

# DU BERTHOLLIMETRE DE DESCROIZILLES A LA SONDE DE CASTAING

CLÉMENT DUVAL

*Directeur de Recherche au C.N.R.S., 11, Rue Pierre et Marie Curie, Paris V<sup>e</sup>*

## ABSTRACT

The author describes French discoveries from the end of the eighteenth century to the present time. He summarizes the great discoveries of: Descroizilles, Gay-Lussac, Proust, Rouelle, Cadet, Gauthier de Claubry, Debassyns, Courtois, Balard, Barreswil, Lambert, Lavoisier, Willm and Henriot, Lassaing, Jean-Baptiste Dumas, Margueritte, Laurent, Soleil, Dubosc, Florence, Berthelot, Pasteur, Janssen, Lamy, Charpentier, Sainte-Claire Deville, Villiers, Lecoq de Boisbaudran, Baubigny, Moissan, Lebeau, Pelouze, Frémy, Leidié and Quennessen, Le Chatelier, Saladin, Gabriel Bertrand, Delépine, Moureu and LePape, Fleuret, Guichard, Chevenard, and Castaing.

---

## PREAMBULE

Je voudrais retracer devant vous la part qui revient aux savants français dans l'évolution de l'appareillage servant en chimie analytique. J'ai fixé arbitrairement comme point de départ les circonstances qui ont permis à François-Antoine-Henri Descroizilles (1751–1825) de créer la volumétrie, mais il serait injuste, parmi ses devanciers, de ne pas rappeler les noms de quelques personnalités bien connues, tout d'abord Edme Mariotte (1620–1684), non pas pour l'énoncé de sa loi approximative qui a fait couler tant d'encre, mais pour la découverte du flacon régulateur de débit gazeux adapté, entre autres, par Pregl au cours de ses microdosages organiques et par Conway pour le fonctionnement de sa microburette horizontale au millième. Certes, notre philosophe, mathématicien et physicien René Descartes (1596–1650) s'est amusé à créer ce jouet d'enfant appelé ludion (plongeur cartésien) qui devait devenir plus tard le microrespiromètre le plus sensible, capable de mesurer le volume de gaz carbonique dégagé par une seule cellule de levure de bière, entre les mains de Linderström-Lang au laboratoire de l'usine Carlsberg. C'est Guillaume Amonsons (1663–1705), sourd de naissance, qui construisit le thermomètre à mercure et le gradua en prenant comme points fixes 0°C pour la température de la glace fondante et 100°C pour celle de la vapeur d'eau bouillante (sans se préoccuper naturellement de l'influence de la pression) tandis que René de Réaumur (1683–1757) qui s'est intéressé à toutes les sciences physiques et naturelles connues à son époque a construit son thermomètre à alcool rougi et un microscope pour métallographie. Le duc Michel de Chaulnes (1714–1769) modifiant son microscope a laissé une méthode toujours d'actualité pour obtenir les indices de réfraction des solides. Louis Guyton de Morveau (1737–

## CLEMENT DUVAL

1816) dont le nom est passé dans l'histoire par son système de nomenclature des acides, des bases et des sels, est l'inventeur du mélange réfrigérant glace-sel marin et d'un gazomètre pour anhydride carbonique, simple tube cylindrique avec bande de papier collée suivant une génératrice et portant les graduations. Le démonstrateur du cours de Macquer, le célèbre Antoine Baumé (1728–1804) inventa, entre autres, les deux aréomètres, l'un pour liquides plus lourds, l'autre pour liquides plus légers que l'eau. On sait aussi que Joseph de Montgolfier (1740–1810) faisait valoir à Annonay (Ardèche) avec son frère Etienne, une importante fabrique de papier; il est surtout connu par l'invention d'un ballon à air chaud et par son association avec Pilatre de Rozier, mais la petite histoire nous apprend aussi que la femme de Joseph souffrait des hémorroïdes; elle demanda à son mari de lui créer un papier spécial pour adoucir son mal, de là l'expression papier à Joseph qui sert couramment à absorber l'humidité des tubes divers pour analyse, des cuves pour colorimétrie et, sous forme de tortillon, à amener le niveau d'un liquide au trait de repère.

## DESCROIZILLES

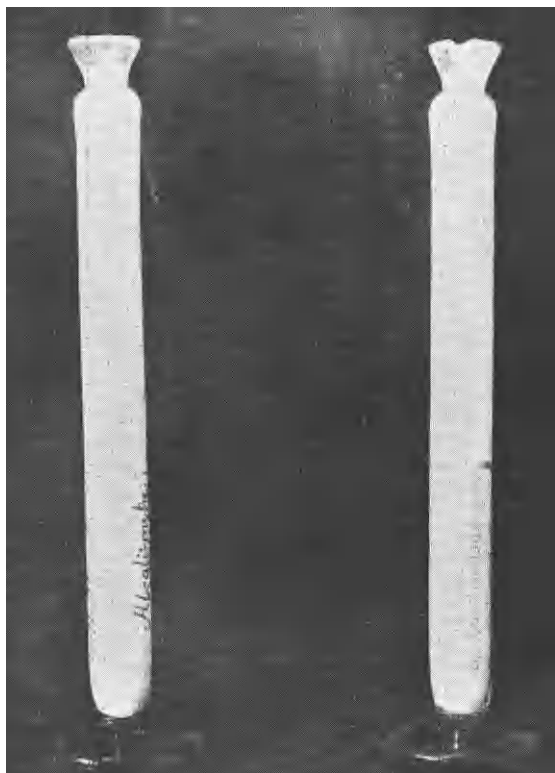
Nous laisserons de côté ses titres de gloire comme l'invention des phares à éclipse, de la cafetière, des silos pour grains, de la compression de la paille, des réactions analytiques toujours en usage, pour aborder la découverte fondamentale (*Figure 1*).



