

RECHERCHES SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE CARBONIQUE

DANS LE SPECTRE SOLAIRE,

PAR LES PARTIES VERTES DES VÉGÉTAUX;

PAR M. C. TIMIRIAZEFF (1).

I. — DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES.

Avant d'exposer les résultats obtenus dans une série d'expériences entreprises sur un sujet traité par tant de savants distingués, M. Draper en première ligne (2), je me crois obligé d'indiquer sommairement la portée théorique et les difficultés expérimentales que présente ce genre de recherches (3).

L'action de la radiation solaire se manifestant sous plusieurs aspects différents comme effet chimique, comme effet calorifique et lumineux, on s'est demandé naturellement à laquelle de ces propriétés de la lumière on pouvait rapporter son rôle, dans la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux. Mais, toutes les tentatives pour rattacher le phénomène en question à l'une de ces propriétés de la lumière ayant échoué, comme le prouve l'étude critique des travaux faits jusqu'à ce jour, il restait encore une hypothèse, celle signalée par M. Ed. Becquerel (4), par M. Jamin (5), et qui plus récemment a été dé-

(1) Extrait d'un Ouvrage *Sur l'assimilation de la lumière par les végétaux*. Saint-Petersbourg, 1875; publié en langue russe.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XI, p. 214.

(3) Le travail original contient une analyse critique détaillée, surtout au point de vue des méthodes employées, de tout ce qui a été fait antérieurement à ce sujet, mais cette partie de l'Ouvrage, s'adressant plutôt à l'attention des botanistes, serait déplacée dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Elle trouvera sa place dans un recueil de Botanique.

(4) *La Lumière*, etc., t. II, p. 278.

(5) *Cours de Physique*, t. IV.

veloppée avec beaucoup d'habileté par M. Lommel ⁽¹⁾, et jusqu'à un certain point vérifiée par les expériences de M. N. Müller. La réduction de l'acide carbonique ne pourrait-elle dépendre de certains rayons spécifiques, des rayons, par exemple, qui sont absorbés par la chlorophylle? D'un côté, il est évident que les rayons qui traversent la feuille sans en être absorbés ne sauraient avoir d'effet; d'un autre côté, il est parfaitement établi que la présence de la chlorophylle est une condition indispensable pour que le phénomène ait lieu. Dès lors il était tout naturel de mettre cette fonction de la chlorophylle en rapport direct avec ses propriétés optiques, avec son absorption élective de la lumière. Cette manière de voir, si plausible en elle-même et parfaitement en accord avec les données générales de la photochimie, recut un nouveau point d'appui au moment où M. E. Becquerel, par une belle expérience sur l'effet photographique de la chlorophylle, venait démontrer que cette substance pouvait effectuer la décomposition des sels d'argent précisément dans les régions du spectre qui correspondent à ces bandes d'absorption ⁽²⁾.

C'est surtout dans le but de vérifier cette hypothèse que les recherches suivantes ont été entreprises.

L'ensemble d'une recherche de ce genre comprend deux côtés : le côté physique ou optique et le côté chimique ou analytique. Il faut d'abord isoler les faisceaux lumineux dont se compose la lumière blanche, et ensuite étudier, d'une manière précise, les effets chimiques produits. L'Optique met à notre disposition deux méthodes pratiques pour isoler les faisceaux de lumière de réfrangibilités diffé-

⁽¹⁾ *Annalen der Physik und Chemie*, t. CXLIII, série 568; t. CXLV, série 442.

⁽²⁾ *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIX, p 185.

rentes : la méthode des écrans colorés (verres, liquides), et celle du prisme (¹). Les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes pourraient être résumés ainsi : la première, fort commode au point de vue analytique, n'est pas exacte au point de vue optique ; la seconde méthode, exacte au point de vue optique, présente de grandes difficultés au point de vue analytique. Voici les causes d'erreur présentées par la première méthode : 1^o les faisceaux de lumière transmis par les milieux colorés ne présentent pas au spectroscope des bords bien définis ; 2^o les rayons mêmes qui sont transmis par le corps coloré éprouvent une extinction sensible, dont il serait difficile d'évaluer le degré. Ces deux causes réunies ne permettent pas de juger si la relation d'intensité des différents rayons transmis par les milieux colorés est restée la même qu'avant la transmission, et par suite rendent impossible la comparaison directe des résultats obtenus ; 3^o il est impossible d'isoler au moyen de cette méthode des faisceaux de lumière suffisamment étroits, pour parvenir à bien préciser la position maximum du phénomène étudié dans le spectre solaire : voilà pour les défauts de cette méthode. En revanche, comme il vient d'être dit, elle présente de grands avantages au point de vue analytique : elle n'affaiblit pas considérablement la lumière employée, et permet d'opérer sur des surfaces vertes de grandeur voulue ; par conséquent, les quantités d'acide carbonique décomposé étant considérables, l'analyse ne présente pas de difficultés (²).

(¹) La troisième méthode, celle des spectres de diffraction, la plus précise, et dont l'emploi serait du plus haut intérêt théorique, présenterait des difficultés expérimentales insurmontables, du moins pour le moment.

(²) C'est pour cela que dans des recherches préalables, publiées en 1869 (voir *Botanische Zeitung*, 1869), j'ai eu recours à cette méthode des écrans colorés.

On évite tous les inconvénients qui s'attachent à la première méthode en isolant les faisceaux lumineux au moyen du prisme ; dans ce cas, les résultats sont strictement comparables, l'effet produit ne dépendant que de la propriété spécifique des rayons (1). Du reste cette méthode ne conduit à des résultats précis qu'à condition que le spectre employé soit pur, ce qui a lieu quand la fente ne dépasse pas une certaine largeur ; mais, un spectre perdant en intensité ce qu'il gagne en pureté, il est évident que, pour disposer d'une lumière suffisamment intense, on est obligé d'opérer dans un spectre de petites dimensions. Il en résulte que les parties vertes exposées aux différents rayons du spectre devront nécessairement présenter une petite surface, et, par conséquent, les quantités d'acide carbonique décomposé deviendront si minimes qu'elles échapperont aux moyens ordinaires d'analyse gazométrique.

C'est ainsi que, dès le début de ces recherches, l'expérimentateur se trouve en face de ce dilemme : ou bien il est obligé d'élargir la fente, afin d'augmenter l'intensité lumineuse, et, dans ce cas, la méthode perd toute sa précision ; ou bien il est forcé de chercher de nouvelles méthodes gazométriques, afin de pouvoir analyser de très-petites quantités de gaz (2).

(1) Et de la dispersion. L'influence de la dispersion sera discutée plus loin.

(2) Différents observateurs ont tâché d'é luder ces difficultés expérimentales de différentes manières. Les uns, comme M. Draper, ont préféré élargir la fente, afin d'augmenter l'intensité lumineuse et de pouvoir constater le phénomène d'émission de l'oxygène ; les autres, comme M. N. Müller, de Minden), en expérimentant dans un spectre pur (à en juger d'après les détails mentionnés), n'ont pas pu constater le phénomène d'une manière directe. D'autres encore, comme M. Pfeffer, ont pensé tourner l'obstacle en substituant aux méthodes exactes de l'analyse chimique une vieille méthode de Dutrochet, dont l'insuffisance a été complètement démontrée, surtout par M. Van Tieghem. En outre, comme M. Pfeffer opérait dans un spectre impur, ses recherches, les dernières qui aient été faites

J'ai adopté la dernière alternative. J'ai tâché de modifier une des méthodes gazométriques actuellement en usage, afin de l'appliquer à ce cas spécial, l'analyse de très-petites quantités de gaz.

