec l'acétone, on obtient en quelques minutes des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'éthane :



La décomposition des cétones ne donne pas de gaz hydrogène, ce

qui la distingue de celle des aldéhydes, et répond bien à la différence des groupements fonctionnels aldéhyde COH et cétone CO.

D'une manière générale l'activité de la photolyse se ralentit quand on avance dans une même série linéaire; les termes élevés des alcools, comme l'éthyl, qui est solide, donnent dix à vingt fois moins de gaz que les premiers termes.

Si les corps à *structure linéaire* (série grasse) sont décomposés facilement, les corps à *structure cyclique* sont très stables vis-à-vis de la lumière, comme ils le sont d'ailleurs vis-à-vis de la chaleur ou des principaux agents chimiques. Ainsi les corps aromatiques étudiés (benzène, acide benzoïque, phénol, alcool benzylique, aldéhyde benzoïque, etc.) n'ont montré ni dégagement gazeux, ni transformation apparente du produit.

Cette *stabilité des noyaux cycliques, qui contraste avec l'instabilité des chaînes droites ou ramifiées*, se constate non seulement dans le noyau aromatique, mais dans les autres noyaux fermés, tels que le noyau pentagonal azoté du pyrrol, le noyau pentagonal oxygéné du furfurole, le noyau hexagonal azoté de la pyridine, etc.

Elle ne se retrouve pas dans les *composés d'addition hydrogénés* dérivés des précédents, dans lesquels les doubles liaisons du noyau ont disparu : la lumière tend à leur enlever leur hydrogène pour les ramener à la forme stable qui est celle à liaisons alternativement simples et doubles. Ainsi la pipéridine (pyridine hexahydrogénée) donne un dégagement d'hydrogène pur; il en est de même des hydrures de naphthalène.

Simplicité des rapports gazeux caractéristiques du début de la photolyse. — Lorsqu'un corps subit la décomposition par la lumière ou photolyse, on observe, en faisant agir des rayons de longueur d'onde de plus en plus courte, qu'il se produit en général une réaction primitive simple, puisque des réactions secondaires de plus en plus complexes s'y superposent.

Ainsi la solution aqueuse de glucose commence à se décomposer sous l'action des radiations comprises entre 0 μ ,30 et 0 μ ,25. Elle donne alors seulement deux gaz en rapports simples (2 volumes d'oxyde de carbone pour 1 volume d'hydrogène). Mais, si l'on fait agir des radiations au-dessous de 0 μ ,25, on voit apparaître des doses croissantes de gaz accessoires (anhydride carbonique et méthane). En même temps la proportion d'hydrogène augmente de plus en plus.

De là l'utilité de procéder méthodiquement avec des radiations de fréquences croissantes et de déterminer pour chaque réaction les premières radiations efficaces, c'est-à-dire le potentiel photochimique minimum nécessaire à la photolyse.

Ainsi les trois grandes catégories de sucres, les sucres cétoniques, dont le prototype est le lévulose, les sucres aldéhydiques, dont le prototype est le glucose, et les sucres purement alcooliques ou polyols, dont le prototype est la mannite, sont inégalement sensibles à la lumière.

Les sucres cétoniques commencent à se décomposer dans l'ultra-violet initial ($\lambda > 0^{\mu},3$), c'est-à-dire à la lumière solaire. On constate avec la dioxyacétone, l'érythrulose, le lévulose, le sorbose, que le gaz dégagé est de l'oxyde de carbone pur. Bien que le lévulose ou le sorbose contiennent cinq fonctions alcooliques contre une fonction cétonique CO, cette dernière seule est d'abord attaquée.