*Figure 1*

## DU BERTHOLLIMETRE DE DESCROIZILLES A LA SONDE DE CASTAING

Le savant suédois Scheele avait fait connaître en 1783 la découverte du chlore qu'il avait trouvé deux ans plus tôt dans sa modeste officine. Jusqu'alors le procédé employé pour le blanchiment des fils et tissus végétaux consistait à étendre les pièces à la lumière solaire sur les prés, au fond des vallons. Berthollet vit tout de suite le parti qu'il pourrait tirer du chlore pour blanchir les tissus. Un des ses élèves, de Grancourt, muni de lettres de recommandations, prit la diligence pour Rouen en 1788 afin d'engager les industriels de la région à l'adoption du procédé de son maître. L'expérience eut lieu 12 Quai de Paris, à Rouen; l'un des commissaires était François Descroizilles, ex-apothicaire mais 'démonstrateur royal de chymie'. Le résultat fut déplorable; des fils se trouvaient seulement blanchis extérieurement tandis que d'autres étaient brûlés



*Figure 2*

et hors d'usage. Le sieur de Grancourt disparut de Rouen. Son expérience manquée fit beaucoup réfléchir Descroizilles. Il s'agissait en effet de trouver une méthode ou un appareil permettant de donner le degré voulu en eau de chlore décolorante. Enfin, en 1791, il avait conçu un appareil qu'il baptisa berthollimètre (la première burette) et le procédé reposait sur les propriétés que possède le chlore gazeux, dissous ou combiné en hypochlorite, de décolorer l'indigo.

La burette s'appela successivement berthollimètre, chloromètre, polymètre. C'était un tube de verre de 20 à 25 cm de hauteur et de 14 à 16 mm de diamètre supporté par un pied tandis que le bord supérieur, entièrement ouvert était muni d'un rebord saillant (*Figure 2*). Or, Descroizilles avait trouvé le moyen de graver le verre avec l'acide fluorhydrique découvert aussi précédemment par Scheele. L'échelle indiquait 24 grandes divisions numérotées de 1 à 24. Il y avait aussi un espace entre le fond du vase et le premier trait de division, espace correspondant, ainsi que les 24 autres à 2 ml d'eau. C'est cet espace uniquement qui était destiné à contenir le berthollet ou eau de chlore que l'on voulait essayer.

La liqueur berthollimétrique s'obtenait en dissolvant 8 g d'indigo dans 70 parties d'acide sulfurique concentré, maintient à chaud pendant une heure et dilution avec l'eau distillée jusqu'à 8 décilitres. Le nombre de divisions et sub-divisions de liqueur d'indigo pouvant se décolorer au contact du berthollet donnait le degré Descroizilles ou degré chlorométrique. La liqueur berthollienne pour être bonne et ne pas altérer les tissus devait donner 4 degrés au berthollimètre. Cette découverte fit la renommée et la fortune de toute une région: Rouen et sa banlieue. De vastes terrains redevaient disponibles pour l'agriculture et les pièces de coton non souillées pouvaient être livrées immédiatement à la vente.

Installé à Paris dès 1806, Descroizilles s'occupa de déterminer la richesse des soudes et potasses commerciales et publia son oeuvre capitale: *Notices sur l'Alcalimètre* qui eut quatre éditions dont la dernière posthume. Il donna à son alcalimètre la même forme qu'au berthollimètre mais supprima l'étranglement pour pouvoir introduire un aréomètre. L'orifice était garni de cire blanche pour retenir la goutte; la graduation allait de 0 à 72, puis, plus tard de 0 à 100; la distance entre deux traits consécutifs correspondait à 5 centigrammes d'acide sulfurique concentré qu'il supposait pur. Dans une assiette, il disposait des carrés de papier imprégnés de tournesol rouge et de tournesol bleu (qui n'était souvent que du jus de morelle noire). Avec un agitateur de verre, il faisait des touches sur l'indicateur au fur et à mesure que le titrage avançait. C'est au cours de ces essais qu'il inventa la pipette graduée qu'il appelait 'mesure'. Pour les dosages acidimétriques, il avait besoin naturellement de soude caustique qu'il préparait dans un appareil de son invention calqué sur la cafetière et qu'il appelait 'couloire'; il versait sur la plaque perforée, au lieu de café moulu, le mélange de chaux et de carbonate de sodium nécessaires. Descroizilles passa de là à l'acétimètre pour doser le vinaigre de vin et le pyroligneux; c'était un tube gradué de 0 à 50 de haut en bas et de capacité 50 millilitres. De la division 40 jusqu'en bas se trouvait un volume fixe de 10 ml correspondant à la prise d'essai du vinaigre à doser.