J'ai adopté la méthode de Doyère, parce qu'elle présente trois grands avantages qui ne se rencontrent dans aucune autre méthode : elle rend facile le transvasement des gaz, tant avant qu'après leur introduction dans le tube mesureur ; elle permet l'emploi de réactifs liquides, et elle dispense de l'emploi du baromètre et du thermomètre. Si j'ajoute que, dans toutes les opérations de l'analyse, les gaz ne rencontrent sur leur parcours ni robinet, ni mastic, j'aurai résumé les motifs qui m'ont décidé à donner la préférence à cette méthode ingénieuse. Du reste elle est d'un emploi trop général pour qu'il soit nécessaire de m'arrêter sur les détails. Les deux opérations principales, le transvasement des gaz et l'absorption par les réactifs, se faisant au moyen de la pipette, sur une cuve à mercure de forme spéciale, c'est sur cette partie de l'appareil que devait se porter mon attention. Pour mesurer avec précision de petits volumes de gaz, il faut employer comme mesureurs des tubes gradués dont le diamètre intérieur ne dépasse guère 2 à 3 millimètres. Il est évident que, dans ce cas, le bec de la pipette doit être formé par un tube si mince que toute manipulation avec l'appareil cesserait d'être possible en raison de son extrême fragilité.

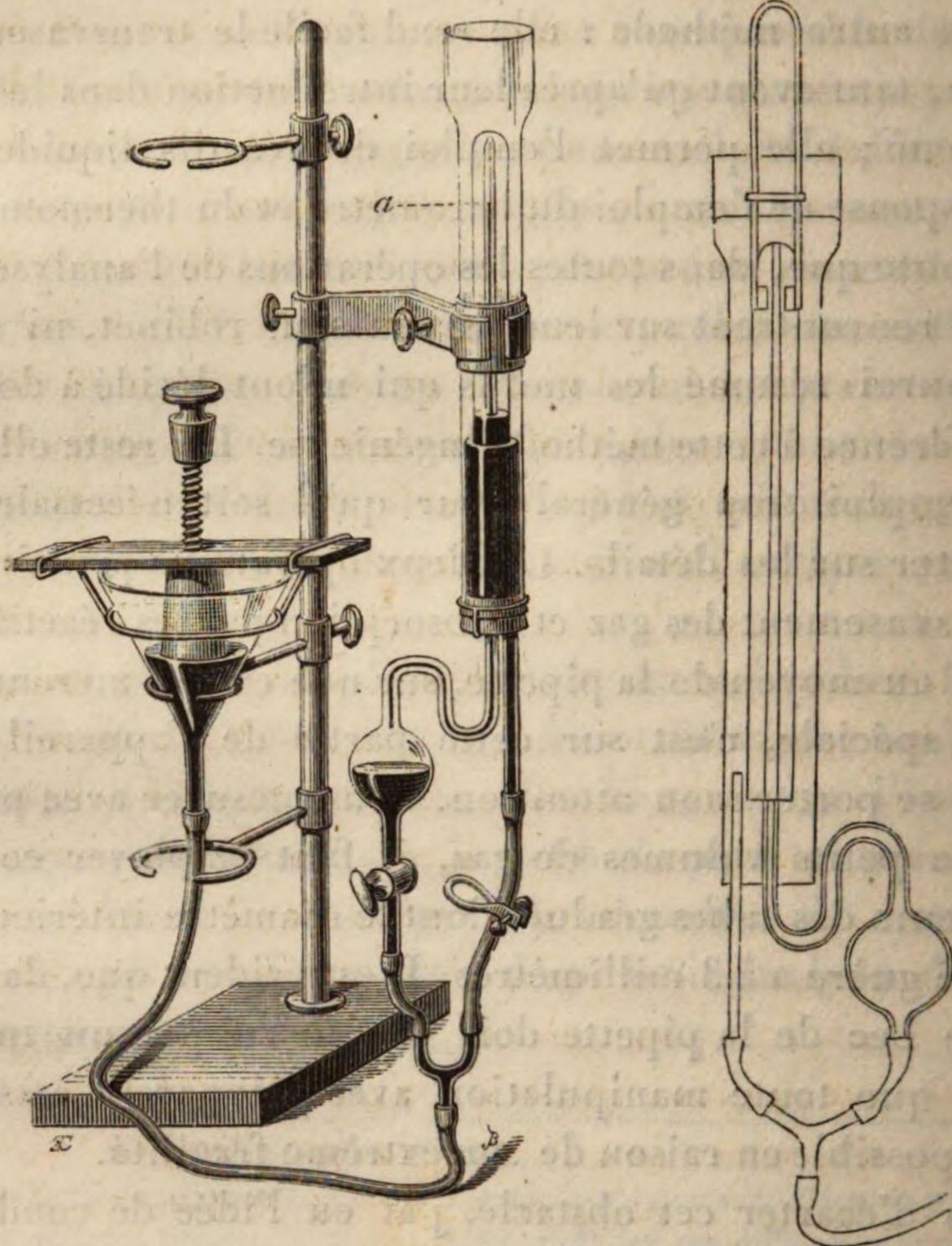
Afin d'écartier cet obstacle, j'ai eu l'idée de combiner la pipette et la cuve en un seul système rigide qui est représenté dans les *fig. 1* et *2*. Le cylindre en verre, évasé dans sa partie supérieure, correspond à la cuve

sur ce sujet, et qui semblent avoir mérité l'approbation générale des botanistes allemands, sont néanmoins les moins précises de toutes, étant entachées d'une double cause d'erreur, tant au point de vue analytique qu'au point de vue optique.

à mercure au fond de laquelle est fixé à demeure le bec très-effilé de la pipette. Cette cuve enveloppe comme un manchon le bec allongé de la pipette. Grâce à cette disposition du bec, et surtout grâce au peu de largeur de la

Fig. 1.

Fig. 2.



partie rétrécie de la cuve qui rend impossible tout mouvement transversal du tube mesureur, ou de l'éprouvette contenant le gaz, et qu'on plonge dans le mercure environnant le bec, cet appareil, en apparence si fragile, ne l'est nullement. Le bec effilé de cette pipette, en effet, est beaucoup moins sujet à se casser que le bec plus fort de la pipette Doyère.

Pour effectuer le transvasement des gaz au moyen de la pipette Doyère, on est obligé d'aspirer ou de souffler ; dans mon appareil, le jeu des poumons est remplacé par la pression de la colonne mercurielle. A cet effet, la partie inférieure de la boule de la pipette communique, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec un entonnoir en verre auquel on peut donner différentes positions sur le support commun de l'appareil ; cet entonnoir, en même temps, est en communication directe avec le fond de la cuve à mercure (*fig. 2*), de sorte qu'on peut à volonté faire passer le mercure, tantôt droit dans l'entonnoir, tantôt en lui faisant traverser le corps de la pipette. C'est ainsi qu'on est mis à même de changer à volonté le niveau du mercure dans la cuve et dans la pipette, de faire agir la pression de la colonne mercurielle, soit dans un sens, soit dans un autre ; en un mot, d'aspirer le gaz dans la pipette ou de l'en chasser.

Ces dispositions étant connues, l'emploi de l'appareil est facile à concevoir : s'agit-il, par exemple, de mesurer avec précision quelques bulles de gaz recueillies dans une éprouvette, on opère comme il suit : on baisse l'entonnoir qui est vide, on transporte l'éprouvette contenant le gaz, en se servant d'une pince et de la cuiller de Doyère, sur la cuve ; on la plonge jusqu'à ce que le bec de la pipette vienne toucher la partie supérieure de l'éprouvette (*fig. 2*). On ouvre le robinet (ou bien la pince), et tout le gaz passe dans la boule de la pipette ; on retire alors l'éprouvette et l'on met à sa place le tube mesureur rempli de mercure ; cela fait, on fait passer l'excès de mercure de la cuve directement dans l'entonnoir, au moyen de la seconde branche du tube en caoutchouc ; on monte l'entonnoir, on ouvre le robinet de la pipette, et le transvasement est accompli. On transporte le tube mesureur dans l'appareil Doyère, pour faire la lecture, en se servant du régulateur.