Par contre, les sucres aldéhydes ne commencent à se décomposer que dans l'ultra-violet moyen ; sous l'influence des radiations de longueur d'onde comprise entre $0^{\mu},30$ et $0^{\mu},25$, la fonction aldéhydique est seule gazéifiée avec production de gaz oxyde de carbone et hydrogène dans les rapports suivants :

	Oxyde de carbone vol.	Hydrogène vol.
Glucose	2	1
Galactose.....	2	1
Mannose.....	2	1
Maltose.....	2	1
Lactose	2	1

Enfin les sucres purement alcooliques, ou polyols, sont encore plus résistants : ils ne sont pas attaqués par les radiations de la première moitié de l'ultra-violet moyen ($0^{\mu},30$ à $0^{\mu},25$) ; mais il faut arriver aux radiations voisines de $0^{\mu},20$ (seconde moitié de l'ultra-violet moyen) pour voir la photolyse se produire. Elle donne les gaz oxyde de carbone et hydrogène à volumes égaux :

	Oxyde de carbone vol.	Hydrogène vol.
Érythrite.....	1	1
Mannite.....	1	1

Ces nombres sont très remarquables et montrent que *le début de la photolyse est caractérisé par des rapports volumétriques gazeux aussi simples que ceux de l'électrolyse.*

Ces rapports gazeux simples ne se rencontrent que dans les lois fondamentales de la chimie (loi des équivalents en volume de Gay-Lussac; loi des équivalents électrochimiques de Faraday). L'action chimique de la lumière se rapproche donc par cette simplicité de l'action chimique de la chaleur ou de l'action chimique de l'électricité.

Reproduction des principaux types de fermentations, au moyen des rayons ultra-violets. Interprétation dynamique du rôle des diastases. — Les tissus des êtres vivants sont le théâtre d'actions chimiques incessantes, qui ne diffèrent pas en principe de celles qui ont lieu dans les corps bruts, et qui se rattachent aux mêmes types généraux : dédoublement, oxydation, hydratation, etc.

Mais, tandis que les réactions dont use le chimiste dans son laboratoire sont le plus souvent brutales et violentes, celles de la nature sont presque toujours graduées et ménagées.

Pour oxyder les corps, le chimiste a recours à l'acide nitrique, au permanganate ou au chlorate de potasse, etc. ; pour les déshydrater, à l'acide sulfurique, à l'acide phosphorique, au chlorure de zinc, etc. ; tous réactifs qui détruiraient en peu d'instantes les tissus vivants.

Les milieux organiques sont toujours voisins de l'équilibre, c'est-à-dire, en chimie, de la neutralité : les liquides sont ou bien neutres, ou faiblement acides, ou légèrement alcalins.

Pour réaliser dans ces milieux presque indifférents des processus chimiques pareils à ceux qui se produisent dans nos cornues sous l'action d'acides corrosifs ou de bases caustiques, la nature fait usage de substances qui n'ont pas leurs analogues dans la boîte à réactifs du chimiste : ce sont les ferments solubles ou diastases.

Leur rôle est paradoxal : car bien qu'agissant à dose minime, ils mettent en branle des quantités énormes de matières et d'énergie ; en outre, contrairement aux réactifs chimiques ordinaires, ils ne se consomment pas en travaillant.

Le mode d'action d'une diastase, au point de vue énergétique, consiste seulement à déclencher un processus qui avait tendance à se produire de lui-même, mais était arrêté par des résistances passives ; il est analogue à celui de la pierre, qui, en glissant sur une

pente couverte de neige, fait naître l'avalanche qui va engloutir le village situé au fond de la vallée.

Pour expliquer leur efficacité, on a d'abord cherché, comme il était naturel, dans la voie qui a mené en Chimie organique à tant de brillants succès : on a demandé la clef de leur rôle à leur formule de constitution. Ces essais sont restés stériles ; la Chimie analytique n'a même pas pu arriver à fixer la formule brute des diastases les plus communes ; à plus forte raison, on ignore leur formule développée.

Là où les considérations d'ordre *statique* se sont montrées impuissantes, il m'a paru que les considérations *dynamiques* méritaient d'être mises à l'épreuve.

Une substance n'est pas caractérisée d'une manière moins précise par son mode de mouvement que par sa formule chimique ; on sait combien sont caractéristiques les spectres d'émission ou les spectres d'absorption des corps, qui sont la traduction, sous une forme visible à nos yeux, des mouvements des atomes.

De là l'intérêt qu'il y a à reproduire les principaux types de réactions diastatiques, sans addition de corps étrangers, au moyen d'énergies vibratoires venues du dehors.