Poursuivant sa voie, Descroizilles se tourna vers la détermination de la richesse alcoolique des eaux-de-vie et des vins, opération qui se faisait avant lui en plongeant simplement un pèse-liqueur dans le liquide filtré après une addition de craie supposée capable de neutraliser tous les acides du vin. Il reconnut bien vite les causes d'erreur de procédé et construisit un petit alambic portatif en étain, mais à fond de cuivre étamé et pesant 3,5 kilogrammes (*Figure 3*). Il y plaçait 2 à 3 dl de vin, distillait avec une lampe à alcool et après distillation ramenait au volume de la prise d'essai avec de l'eau, avant de plonger le pèse-liqueur de Cartier; il construisit des tables donnant le pourcentage

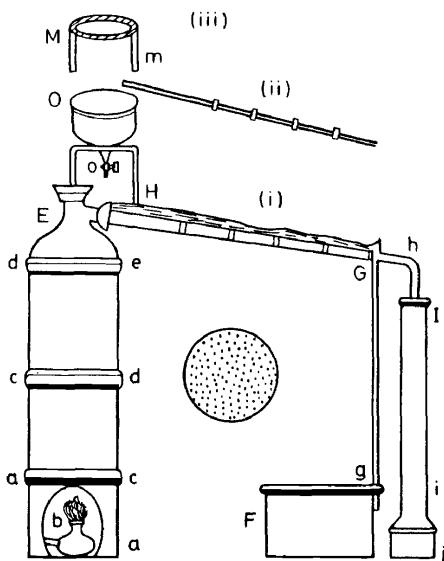


Figure 3. Petit alambic de Descroizilles pour l'essai des vins

d'alcool mais ne se préoccupa pas de l'influence de la température; cela devait être le soin de Gay-Lussac.

Il faut encore remarquer qu'en mettant le réfrigérant de son alambic en position ascendante et disposant sur une plaque perforée de l'appareil une grappe de raisin, des fleurs, des semences, il préparait des alcoolats, des eaux distillées aromatiques, etc. Autrement dit, il avait inventé le Soxhlet.

Descroizilles est mort à 74 ans dans une misère complète. Il n'a pas de tombe. Une rue de Rouen lui est dédiée et un médaillon de bronze orne la pharmacie de Dieppe bâtie à la place de sa maison natale.

### APPAREILLAGE ELECTRIQUE

Jean Peltier (1785–1845) découvrit en 1814 l'effet thermoélectrique auquel son nom reste attaché et que proposa Antoine Becquerel (1788–1878) dès 1833 pour la mesure des températures. Son fils Edmond (1820–1891) construisit des couples Sb–Cd, Sb–Zn, Sb–Fe, Pd–Fe, etc. Mais ceux-ci s'écrouissent pendant la torsion et sont infidèles. C'est le grand mérite de Henry Le Chatelier (1850–1936) d'avoir montré que le platine et ses alliages ou même deux échantillons de platine achetés chez des marchands différents, étaient exempts de ces causes d'erreur et pouvaient donner des mesures concordantes à moins d'un pour cent près. La première application du couple fut la découverte de la transformation du quartz à 483°C. Le Chatelier proposa de graduer les couples, non plus par comparaison avec le thermomètre à air (ce qui demandait une journée), mais par emploi de points fixes, puis, en 1887, il inventa l'analyse thermique différentielle afin d'étudier le comportement des argiles et de les classer.

Mais, il fallait posséder des sources de courant au laboratoire. On s'aperçut rapidement que la pile de Volta se polarisait vite. A. Becquerel inventa d'abord en 1829, la première pile impolarisable à deux liquides, Georges Leclanché (1839–1882) trouva dans le bioxyde de manganèse un excellent dépolarisant (1877) tandis que Charles Féry (1865–1935) utilisait tout simplement l'air. En outre, Gaston Planté (1834–1889) publia en 1868 la découverte de l'accumulateur au plomb et comme l'ingénieur belge Gramme inventa deux ans plus tard l'anneau qui porte son nom, la charge des accumulateurs ne posait plus de problème.

Sachant produire du courant continu, il fallait pouvoir le mesurer. Or, Jean-Baptiste Biot (1774–1862) et Felix Savart (1791–1841) avaient donné en 1820, tout de suite après l'expérience célèbre de Oersted, la loi fondamentale de l'électromagnétisme; c'est pourquoi, Pouillet (1790–1868) put construire le premier galvanomètre appelé boussole des tangentes, puis, il mesura une intensité grâce au volume d'hydrogène dégagé en cathode par électrolyse d'acide. Certaines personnes lui attribuent même la découverte de la loi dite d'Ohm. Plus tard, Marcel Deprez (1843–1918) avec Arsène D'Arsonval (1851–1940) nous donna en 1882 le galvanomètre à cadre mobile toujours aussi répandu. C'est vers 1903 que Le Chatelier entra en rapport avec Saladin, ingénieur en chef aux Etablissements Schneider au Creusot, qui utilisait un galvanomètre double pour enregistrer les points critiques des aciers. L'appareil de Le Chatelier-Saladin a permis de réaliser des progrès énormes en analyse métallurgique. César Despretz (1791–1863), qu'il ne faut pas confondre avec Marcel Deprez, inventa le four à arc en 1849, four que devaient reprendre plus tard Henri Moissan (1852–1907) et Paul Héroult (1863–1914) pour des usages industriels.

Dans son laboratoire du sous-sol de la Tour Eiffel, le Général Gustave Ferrié (1868–1932) en inventant le redresseur de courant alternatif a rendu de grands services aux constructeurs d'appareils électriques divers pour l'analyse.