Mais la pipette Doyère ne sert pas uniquement de transvaseur, elle sert en même temps pour absorber les gaz par les réactifs liquides et c'est là même son emploi principal. Pour faire agir le réactif, il faut introduire le gaz dans la pipette, l'agiter pendant quelques instants et le transvaser dans le tube mesureur. C'est l'opération principale et en même temps la plus délicate de toute l'analyse. Il faut posséder un certain degré d'adresse pour arrêter le niveau du réactif juste au moment où il arrive à l'orifice du bec, afin que le réactif ne puisse pas pénétrer dans le tube mesureur ; et encore l'expérimentateur le plus habile n'est jamais sûr de son fait.

Dans mon appareil, cette opération se pratique facilement au moyen de la disposition suivante : on met d'abord l'entonnoir à une hauteur telle que, le robinet de la pipette étant ouvert, le réactif ne puisse pas atteindre l'orifice du bec, et s'arrête à quelque distance *a* (*fig. 1*). Mais, pour que la mesure du gaz soit faite avec toute la précision nécessaire, il faut que le réactif parvienne juste à l'orifice du bec, sans toutefois déborder dans le tube mesureur. On arrive à ce résultat en plongeant dans le mercure le petit pilon en ébonite ajusté, au moyen d'une vis micrométrique, à la plaque (de même substance) qui repose sur le bord de l'entonnoir (*fig. 1*) ; à mesure que le pilon s'enfonce, le niveau du mercure monte dans l'entonnoir, et en même temps le niveau du réactif monte dans le bec ; quand il est arrivé au bout, on ferme le robinet. C'est ainsi que cette opération délicate, la décantation, pour ainsi dire, du gaz, sans perte possible et sans irruption du réactif dans le tube mesureur, se pratique avec une facilité et une certitude de succès parfaitement indépendantes de l'habileté personnelle de l'observateur.

Les avantages que présente cet appareil peuvent être résumés ainsi :

I. Il tient lieu de deux appareils à la fois : c'est une

pipette-cuve. Grâce à cette disposition, la pipette perd sa fragilité et en même temps l'appareil entier exige très-peu de mercure, le diamètre du cylindre se réglant sur les dimensions du tube mesureur et la même quantité de mercure se trouvant tantôt dans la cuve, tantôt dans la pipette (dans l'entonnoir), c'est-à-dire dans la partie de l'appareil où l'on en a besoin (¹).

II. Il rend toutes les opérations d'une netteté et d'une précision qui ne laissent rien à désirer, sans réclamer une habileté spéciale de la part de l'expérimentateur.

III. Il permet d'employer comme tubes mesureurs des tubes très-étroits, ce qui rend possible d'évaluer avec toute la précision voulue des $\frac{1}{1000}$ et même jusqu'à des $\frac{1}{10000}$ de centimètre cube ; c'est là le but principal que je me suis proposé d'atteindre.

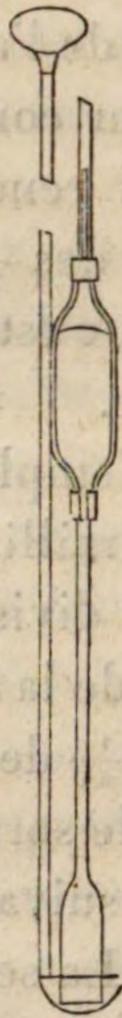
Le tube mesureur que j'employais pour les recherches suivantes était gradué en millimètres ; en le jaugeant au mercure j'ai trouvé qu'une division = 0,0075 de centimètre cube. En me servant de la lunette de Doyère, j'aurais pu facilement mesurer les $\frac{1}{100}$ de division ; mais je me contentai de mesurer les $\frac{1}{10}$, de sorte que je pouvais évaluer les 0,0007, et les résultats suivants sont exprimés en millièmes de centimètre cube. La seule objection qu'on pourrait faire de l'emploi de tubes mesureurs de ce calibre, c'est que la dépression capillaire du mercure doit intervenir considérablement ; mais, toutes les mesures se faisant dans le même tube, cette objection ne s'applique pas aux recherches suivantes où il n'était question que de mesures relatives. L'influence de la température sur la dépression capillaire était aussi négligeable dans les limites de tem-

(¹) Cette propriété d'exiger très-peu de mercure en fait un appareil portatif ; il suffirait de donner à la partie de l'appareil Doyère, où se fait la mesure des gaz, une réduction analogue pour en faire un appareil de voyage.

pérature où se faisait l'analyse. Du reste, il est évident que, pour des déterminations absolues, on n'aurait qu'à établir, par une recherche préalable, la constante de dépression mercurielle pour le tube employé.

Comme, dans mes expériences, j'avais affaire non-seulement à de petites quantités de gaz, mais encore à de petites quantités d'un mélange gazeux renfermant de

Fig. 3.



faibles proportions du gaz qu'il s'agissait de déterminer, j'étais obligé, à moins d'employer des tubes et des pipettes d'une longueur qui aurait rendu toutes les manipulations très-incommodes, de donner à mes tubes la forme qui est représentée sur la *fig. 3*. Le col du tube est gradué, et tout le tube jaugé en évaluant le poids du mercure correspondant à un certain nombre de divisions. La partie supérieure est cylindrique (au lieu d'être sphéroïdale comme dans les tubes de Doyère), afin de rendre le diamètre de la cuve, et par conséquent la quantité de mercure, aussi petits que possible. La partie inférieure du tube est

évasée, afin de pouvoir contenir le gaz qui pourrait être déplacé par le bec de la pipette, si l'on venait trop brusquement enfoncer le tube mesureur sous le mercure ; en même temps cet évasement permet de trouver facilement, en tâtonnant, le bec de la pipette, qui se trouve naturellement toujours au-dessous du niveau du mercure ⁽¹⁾. Les opérations analytiques étant connues, considérons maintenant les conditions physiques et physiologiques qu'il était nécessaire de remplir, afin de donner à l'expérience toute la précision nécessaire. La pièce où se faisaient les expériences étant à la hauteur du sol, du côté sud-ouest, on pouvait embrasser un horizon plus étendu en plaçant l'héliostat sur une colonne construite à quelque distance de la fenêtre. L'appareil était un héliostat Silbermann, grand modèle, de Duboscq. Le faisceau de lumière réfléchi par le miroir de l'héliostat était projeté sur une lentille de 13 centimètres d'ouverture, adaptée au volet. Presque au foyer des rayons convergents envoyés par la lentille, se trouvait une fente de S' Gravesend dont la largeur ne dépassait guère 1 millimètre. Afin de rendre la pièce où se faisaient les expériences parfaitement obscure, on disposait, entre la lentille et la fente, un cône, en carton noirci en dedans, qui interceptait la lumière diffuse. Sur le trajet du faisceau lumineux, derrière la fente, se trouvaient encore une lentille et un prisme à sulfure de carbone. C'est en approchant ou en éloignant cette dernière lentille qu'on arrivait à donner au spectre projeté sur un écran les proportions voulues. Pour juger de la pureté du spectre, on interposait

(1) Pour rendre cette opération, qui est la seule qui exige un peu d'habileté de la part de l'expérimentateur, parfaitement indépendante de cette habileté personnelle, il suffirait de donner à la partie évasée du tube des dimensions correspondant exactement à la partie rétrécie de la cuve. Dans ce cas, pourvu que le bec soit bien centré, l'opération se ferait sans aucun tâtonnement. Du reste, un peu de pratique avec l'appareil suffit pour convaincre que ces précautions sont à peine nécessaires.

sur le passage lumineux une cuve à faces parallèles contenant une dissolution de chlorophylle. Le spectre était considéré comme suffisamment pur quand *toutes les bandes* de cette substance étaient parfaitement définies. Du reste, l'écran étant strictement au foyer, on pouvait même entrevoir la ligne D, et, en rétrécissant un peu la fente, on voyait apparaître les lignes B, C, E, F, G ; au contraire, à mesure qu'on élargissait la fente, on voyait disparaître les bandes d'absorption du milieu, tandis que la bande caractéristique de la chlorophylle, entre B et C, devenait diffuse ⁽¹⁾. La hauteur de l'image spectrale était environ de 8 à 10 centimètres. Je n'ai pas déterminé l'intensité lumineuse du spectre ainsi obtenu, mais un calcul approximatif (c'est-à-dire en ne tenant pas compte de la déperdition de la lumière, par suite des diverses réflexions et de l'absorption subie par le rayon sur son passage) permettait d'admettre que la lumière était réduite à $\frac{1}{6}$ de la lumière solaire directe.