De fait j'ai réussi, en plaçant dans un ballon en cristal de roche, irradié par les rayons ultra-violet, des substances organiques variées, à réaliser successivement les réactions des ferments oxydants, hydrolysants, nitrifiants, etc.

La fécondité de ce point de vue se manifeste d'une façon particulièrement saisissante, si nous examinons ce qui concerne la nutrition animale.

La plupart des aliments de l'homme (sucres, graisses, albuminoïdes) ne sont pas directement assimilables par l'organisme ; ce sont des édifices chimiques trop compliqués. Pour qu'ils deviennent digestibles, il est nécessaire que leurs grosses molécules soient dédoublées et disloquées par l'action des ferments.

Considérons par exemple le sucre de canne et les autres polysaccharides, qui sont les représentants-types des aliments énergétiques. Ces corps ne sont directement ni fermentescibles, ni assimilables par les animaux. Pour qu'ils le deviennent, il faut qu'ils soient préalablement scindés en sucres simples.

Ainsi, le premier stade de la fermentation du sucre de canne est son dédoublement par l'invertine ou sucrase, comme l'a indiqué

M. Berthelot, qui découvrit cette diastase : c'est seulement quand ce dédoublement a eu lieu que se produit le second stade de la fermentation caractérisé par le dégagement abondant d'acide carbonique.

Or la marche du phénomène est analogue avec les rayons ultra-violetts. Soit dans des expériences lentes, à la lumière solaire, prolongées pendant près d'une année sur le sommet d'une tour à Meudon, soit dans des expériences plus rapides d'exposition devant la lampe à mercure en quartz du laboratoire, j'ai toujours constaté une première phase, consistant dans le dédoublement du saccharose en glucose et lévulose sans dégagement gazeux, puis une seconde phase, caractérisée par le dégagement gazeux.

Il en va de même pour les autres disaccharides, tel que le maltose, le lactose, le gentiobiose, ainsi que pour les trisaccharides tels que le raffinose ou le mélézitose. Dans le cas de ces derniers, on sait, par les belles recherches de M. Bourquelot, que la dislocation se fait en plusieurs temps : une première diastase dédouble la molécule de triose en une molécule de biose et une molécule de monose ; une seconde diastase différente de la première parachève ce travail chimique et dédouble la molécule de biose en deux molécules de monoses. Les rayons ultra-violetts accomplissent ces mêmes dédoublements, mais ils les effectuent simultanément, c'est-à-dire qu'ils paraissent aptes à remplacer les diverses diastases d'hydratation.

La scission des sucres, des graisses, des corps protéiques, a lieu dans notre tube digestif sous l'action des ferments spéciaux contenus dans le suc salivaire, le suc gastrique, le suc intestinal : tels sont l'invertine, la ptyaline, la pepsine, la trypsine, la lipase, etc.

Les physiologistes ont bien mis en lumière le rôle des ferments en réalisant des *digestions artificielles* en dehors de l'organisme. Il leur a suffi de placer les aliments dans les marmites chauffées à l'étuve à une température physiologique, c'est-à-dire voisine de 40°, et de les additionner de diastases, pour voir se succéder les divers stades de la digestion.

Eh bien ! on reproduit de même les phénomènes de digestion artificielle des diverses classes d'aliments (sucrés, gras, protéiques) dans les conditions d'asepsie rigoureuse assurée par le contact du mercure, en l'absence de diastases, par simple irradiation des aliments placés dans un ballon de cristal de roche au moyen de rayons ultra-violetts. Il s'agit ici *d'une digestion artificielle par la lumière et en l'absence de diastases.*

Les rayons ultra-violetts mettent donc à notre disposition un agent nouveau, à la fois puissant et nuancé, qui a déjà permis de reproduire par de simples mécanismes physico-chimiques certains phénomènes tels que l'assimilation chlorophyllienne, qui n'avaient encore pu être réalisés en dehors des êtres vivants.

Depuis une vingtaine d'années l'étude de l'énergie radiante a donné lieu à des découvertes merveilleuses : la télégraphie sans fil, les rayons X, la radioactivité. Le rôle qu'elle est appelée à jouer dans le domaine chimique ne paraît pas devoir être moins important.