Un professeur du Lycée Louis-le-Grand dont le nom est trop oublié, Antoine Masson (1806–1858) inventa la bobine d'induction avec interrupteur à marteau, connue surtout sous le nom de bobine de Ruhmkorff. C'était ouvrir la voie aux dosages par conductivité (pont de Kohlrausch par exemple). Masson se chargea surtout d'effectuer des décharges dans les gaz raréfiés entre électrodes métalliques différentes.

Ces dosages par conductivité ont été imaginés par Daniel Berthelot (1866–1927) fils de Marcelin, en préconisant l'emploi du pont de Kohlrausch. La méthode a permis d'effectuer des dosages variés. Elle a été considérablement améliorée en 1937 par Raymonde et Clément Duval par un montage différentiel supprimant la correction de conductibilité de l'eau distillée ainsi que l'influence de la capacité et de la self-induction des vases à électrodes et il n'est pas nécessaire de tracer la courbe de titrage.

Gabriel Lippmann (1845–1921) plus connu par sa découverte de la photographie des couleurs, avait inventé en 1873, l'électromètre capillaire qui devait engager, dès 1921, Heyrovsky à entrer dans la voie de la réalisation de son polarographe. Toutefois, quand ce dernier arriva à Paris, le Professeur Lippmann venait de mourir sur le bateau qui le ramenait d'Amérique.

André Blondel (1863–1938) à côté de ses travaux en électronique et en

## DU BERTHOLLIMETRE DE DESCROIZILLES A LA SONDE DE CASTAING

radio nous a construit, en 1893, un outil fort précieux, l'oscillographe cathodique qui nous montre, d'une manière instantanée, les courbes du polarographe ou d'un appareil d'absorption infrarouge.

L'appareil de E. Huguenard (1941) qui permet de doser l'oxyde de carbone, l'hydrogène, les traces d'eau dans un gaz par variation de conductivité calorifique d'un fil de platine chauffé à 1200°C formant l'une des branches d'un pont de Wheatstone, a été repris par R. Renaud, R. Thomas, R. Gibert en 1946 pour déclencher un avertisseur dès que la teneur en CO dépasse 10 millièmes dans l'air.

Pour extraire complètement les gaz dans les métaux, c'est-à-dire pour vaincre la barrière de potentiel qui s'oppose à leur départ, Georges Chaudron (né en 1891), Albert Portevin (1880-1962), H. Moreau (né en 1907), ont réalisé en 1935, l'opération à froid, par bombardement ionique, par exemple dans l'aluminium et les fers nitrurés.

Dans sa thèse de Doctorat (1930), Frederic Joliot (1900-1958) construisit un appareil d'électrolyse spécial permettant automatiquement de doser et de déterminer les dépôts radioactifs, dont le polonium. Auguste Hollard et Maurice Bertiaux ont construit pour les dosages électrolytiques des électrodes bien classiques (la cathode en forme de tronc de cône, l'anode en forme d'hélice) en platine iridié, Arnold Lassieur, une électrode tournante pour effectuer ses dosages rapides et Clément Duval (1938) un appareil de microélectrolyse rapide dont le liquide électrolyte tourne sous l'action d'un champ magnétique pendant les huit à dix minutes que dure une électrolyse de cuivre. Pour étudier la structure des complexes en solution et non isolables, le même auteur a imaginé en 1932, un tube en U muni à sa base de deux robinets bien dégraissés qui restent fermés pendant la mesure et entre lesquels on dispose 1 à 2 ml du liquide (application à la constitution de l'encre sympathique au cobalt, de la structure des composés organomagnésiens, des colorations données avec les phénols par le chlorure ferrique, etc.)

## APPAREILLAGE MAGNETIQUE

Dés 1827, Antoine Becquerel suspendant à un fil de torsion une substance dans l'entrefer d'un aimant en fer à cheval fit la distinction entre substances para et diamagnétiques; puis, Pierre Curie (1859-1906) et Cheneveau ont construit une balance de torsion qui s'utilise toujours et qui permet de mesurer, à la température ordinaire, les coefficients de susceptibilité. Leurs mesures continuées par Paul Pascal (1880-1968) ont permis de fixer la structure de nombreuses substances organiques et de créer ainsi la magnétochimie. Entre temps, Georges Chaudron (né en 1891) construisait dès 1924 une balance thermomagnétique pour suivre le sort des alliages de fer en fonction de la température, mesurer leur point de Curie et les points de transformation.

## APPAREILLAGE OPTIQUE

Dans le domaine de la colorimétrie, nous trouvons d'abord le nom de Jules Dubosc (1817-1886) (écrit incorrectement Duboscq), élève, gendre et successeur de Soleil qui a construit un colorimètre pour lumière blanche. Nul appareil n'a été plus copié, modifié pour des buts spéciaux que celui-là; nous le

retrouvons, par exemple, sous le nom d'ionocolorimètre de Caille. De son côté, le Dr Vernes a imaginé un photomètre adapté aux usages biologiques, puis, Paul Bonet-Maury (né en 1904) a construit un spectrocolorimètre à réseau et Marcel Jean (né en 1906) est célèbre par ses deux spectrocolorimètres à prismes, l'un pour visible avec deux cellules, l'autre pour ultraviolet. On a employé beaucoup en France le nécessaire colorimétrique pour la détermination du pH, par Bruère.