Les conditions physiologiques dans lesquelles il était nécessaire de se placer, afin d'obtenir des résultats auxquels on pouvait se fier, peuvent être résumées ainsi : exposer à une lumière aussi intense que possible des parties vertes de nature identique. De prime abord, on pourrait supposer qu'il serait indifférent de placer dans un spectre étendu des surfaces vertes considérables, ou bien d'exposer des surfaces plus petites à un spectre plus intense, pourvu qu'on utilisât toute la lumière disponible ; mais il n'est pas difficile de démontrer que le résultat obtenu dans l'un et l'autre cas serait bien différent. Il faut toujours avoir en vue que, dans tout organe vert exposé à la lumière, deux phénomènes inverses ont lieu à la fois :

(1) Telle était la constitution du spectre, quand la fente avait 2 millimètres de largeur. M. Pfeffer employait une fente de 3 millimètres, ce qui suffit pour expliquer les résultats de ses expériences.

la réduction de l'acide carbonique par suite de la fonction chlorophyllienne, et la formation de l'acide carbonique, par suite de la respiration ; quand l'intensité lumineuse dépasse un certain minimum, ces deux fonctions peuvent arriver à un équilibre, et enfin la seconde peut prendre le dessus et masquer les résultats de la première. Mais, la respiration étant en rapport direct avec la surface (ou plutôt avec la masse de l'organe), il est facile de comprendre qu'on se placerait dans des conditions plus favorables pour obtenir des résultats plus évidents, en faisant agir une lumière intense sur une petite surface, qu'en agissant en sens contraire.

Les belles recherches de M. Boussingault ayant démontré qu'on pouvait expérimenter sur des feuilles détachées de la plante ou sur des morceaux de même feuille, j'ai cru me placer dans les conditions les plus favorables pour obtenir des résultats strictement comparables en me servant de morceaux de surface égale taillés dans une même feuille. Pour qu'une feuille puisse satisfaire à ces conditions, elle doit être parfaitement homogène, tant par rapport à la coloration que par rapport à la nervation, et présenter en même temps une surface assez considérable pour qu'on puisse la couper en 5 ou 6 parties égales. Ce n'étaient pas là encore toutes les conditions qu'on avait droit d'exiger d'une feuille servant à l'expérience. La respiration étant, comme il vient d'être dit, en rapport avec la masse de la feuille, il y avait avantage à donner la préférence à des feuilles aussi minces que possible. Il y avait même double avantage à diminuer autant que possible le volume de la feuille, car on ramenait ainsi à un minimum les phénomènes de diffusion, de simple absorption de l'acide carbonique par les fluides des cellules qui, sans cela, pourraient intervenir et modifier les résultats. En effet, dans les conditions où je me suis placé, cette cause d'erreur pouvait être négligée comme ne dépassant pas les limites d'erreur dont était sus-

ceptible la méthode employée. De toutes les feuilles qui se trouvaient à ma disposition, les feuilles de bambou semblaient répondre aux conditions qui viennent d'être imposées, de la manière la plus complète. Elles présentaient une faible épaisseur et une grande uniformité de surface et de teinte, unies à des dimensions telles qu'on pouvait, en enlevant le nerf médian et les parties basales et apicales de la feuille, la couper en morceaux de dimensions nécessaires. En général, la surface de chacun était de $0^m, 10$; elle variait un peu d'une expérience à l'autre, suivant la grandeur de la feuille, mais les morceaux employés dans une même expérience étaient strictement égaux.

Les morceaux de feuille étaient introduits dans des éprouvettes dont le diamètre intérieur était de 10 à 12 millimètres. Les éprouvettes, remplies d'abord de mercure, étaient remplies, par déplacement, jusqu'à une ligne marquée sur le verre, par un mélange préparé d'avance dans un petit gazomètre, et contenant de l'air avec addition de 5 pour 100 (environ) d'acide carbonique. En même temps, on remplissait du même mélange gazeux une éprouvette témoin, de même grandeur, qui servait pour l'analyse précise du mélange employé. Les éprouvettes renversées sur une cuve à mercure étaient maintenues dans une position verticale au moyen d'un support de forme spéciale. Au lieu de pinces, de petites plaques mobiles en bois, doublées de liège, venaient appuyer sur les éprouvettes de haut en bas, en les pressant contre le fond de la cuve muni d'une plaque en caoutchouc. Cette disposition permettait de donner aux éprouvettes toutes les positions possibles dans le spectre, de les serrer l'une contre l'autre, ou de les espacer en laissant les intervalles nécessaires. La petite batterie d'éprouvettes étant placée devant l'écran sur lequel se projetait le spectre, on faisait approcher ou reculer la lentille pour arriver à faire coïncider les dimensions du spectre avec la surface verte exposée, afin d'utiliser toute

la lumière disponible. Pour éviter les effets de diffusion de lumière latérale, les éprouvettes étaient séparées par des cloisons de carton noirci, de sorte que chaque morceau de feuille ne recevait que les rayons qui lui étaient destinés. Les éprouvettes étaient exposées dans le spectre comme il suit : la première était dans le rouge extrême, qui n'est pas absorbé par la chlorophylle, la seconde occupait la partie du rouge entre B et C, qui correspond à la bande d'absorption caractéristique de la chlorophylle ; la troisième, dans l'orangé, dans la partie correspondant à la seconde bande d'absorption ; la quatrième, dans la partie jaune, qui correspond au maximum d'intensité lumineuse (près de D, et, par conséquent, non loin de la troisième bande) ; la cinquième, dans le vert, un peu à gauche de la quatrième bande d'absorption de la chlorophylle. Les éprouvettes étant disposées ainsi, elles présentaient les couleurs correspondant aux parties du spectre qu'elles occupaient, la première, celle du rouge extrême, étant presque obscure. Mais venait-on à placer devant l'œil ou devant la fente une cuve à faces parallèles, contenant une solution de chlorophylle, que l'aspect de cette série d'éprouvettes changeait complètement : c'est la première qui se présentait (par un effet de contraste) d'un rouge assez vif, tandis que la bande placée entre B et C semblait parfaitement noire ; quant aux suivantes, elles continuaient à présenter les nuances correspondant aux parties du spectre qu'elles occupaient.

L'exposition à la lumière du spectre durait environ six heures. Il serait inutile de préciser davantage le temps d'exposition pour chaque expérience, les journées n'étant pas, à de rares exceptions près, parfaitement sereines, de sorte que, pour arriver à des chiffres absolus, il faudrait tenir compte des courts intervalles où le soleil était voilé.