En ce qui concerne la polarisation, nous trouvons d'abord le nom d'Etienne Malus (1775–1812) avec la découverte de la polarisation par miroirs qui devait suggérer à Fresnel, d'une part, à Faraday, d'autre part, des théories importantes, puis, Jean-Baptiste Biot (1774–1862) a découvert la polarisation rotatoire sur l'essence de térébenthine et le quartz. On sait quel parti en a tiré Pasteur pour la découverte de l'isomérisation des acides tartriques. Laurent a construit le polarimètre à pénombre toujours utilisé. Soleil, le saccharimètre à lumière blanche pour l'analyse des jus sucrés, Pellet un tube polarimétrique pour le dosage en continu dans les sucreries. Edmond Robiquet (1822–1860) donne à son appareil le nom de diabétomètre. C'est Aimé Cotton (1869–1951) qui a découvert le dichroïsme circulaire et la dispersion rotatoire anormale, d'où la construction de l'appareil Roussel-Uclaf pour l'identification des substances organiques tandis que Eugène Darmois (1884–1958) utilisait le pouvoir rotatoire pour l'analyse des terpènes.

En microscopie, nous trouvons les noms de Charles Chevalier qui inventa en 1834 le microscope renversé, dit microscope chimique tandis que Vincent Chevalier présenta en 1840 les premières microphotographies obtenues par le procédé Daguerre. C'est Henry Le Chatelier (1850–1936) qui a construit le premier microscope métallographique tandis que Floris Osmond (1849–1912), après polissage des aciers, crée avec lui la métallographie. Enfin, pour l'analyse des suspensions colloïdales, Cotton (en collaboration avec Mouton) présenta l'ultramicroscope (examen sur fond sombre et éclairage latéral).

Dans le domaine de la spectrographie, nous trouvons des travaux de tout premier ordre. Tout d'abord Jules Janssen (1824–1907) qui, muni de son spectrohéliomètre, photographia l'éclipse de soleil du 18 août 1868 à Gunttoor (Inde). Le spectre des protubérances lui fit découvrir une raie jaune nouvelle et, par suite, l'existence de l'hélium. Charles Féry (1865–1935) a imaginé un spectrographe à prisme toujours d'actualité, Charles Fabry (1867–1945) a fixé, entre autres, des repères spectraux et construit l'atlas des raies du fer, Edmond Robiquet déjà cité, fournit le premier spectre d'arc, Edmond Becquerel (1820–1891) inventa la phosphorographie et étudia l'ultraviolet à l'aide de la plaque photographique, F. L. Roux construisit en 1869 des tubes de Geissler en vue de l'analyse des gaz. Janssen a donné le principe de l'analyse spectrale quantitative dès 1870, principe appliqué par Champion, Pellet et Grenier en 1873 pour le dosage du sodium. Ces travaux ont été systématisés par Arnaud de Gramont (1861–1923) qui a proposé la flamme d'acétylène pour le spectrographe ainsi que la notion de raies ultimes. Un progrès énorme en spectrographie résulte de la méthode de l'étalon interne proposée par Charles Moureu (1863–1929) et Adolphe Lepape, universellement employée pour les dosages par émission notamment à l'arc tandis que Henri Triché (né en 1906) a imaginé, dans sa thèse, la méthode de l'étalon externe en associant le montage de Tesla à la production d'un spectre d'étincelle. Divers savants ont utilisé l'étincelle con-

densée entre électrodes d'aluminium, entre autres Bouchetal de la Roche en 1930. Pour étudier commodément les spectres de phosphorescence, Edmond Becquerel a construit un appareil très simple, le phosphroscope qui devait conduire Stokes à la découverte de sa loi. En spectrographie d'absorption infrarouge, un nom domine la physique française, Jean Lecomte (né en 1898) qui a construit en 1928 (avec Pierre Lambert) le premier spectromètre à enregistrement photographique explorant la zone de 6 à 15  $\mu\text{m}$  en une vingtaine de minutes. Mlle Yvette Cauchois a imaginé la méthode du cristal courbe de mica pour ses expériences de diffraction des rayons-X tandis qu'en spectrographie d'absorption, Daniel Florentin nous a donné un appareil pour doser l'oxyde de carbone dans le sang en suivant le spectre de l'hémoglobine. Georges Claude (1870–1960) plus connu du grand public pour la liquéfaction de l'air et la synthèse de l'ammoniac a proposé le charbon de noix de coco pour séparer le néon de l'hélium; on lui doit les tubes au néon, tandis que son neveu André (1909–1955) a construit une lampe à vapeur de mercure et des tubes fluorescents.

Depuis que Jules Jamin (1818–1886) a imaginé le montage avec deux miroirs pour produire des franges d'interférence, nous avons vu Ponchon construire en 1919 un interféromètre portatif pour l'analyse des gaz, Georges Chaudron, en 1921, doser, dans sa thèse, le mélange  $\text{CO} + \text{CO}_2$  en contact avec l'oxyde de fer; l'interféromètre de Charles Fabry a reçu les usages les plus divers aussi bien en physique qu'en chimie.

Rappelons que Pierre Dulong (1785–1838) a construit le cathétomètre, Gustave Ribaud (1884–1964) un pyromètre à disparition de filament, Charles Féry un réfractomètre pour liquides et aussi un pyromètre à rayonnement.

Si Nicéphore Niepce (1765–1833) a construit le premier moteur à explosion à pétrole, il est surtout connu du grand public par l'invention de la photographie et par son association avec Jacques Daguerre (1787–1851), l'inventeur de la daguerréotypie. Cette oeuvre grandiose devait être couronnée par celle de deux autres français de génie Louis Lumière (1864–1948) et Auguste Lumière (1862–1954), son frère, à la fois pour la découverte du film, de la croix de Malte, du cinématographe et de la plaque trichrome.