Après l'insolation, on retirait rapidement, au moyen du transvaseur, les gaz des éprouvettes, afin d'éviter l'effet

inverse de la respiration qui se produisait tant que le gaz restait en présence des parties vertes, et l'on procédait à l'analyse⁽¹⁾. On mesurait d'abord les volumes de gaz retirés des éprouvettes; la composition du mélange employé étant déterminée d'avance sur le gaz de l'éprouvette témoin, on pouvait facilement calculer ce que chaque éprouvette contenait d'acide carbonique avant l'insolation. En traitant les gaz retirés des différentes éprouvettes par la potasse caustique (au moyen de la pipette), on arrivait à connaître la quantité d'acide carbonique qui s'y trouvait après l'exposition au spectre et, par conséquent, la différence, c'est-à-dire la quantité d'acide disparu ou apparu pendant l'expérience. Les recherches de M. Boussingault ayant prouvé que le volume de l'oxygène apparu correspond, à quelques millièmes près, au volume de l'acide carbonique disparu, et que, par conséquent, le volume total, avant et après l'insolation, reste sensiblement le même, ces différences entre les quantités d'acide carbonique calculées et celles déterminées par absorption après l'insolation, représentaient les quantités d'acide carbonique décomposées ou produites durant l'expérience. Une différence en moins signifiait qu'il y avait eu décomposition d'acide carbonique; une différence en plus signifiait qu'il n'y avait pas eu de décomposition, ou du moins que la fonction inverse, la respiration, l'emportait sur la décomposition. La plus grande quantité d'acide carbonique disparue qui a pu être constatée était de 462^{cc}; la plus grande quantité d'acide carbonique apparue = 144^{cc}. Passons maintenant en revue les sources d'erreur qui sont inhérentes à la méthode, et tâchons d'évaluer à quel point elles pourraient

(1) Cette opération de transvasement des gaz sans aucune perte se faisant si aisément, on pourrait, au besoin, faire agir les surfaces vertes sur un même volume de gaz pendant plusieurs journées, afin de rendre les résultats plus tranchés.

influencer les résultats obtenus ⁽¹⁾. Les différences d'acide carbonique, avant et après l'expérience, servant de mesure du phénomène étudié, toute cause pouvant avoir pour résultat une perte ou bien une production d'acide carbonique devait être envisagée comme source d'erreur. Une certaine quantité d'acide carbonique pouvait être absorbée par la feuille. Cette quantité pouvait être évaluée ainsi : le poids de 10 centimètres carrés de feuille de bambou étant 0^{gr},06, et après une dessiccation à 110 degrés 0^{gr},03, une surface de feuille pareille contenait, par conséquent, 0,03 de centimètre cube d'eau. La pression partielle de l'acide carbonique dans les éprouvettes étant de 0,01 jusqu'à 0,06 d'une atmosphère, la quantité de ce gaz dissoute par le morceau de feuille ne devait pas dépasser 0,0003 jusqu'à 0,0018 de centimètre cube, et par conséquent pouvait être considérée comme ne dépassant pas les limites d'erreur admissibles.

La seconde source d'erreur qu'il serait impossible d'éliminer consistait dans la production de l'acide carbonique par la feuille pendant le temps qu'on mettait à remplir ou à vider les éprouvettes contenant les morceaux de feuille. Quoique ces opérations, qui se faisaient à une lumière diffuse assez faible, ne durassent pas plus d'un quart d'heure, cependant, afin d'éliminer toute influence de cette source d'erreur sur les quantités relatives d'acide carbonique retrouvées dans les éprouvettes, je prenais la précaution de vider les éprouvettes dans le même ordre qu'elles avaient

(1) Il est presque superflu de mentionner qu'il ne sera question que des sources d'erreur inhérentes aux conditions spéciales de l'expérience, toutes les règles générales de la méthode gazométrique étant strictement observées. C'est ainsi que la mesure des gaz se faisait toujours dans l'appareil Doyère, en se servant de son régulateur; que les gaz, après le traitement par la potasse caustique, étaient transvasés au moyen d'une pipette dont les parois étaient humectées de quelques gouttelettes d'eau, afin de mesurer les gaz saturés de vapeur d'eau, etc., etc.

été remplies, de sorte que, toutes les portions de gaz analysées étant restées le même intervalle de temps en présence des parties vertes, les résultats obtenus étaient strictement comparables.

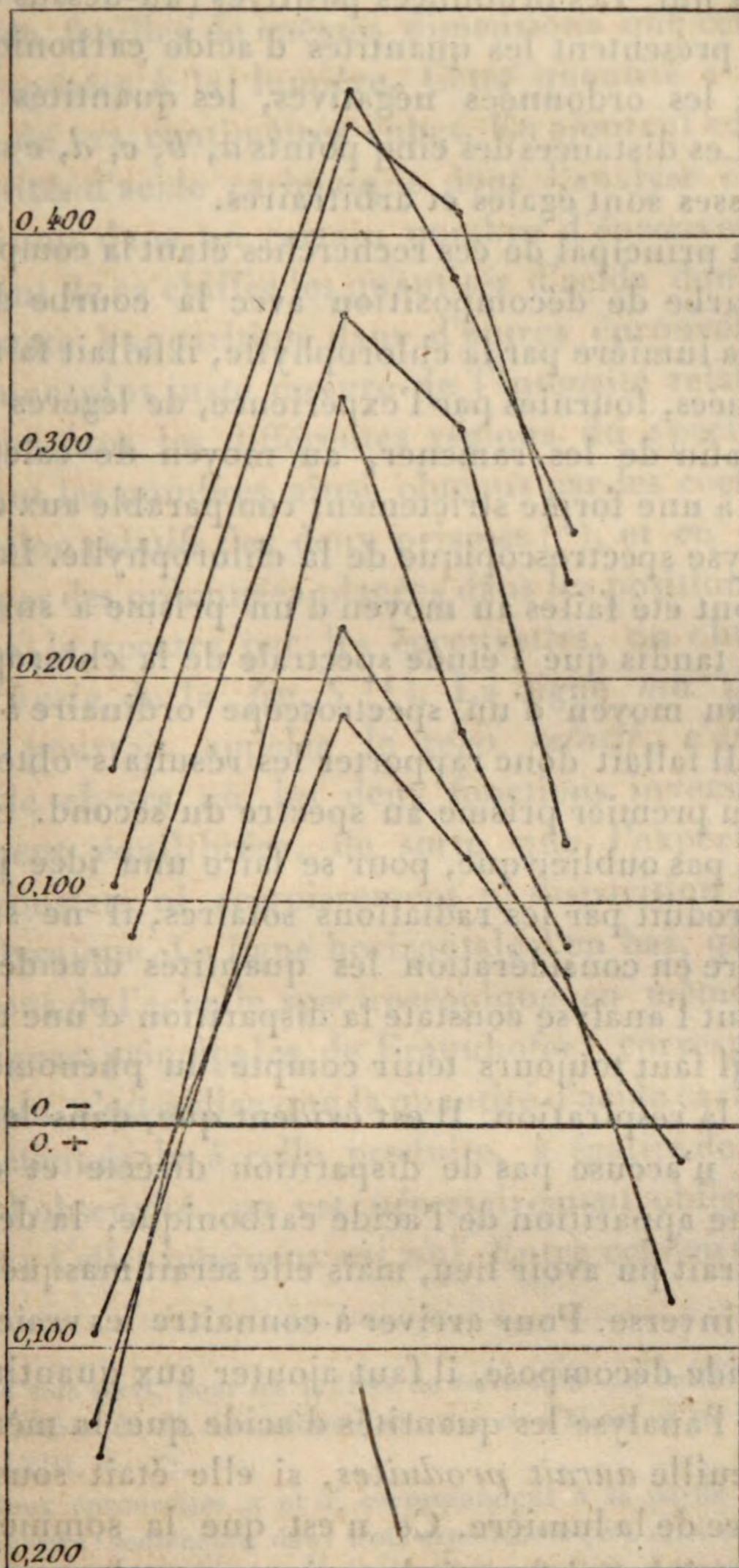
C'est ainsi que la règle principale de toute induction scientifique exigeant que toutes les conditions d'expérimentation, à l'exception d'une seule, celle dont on cherche l'effet (dans le cas présent, l'influence spécifique des différents rayons du spectre), soient identiques, était satisfaite, du moins autant que cela est possible dans des expériences sur des corps vivants.

La *fig. 4* présente, sous une forme graphique, les résultats de six séries d'expériences. Cette forme graphique nous permet de juger facilement du degré de confiance que peut inspirer la méthode d'analyse employée. Les cinq ordonnées, correspondant aux cinq points du spectre occupés par les éprouvettes, représentent, sur une double échelle, des colonnes d'acide carbonique (disparu ou apparu) dans le col de mon tube mesureur, vues à l'œil nu, tandis que, si j'avais voulu leur donner les dimensions qu'elles présentaient vues à travers la lunette dont je faisais usage, j'aurais dû les présenter sur une échelle 5 fois plus grande que celle de la figure. Ces considérations suffisent pour écarter tous les doutes sur le degré de précision dont la méthode est susceptible; elles démontrent suffisamment que les données représentées sur la figure sont bien des quantités réelles, tangibles, faciles à constater, et non pas le produit de calculs arithmétiques, comme cela arrive souvent dans des recherches de ce genre ⁽¹⁾.