## APPAREILS DE CHAUFFAGE

Felix Trombe et Marc Foex ont construit à Montlouis (Pyrénées Orientales) divers fours solaires leur permettant de réaliser des réactions chimiques à températures élevées. A. Perrot a imaginé un four à gaz qui fut pendant longtemps utilisé en analyse, Ribaud, un four à induction, R. Castro et A. Portevin, un four à vide montant à 2000°C, pour l'extraction des gaz des métaux fondus, en 1935, Georges Meker, le bec et le four à moufle toujours très employés; Antoine Lavoisier (1743–1794) a proposé de remplacer l'air par l'oxygène pour alimenter le chalumeau, Philippe Lebon (1769–1804) qui mourut assassiné, construisit un four alimenté par les gaz provenant de la distillation du bois tandis que Henri Moissan (1852–1907) a inventé un four électrique à arc entre charbons, jaillissant dans un bloc de magnésie. On doit à Marcelin Berthelot (1827–1907) la cheminée de tôle protégeant la flamme du bec Bunsen ainsi que le bec cintré avec lequel il a polymérisé l'acétylène en benzène, à Maquenne, le bloc permettant de mesurer les températures de fusion, à Biquart, une lampe

spéciale pour détecter le chlore, à Roberteau un thermomètre différentiel, à Henri Sainte-Claire Deville (1818–1881) le tube chaud et froid qui a illustré ses expériences de dissociation, à Jules Salleron, en 1866, un appareil pour l'analyse du pétrole et divers montages distillatoires pour l'analyse des vins, à Lucien Plantefol, en 1933, un eudiomètre spécial pour l'analyse des gaz échappés des plantes.

Dans le domaine de la thermoanalyse, la part de la France est très grande. D'abord, Henry Le Chatelier a inventé l'analyse thermique différentielle et grâce au galvanomètre double de Saladin, a mis au point un appareil qui lui a permis d'effectuer de nombreux travaux en céramique. A l'échelle micro-analytique, l'appareil de Charles Mazières breveté par le C.N.R.S., est répandu dans un grand nombre de laboratoires. Georges Urbain (1872–1938) avec la collaboration de Charles Boulanger, a construit en 1912 une thermobalance à fléau compensé à l'aide d'un courant continu. A partir de 1923, Marcel Guichard (1873–1960) a mis au point un autre modèle de thermobalance de zéro et l'un de ses élèves, Pierre Dubois, en 1933, réalisait la première inscription photographique d'un thermogramme. Pierre Chevenard (1888–1960) qui était déjà connu par son dilatomètre et son appareil de fluage a commercialisé, à partir de 1946, son modèle de thermobalance avec four renversé, à fléau mobile avec suspension bifilaire, à enregistrement photographique; pour l'étude commode des précipités utilisés en gravimétrie et pour celle des étalons analytiques, Clément Duval (né en 1902) construisit en 1948 la première thermobalance inscrivant à la plume les courbes de thermolyse, les réseaux d'isothermes puis permettant de réaliser la gravimétrie automatique.

### APPAREILLAGE GAZOMETRIQUE

Le célèbre appareil d'Orsat a été publié en 1875; Vignon l'a modifié par adjonction d'un eudiomètre à la rampe des trois cloches, tandis que Paul Lebeau (1868–1959) et Charles Bedel ont imaginé un micro-Orsat. Jean-Baptiste Dumas (1800–1884) est célèbre entre autres choses pour sa méthode de dosage de l'azote dans les matières organiques et pour l'appareil de prise de la densité gazeuse. Théodore Schlösing (1824–1919) après avoir découvert ce qui devait devenir le procédé Solvay a proposé de réunir en un seul appareil les rampes de Liebig et de Dumas avec balayage par l'oxygène pour le dosage du carbone et de l'hydrogène et un balayage par le gaz carbonique pour le dosage de l'azote. Le même savant a inventé la méthode de microdiffusion avec un double vase de Petri, technique maintenant connue sous le nom de méthode de Conway; il a imaginé aussi un tube à ponce sulfurique et son fils a construit en 1891 un dispositif pour extraire les gaz dans le sol à profondeur donnée. La burette capillaire que A. Leclerc a construite en 1878 pour l'analyse des gaz dégagés par les végétaux a été redécouverte par Krogh en 1908. De même François Raoult (1830–1901) a imaginé en 1876 un absorbeur-mesureur mieux connu maintenant sous le nom de burette de Bunte.

Lavoisier a recommandé systématiquement l'emploi de la cuve à mercure avec éprouvettes graduées. L'une d'elles qui a servi pour l'expérience des 12 jours et 12 nuits est particulièrement célèbre. M. Boivin en 1950 a fait emploi de cuves à mercure en toles d'acier soudées à l'autogène pour remplacer le grès. Sainte-Claire Deville a construit un gazomètre formé de deux flacons réunis à

leur base par un tuyau de caoutchouc. L. Taubert en 1943 un appareil automatique pour aspirer les fumées d'usines à gaz, Campredon, un échantillonneur de gaz, Isidore Pierre, un aspirateur à renversement pour prélever les gaz, Peclet, le manomètre bien connu à tube incliné, Simon, un appareil pour recueillir les poussières dans les gaz, Castro et Armand, un creuset d'alumine frittée pour extraire les gaz contenus dans l'aluminium (1949), M. Guichard et P. R. Jourdain, un autre dispositif pour le même objet (1912), L. Plantefol, un microrespiromètre pour grains de pollen (1933), A. Berton, une osmopile ou nez artificiel (1956), H. Figour, une jauge courbe pour microanalyse (1926), G. et P. Meker, un comburimètre (1950), Bernard, un calcimètre pour le dosage du gaz carbonique dans le sol, J. Coquillon, le grisoumètre bien connu (1878) dans lequel la combustion lente se faisait au contact d'un fil de platine, A. Du Pasquier (1793–1848), un sulfhydromètre (1840) pour doser l'hydrogène sulfuré par une solution alcoolique d'iode, Victor Regnault (1810–1878), le gazomètre en tôle encore en usage, R. Duchêne, le densimètre SGP (Société du Gaz de Paris, 1935), C. Duval, un gazomètre-uréomètre à boules, Paul Yvon (1848–1913) un uréomètre, Ambard, un micro-uréomètre, E. Pozzi-Escot, un appareil pour micro-entraînement par la vapeur d'eau (1904), Léon Vigreux, le premier ouvrier de France, des tubes absorbants, des colonnes à pointes, J. Labeyrie et M. Pellé, un appareil automatique pour doser le radon dans l'air, C. Moureu et A. Lepape, un autre appareil pour le dosage des gaz rares dans les eaux minérales, E. Kohn-Abrest, puis M. Nicloux, puis L. Truffert et M. Duvoir, des appareils pour l'extraction des gaz contenus dans le sang, Rateau, son manomètre à cloche flottante, Pitot, le tube qui porte toujours son nom, C. Eichner et M. Prettre, un appareil pour produire un gaz en continu pendant plusieurs jours (1946), A. Chrétien et P. Galmiche, un gazomètre-mesureur, G. Claude, une burette-mesureur et absorbeur pour l'acétylène (1909), R. Egalon et R. Vanhille, un dispositif pour le dosage en continu de traces d'oxygène dans le mélange  $N_2 + 3H_2$  (1949), G. Ribaud, un mesureur de débit. Notons enfin que C. Barlet (1948) a adjoint une contreburette à la burette de Bunte, que Gay-Lussac a adapté une soupape à la base de l'eudiomètre pour empêcher les gaz d'être évacués au moment d'une explosion trop brutale et que Jules Violle (1841–1923) a effectué diverses explorations de l'atmosphère terrestre par ballons-sondes.

## APPAREILLAGE POUR LA PRESSION ET LE VIDE

En 1867, E. Carré a construit la première machine à faire la glace et en 1870, L. Cailletet (1832–1913) a présenté la pompe qui devait lui servir quatre ans plus tard à liquéfier l'oxygène et l'azote. Fernand Holweck (1890–1941, assassiné par les Allemands) a inventé, entre autres, la pompe à vide moléculaire; Nicolle a construit une étuve à vide et Adolphe Wurtz (1817–1884) a présenté la trompe à eau indispensable dans tous les laboratoires. Pour conserver l'air liquide, Arsène D'Arsonval déjà cité a construit les vases de verre à double paroi plus connus sous le nom de Dewar quand ils furent argentés. Georges Charpy (1865–1945) à l'aide du pendule qui porte son nom a étudié la résilience des métaux.

## APPAREILLAGE COURANT DE LABORATOIRE

François Raoult (1830–1901) dont le nom reste attaché aux déterminations des masses moléculaires, a construit des cryomètres, des ébulliomètres, des tensiomètres. René Dutrochet (1776–1847) découvrant l'osmose devait construire des parois semi-perméables. Pierre Lecomte du Noüy (1883–1947) a mesuré la tension superficielle des liquides par la méthode d'arrachement de l'anneau tandis que Dognon et Aribat imaginaient un autre tensiomètre et que Emile Duclaux (1840–1904) nous a donné un stalagmomètre toujours en usage. C'est Etienne Ossian Henry (1798–1873) qui a construit la première burette à robinet (de cuivre), Gay-Lussac, la première pipette de 2.5 ml, C. Duval, une microburette au 1/100 ml (en 1922), une micro-ampoule à décantation sans robinet et préconisé l'emploi de la soie de verre pour garnir les baguettes filtrantes et les creusets de Gooch. Chamberland (1851–1908) collaborateur de Pasteur et député du Jura, inventa un filtre ou bougie pour purifier l'eau d'alimentation et pour faire des bouillons de culture stériles. Roberval est connu pour sa balance, Fortin pour son baromètre, Danguoumeau pour son microbroyeur, Le Chatelier pour son moule à aiguille et son densimètre pour ciments, Vicat pour son appareil de prise des ciments ainsi que M. Guichard, Petri pour ses boîtes plates cylindriques, Jalade pour son perforateur, G. Bertrand, puis R. Delaby et R. Charonnat pour leurs séparateurs de fractions, Delattre pour son tube à distiller, Robert pour sa célèbre colonne à rectifier, Alluard pour son hygromètre, Jaulmes pour son picnomètre, Blaine pour son perméabilimètre et son granulomètre pour ciments, F. Martin pour sa balance de sédimentation et un ébullioscope, Aubin, puis Aubin et Schlösing pour leur appareil à serpentin d'étain permettant de distiller l'ammoniac, Dornic pour son thermolactodensimètre; enfin, Girardet a construit un valet universel en acier pour supporter ballons et capsules.