(1) Cette remarque est provoquée, d'une part, par l'opinion avancée avec plus d'autorité que de savoir par M. Sachs, que des recherches de ce genre n'inspirent d'avance aucune confiance, vu l'impossibilité d'évaluer de si petites quantités de gaz; et d'un autre côté, par la pratique de certains observateurs (comme M. Pfeffer) d'exprimer les résultats de leurs analyses en centièmes de centimètre cube, tandis que les conditions de l'expérience garantissent à peine des dixièmes.

La ligne marquée 0 correspond à un état de choses tel.

Fig. 4.



que les deux fonctions, la décomposition et la production

de l'acide carbonique, sont strictement équilibrées, et que, par conséquent, l'effet de la feuille sur l'atmosphère ambiante est nul. Les ordonnées positives (au-dessus de la ligne 0), présentent les quantités d'acide carbonique décomposé; les ordonnées négatives, les quantités d'acide apparu. Les distances des cinq points *a*, *b*, *c*, *d*, *e* sur l'axe des abscisses sont égales et arbitraires.

L'objet principal de ces recherches étant la comparaison de la courbe de décomposition avec la courbe d'absorption de la lumière par la chlorophylle, il fallait faire subir à ces données, fournies par l'expérience, de légères modifications, afin de les ramener, au moyen de calculs fort simples, à une forme strictement comparable aux données de l'analyse spectroscopique de la chlorophylle. Les expériences ont été faites au moyen d'un prisme à sulfure de carbone, tandis que l'étude spectrale de la chlorophylle a été faite au moyen d'un spectroscope ordinaire à prisme de flint. Il fallait donc rapporter les résultats obtenus au moyen du premier prisme au spectre du second. Ensuite, il ne faut pas oublier que, pour se faire une idée juste du travail produit par les radiations solaires, il ne suffit pas de prendre en considération les quantités d'acide carbonique dont l'analyse constate la disparition d'une manière directe, il faut toujours tenir compte du phénomène inverse de la respiration. Il est évident que, dans les cas où l'analyse n'accuse pas de disparition directe et constate même une apparition de l'acide carbonique, la décomposition aurait pu avoir lieu, mais elle serait masquée par la réaction inverse. Pour arriver à connaître les vraies quantités d'acide décomposé, il faut ajouter aux quantités données par l'analyse les quantités d'acide que la même surface de feuille *aurait produites*, si elle était soustraite à l'influence de la lumière. Ce n'est que la somme de ces deux quantités qui fournit la vraie mesure du travail produit par la radiation. Afin de pouvoir introduire cette cor-

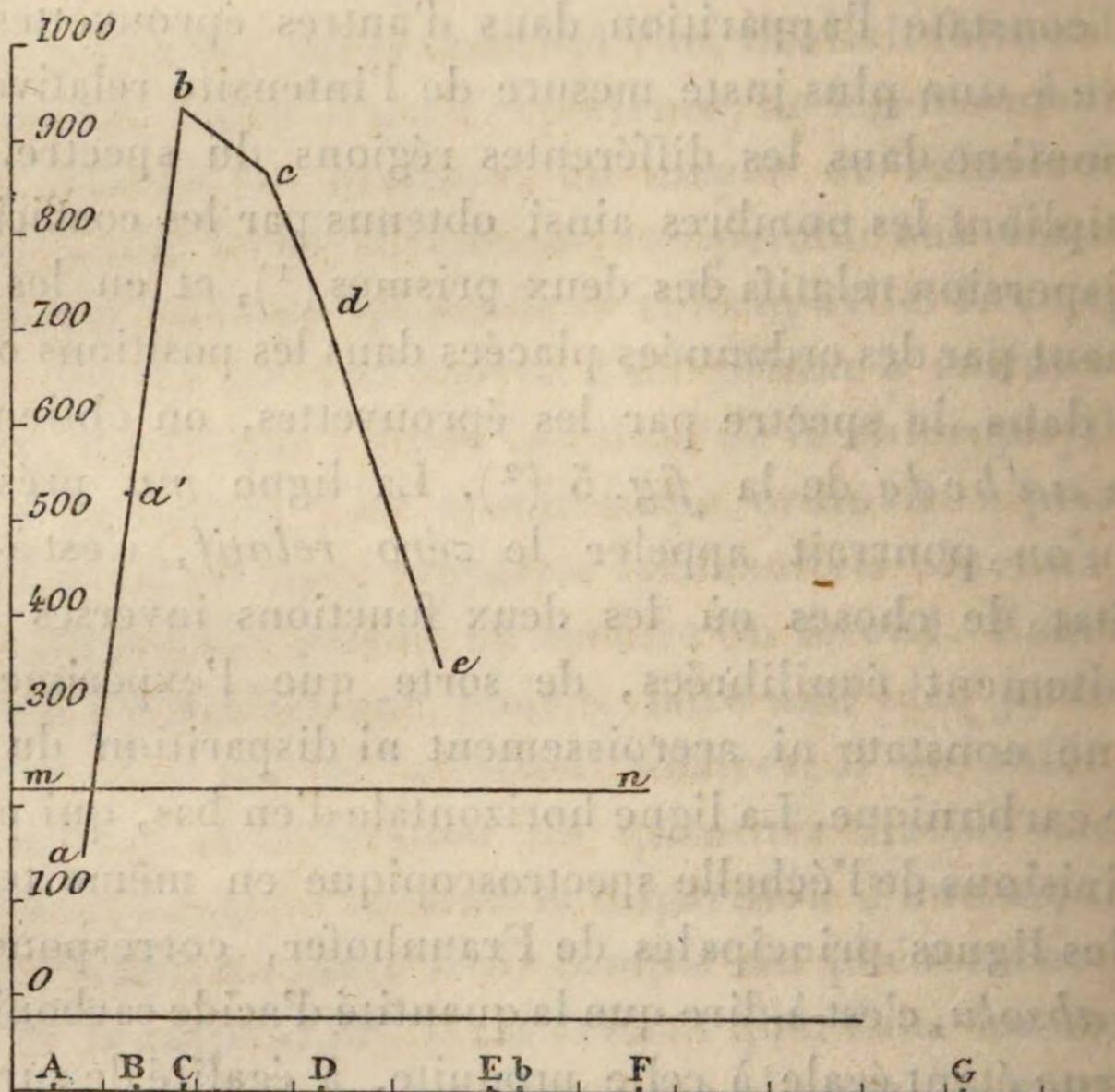
rection dans le calcul des résultats, j'ai déterminé dans plusieurs expériences les quantités d'acide carbonique produites par suite de la respiration à l'obscurité, par des surfaces de feuilles de mêmes dimensions que celles qui étaient exposées à la lumière. Cette quantité a été en moyenne de 22 centimètres cubes. En ajoutant ce chiffre aux quantités d'acide carbonique dont l'analyse constate la disparition dans un certain nombre d'éprouvettes, en retranchant de ce chiffre les quantités d'acide dont l'analyse constate l'apparition dans d'autres éprouvettes, on arrive à une plus juste mesure de l'intensité relative du phénomène dans les différentes régions du spectre. En multipliant les nombres ainsi obtenus par les coefficients de dispersion relatifs des deux prismes ⁽¹⁾, et en les exprimant par des ordonnées placées dans les positions occupées dans le spectre par les éprouvettes, on obtient la ligne *aa'bcde* de la *fig. 5* ⁽²⁾. La ligne *mn* présente ce qu'on pourrait appeler le *zéro relatif*, c'est-à-dire un état de choses où les deux fonctions inverses sont parfaitement équilibrées, de sorte que l'expérimentation ne constate ni accroissement ni disparition du gaz acide carbonique. La ligne horizontale d'en bas, qui porte les divisions de l'échelle spectroscopique en même temps que les lignes principales de Fraunhofer, correspond au *zéro absolu*, c'est-à-dire que la quantité d'acide carbonique apparue étant égale à celle produite, à égalité de surface verte, à l'obscurité, on est nécessairement obligé d'admettre que l'effet lumineux est nul. Entre ces deux lignes,

(¹) Je me suis servi, pour les indices de réfraction du sulfure de carbone, des chiffres de M. Gladstone (*Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LVIII, p. 117).

(²) Les deux éprouvettes *a* et *a'* correspondent à la partie rouge extrême du spectre : seulement, dans trois expériences (*a*), elles étaient placées du côté gauche ; dans trois autres expériences (*a'*), du côté droit de cet espace.

le zéro absolu et le zéro relatif, l'absorption directe constate une production d'acide carbonique; mais le calcul indique une décomposition égale à la différence entre la quantité indiquée par l'analyse et celle qui devrait se produire, si la feuille était parfaitement soustraite à la lumière, si elle se trouvait à l'obscurité. L'effet de la lumière est, par conséquent, accusé d'abord d'une manière indirecte par une

Fig. 5. — Absorption de l'acide carbonique. 1000 = 1^{cc} CO².



production moindre de l'acide carbonique, et ce n'est que du moment où l'influence du rayonnement devient assez intense qu'elle peut être constatée d'une manière directe par la disparition de l'acide carbonique, par l'apparition de l'oxygène.

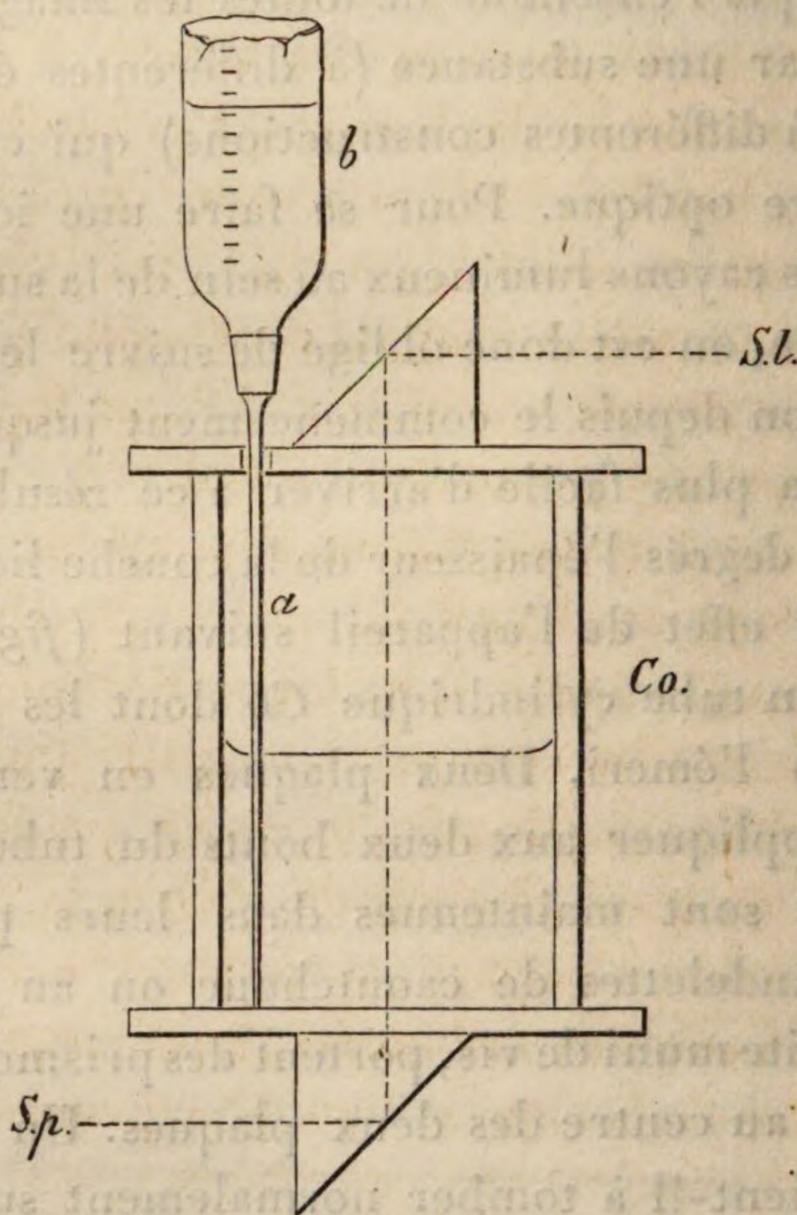
Afin de pouvoir comparer cette courbe, qui représente l'effet produit par la lumière sur la décomposition, avec le spectre d'absorption de la chlorophylle, j'ai dû soumettre

cette dernière à une étude plus approfondie. Dans mes recherches spectroscopiques sur la chlorophylle, j'ai eu l'occasion d'insister sur l'insuffisance de la méthode généralement en usage, de caractériser les pigments par un spectre correspondant à une épaisseur de couche, ou bien à une concentration quelconque ⁽¹⁾. On comprend bien ce qu'une méthode pareille a d'arbitraire. Il est évident que ce n'est que l'ensemble de toutes les images spectrales présentées par une substance (à différentes épaisseurs de couches, ou à différentes constructions) qui constitue son vrai caractère optique. Pour se faire une idée nette de la marche des rayons lumineux au sein de la substance soumise à l'étude, on est donc obligé de suivre le phénomène de l'absorption depuis le commencement jusqu'à la fin, et la manière la plus facile d'arriver à ce résultat consiste à varier par degrés l'épaisseur de la couche liquide. Je me servais à cet effet de l'appareil suivant (*fig. 6*). Il est composé d'un tube cylindrique *Co* dont les deux bords sont rodés à l'émeri. Deux plaques en verre de glace viennent s'appliquer aux deux bouts du tube ; ces deux plaques, qui sont maintenues dans leurs positions au moyen de bandelettes de caoutchouc ou au moyen d'un frein en ébonite muni de vis, portent des prismes à réflexion totale, collés au centre des deux plaques. Un faisceau de lumière *Sl* vient-il à tomber normalement sur la face de l'un des prismes, il est réfléchi ; il traverse en sens vertical le cylindre qui sert de cuve pour le liquide coloré, et, après avoir subi une seconde réflexion, continue à cheminer dans une direction parallèle à sa direction initiale, pour venir tomber sur la fente du spectroscope *Sp*. Le liquide arrivant dans la cuve d'une burette graduée de diamètre

(¹) *L'Analyse spectroscopique de la chlorophylle*. Saint-Petersbourg, 1871 (en langue russe).

beaucoup moindre que le diamètre de la cuve, on arrive à mesurer avec une grande précision l'épaisseur de la couche traversée par le rayon de lumière. Il suffit pour cela de relever les divisions de la burette et d'établir une fois la relation des deux diamètres. Un petit détail de construction rend l'emploi de l'appareil très-commode. La

Fig. 6.



burette est munie d'un petit ajustage *a* qui entre par un petit trou dans la plaque supérieure et vient toucher le fond de la cuve. Dans sa partie supérieure, la burette est fermée par un tube en caoutchouc qui se divise en deux branches, dont une communique avec l'atmosphère et l'autre avec une poire en caoutchouc qu'on a soin de comprimer pour en faire un aspirateur. Les deux branches étant munies de pinces de Mohr, l'observateur est mis à même, en les serrant tour à tour, de faire couler le

liquide dans la cuve, ou bien de l'aspirer dans la burette, en un mot, d'augmenter ou de diminuer à volonté l'épaisseur de la couche colorée, ce qui est parfois très-important, car il arrive souvent qu'on désire revenir sur ses pas pour vérifier une observation délicate, comme, par exemple, la détermination du point de jonction de deux bandes voisines.