## LA SONDE DE CASTAING

C'est en 1951 que Raymond Castaing présenta une thèse de microanalyse par sonde électronique et le premier appareil fut mis au point dans les laboratoires de l'ONERA (Office national d'études et de recherches aérospatiales) à Chatillon, dont il est maintenant directeur général tout en remplissant les fonctions de professeur de physique à la Faculté des Sciences d'Orsay. Le premier modèle commercial fut présenté à l'exposition de physique en juin 1955 et une douzaine de firmes construisent maintenant des microsondes de divers types qui intéressent les laboratoires de métallurgie et de minéralogie. Il est difficile, à l'heure actuelle de trouver un autre exemple de technique analytique aussi simple dans son mode opératoire et fournissant une interprétation directe des résultats expérimentaux.

Le principe de la méthode est maintenant enseigné partout. Un faisceau de rayons électroniques focalisé avec précision et dont le diamètre est moindre que  $1\ \mu\text{m}$  est dirigé sur un point particulier de la surface de l'échantillon dont il faut déterminer la composition chimique sans attaque, sans décomposition d'aucune sorte. Le très petit volume de substance irradiée, environ  $1\ \mu\text{m}^3$  émet alors un spectre de rayons-X complexe qui comprend les radiations caractéristiques des divers éléments présents au point frappé. L'analyse spectrographique de ce

## DU BERTHOLLIMETRE DE DESCROIZILLES A LA SONDE DE CASTAING

Le spectre de rayons-X permet de déterminer les concentrations respectives des éléments au point d'impact. La grande nouveauté réside dans le caractère ponctuel de l'analyse qui fut rendu possible par les techniques d'optique électronique. Le métallurgiste, par exemple, est capable d'analyser pratiquement tous les précipités et inclusions qu'il peut voir dans son microscope métallographique.

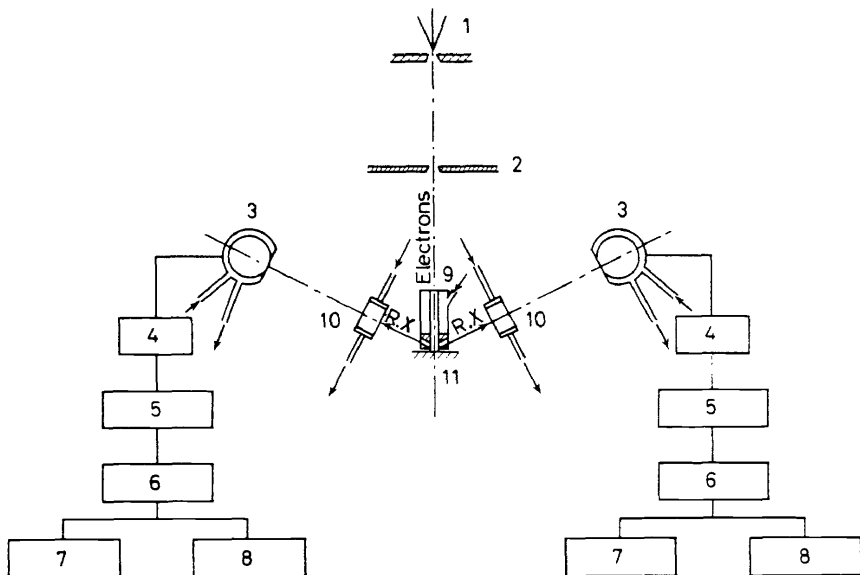


Figure 4. Schéma du montage expérimental. 1. Canon à électrons, 2. Diaphragme, 3. Compteurs, 4. Préamplificateurs, 5. Amplificateurs linéaires, 6. Sélecteurs d'amplitude, 7. Comptages, 8. Intégrateurs, 9. Refroidisseur, 10. Filtres, 11. Echantillon

Le montage (Figure 4) se compose d'une enceinte sous un vide de  $10^{-4}$  mm de mercure dans laquelle se trouvent le canon à électrons, le dispositif anticontamination (pièce de cuivre creuse refroidie par remplissage avec l'air liquide), l'échantillon à analyser, les témoins, les filtres et les compteurs proportionnels (à flux d'argon + méthane). A l'extérieur de cette enceinte deux chaînes électroniques de même gain permettent de compter les impulsions fournies par les compteurs. Les cibles sont fixées sur un porte-échantillon avec un témoin de composition connue. Les filtres sont des enceintes cylindriques fermées aux deux extrémités par des fenêtres en collodion. Le montage est un raffinement de l'appareil qui avait servi à Moseley en 1913-1914 pour établir sa célèbre loi.

On voit donc dans cet exposé trop bref à mon sens—car tout le monde n'est pas cité—qu'à côté de la découverte des grandes lois comme celles de Proust, de Dulong et Petit, de Berthelot sur le coefficient de partage, des colorations comme celle de l'iode par l'amidon, des réactions volumétriques comme celles de Marguerite pour le fer, de Charpentier pour l'argent, de Baubigny pour le brome, les Français, bricoleurs par tempérament, ont apporté par leurs appareils variés un appoint sérieux pour le développement de la chimie analytique. Ils

CLEMENT DUVAL

se sont bien rendu compte, et Marcelin Berthelot en tête, qu'il était impossible de faire une belle synthèse si l'on ne pouvait pas l'appuyer par une analyse rigoureuse et pour faire une bonne analyse, il est nécessaire d'avoir de bons appareils.