Les points essentiels à noter étaient les points d'apparition et les points de jonction des bandes d'absorption. Le degré d'extinction de la lumière, c'est-à-dire le degré de noirceur des bandes et des intervalles entre les bandes, était estimé d'une manière approximative. Pour faciliter l'observation et en même temps la rendre plus précise, l'oculaire de mon spectroscope est muni d'une fente mobile; cette disposition, en permettant d'isoler les régions du spectre soumises à l'observation, élimine les parties du spectre dont l'éclat rendrait l'œil moins sensible aux légères différences d'intensité dans les parties sujettes à l'absorption. En notant les spectres consécutifs d'une solution alcoolique de chlorophylle sur du papier quadrillé, en les réunissant par un tracé général, on obtient la *fig. 7*, dans laquelle l'axe des abscisses correspond à l'échelle du spectroscope; l'axe des ordonnées représente les épaisseurs croissantes de la couche liquide exprimée en millimètres ⁽¹⁾.

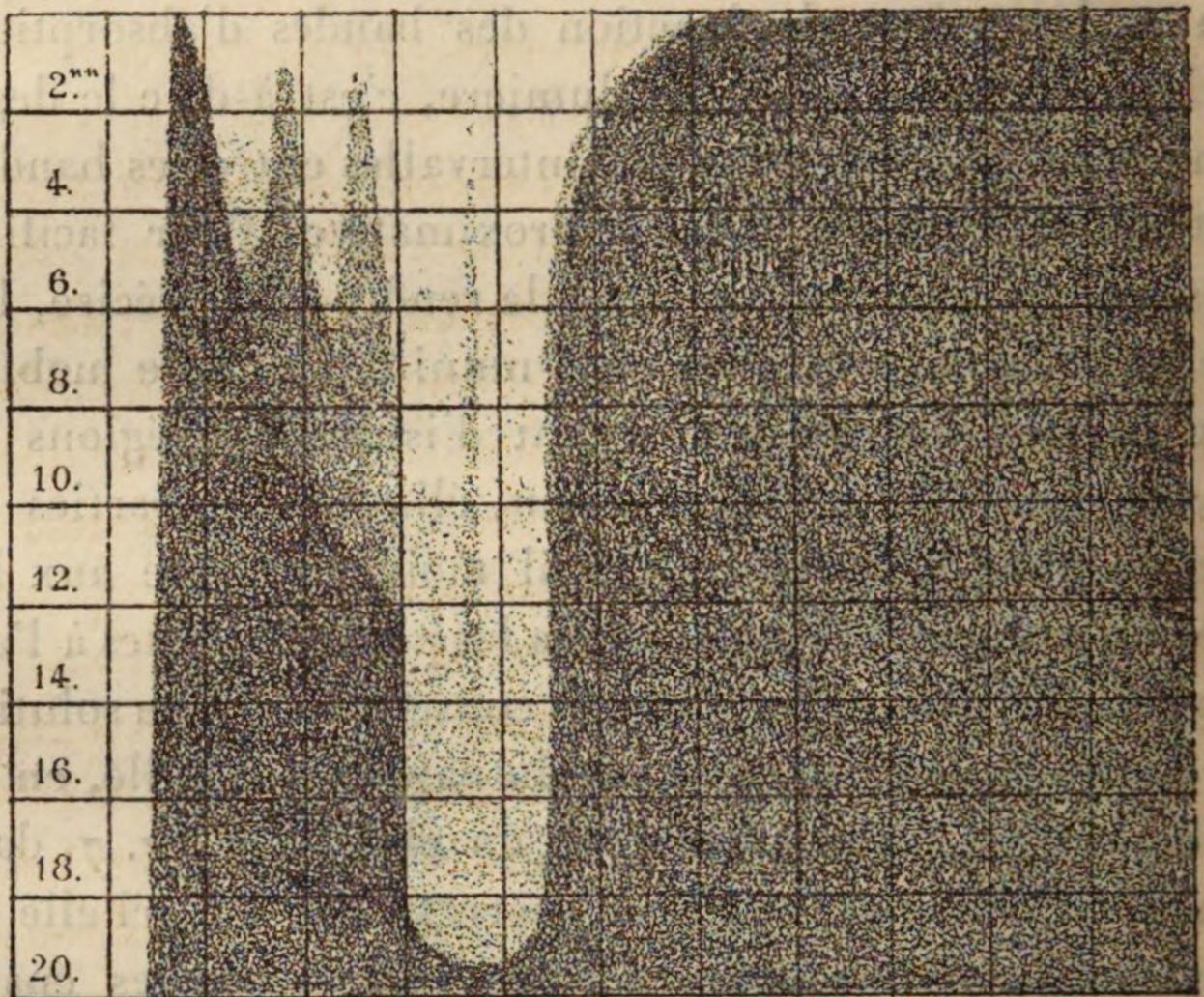
Cette figure donne une idée bien nette de l'intensité relative à l'absorption dans les différentes régions du spectre : elle démontre le rôle secondaire des bandes dans l'orangé, le jaune et le vert ⁽²⁾. Un coup d'œil jeté sur les

(¹) Au moyen d'un appareil microscopique fort simple, j'ai pu constater que le spectre d'une graine de chlorophylle vivante ne diffère pas essentiellement du spectre des dissolutions, et que, par conséquent, les résultats obtenus pour ces dernières s'appliquent à la première (voir *Atti del Congresso internazionale botanico tenuto in Firenze, 1874*, p. 111).

(²) Les rayons de la partie rouge extrême subissent aussi une extinction

deux figures superposées en regard suffit pour convaincre de la coïncidence entre l'absorption de la lumière et la décomposition de l'acide carbonique, entre l'énergie absorbée et le travail produit. En effet, dans le rouge extrême, où l'absorption est presque nulle, la décomposition est au minimum ; dans la région comprise entre les

Fig. 7. — Absorption de la lumière par la chlorophylle.



lignes B et C se trouvent les deux maxima, tandis que dans l'orangé, le jaune et le vert, les deux effets vont en décroissant ; abstraction faite des maxima d'absorption secondaire correspondant aux bandes du milieu, on peut considérer la coïncidence comme parfaite, quant à la partie moins réfrangible du spectre. Mais il n'en est pas de même pour la

assez considérable si on la compare aux mêmes rayons d'un faisceau qui n'a pas traversé la chlorophylle. Ce n'est que par suite d'un effet de contraste avec la bande parfaitement noire à sa droite, que cette partie du spectre semble ne pas diminuer, et même, comme le prétendent certains observateurs, accroître en éclat.

partie plus réfrangible. Dans cette partie, l'absorption est très-vive, tandis que le phénomène de décomposition est très-faible, comme le constatent, d'une manière unanime, tous les expérimentateurs. Ce résultat pourrait être attribué, du moins en partie, à l'extrême dispersion de cette portion du spectre, ou bien à l'extrême extinction des rayons bleus par les écrans de cette couleur; mais, d'une autre part, cet effet se prête à une explication théorique, c'est-à-dire tenant à la nature même du phénomène, et non pas aux causes d'erreur inhérentes aux méthodes employées.

II. — DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS.

Passons maintenant en revue les hypothèses qui ont été avancées, les questions qui ont été soulevées au sujet de la nature intime de cette relation entre la radiation solaire et la décomposition de l'acide carbonique. L'importance de ce phénomène pour l'existence de la vie sur notre planète justifie bien une pareille étude; en effet, une foule de questions se présentent à l'esprit, du moment où l'on songe à préciser ses idées sur le lien intime qui doit rattacher le phénomène étudié à sa cause première, à l'énergie rayonnante du soleil. Quels sont les rayons qui produisent le maximum d'effet? En vertu de quelle qualité inhérente aux différents rayons le phénomène se produit-il? Doit-on attribuer cet effet aux rayons chimiques ou actiniques des auteurs? Cette influence de la lumière ne serait-elle pas proportionnelle à son intensité lumineuse, c'est-à-dire à son influence sur la rétine, ou bien dépendrait-elle plutôt de l'énergie, de la force vive du rayonnement, mesurée par ses effets calorifiques? Dépendrait-elle uniquement de l'absorption élective de la chlorophylle? ou bien le phénomène en question serait-il le résultat, l'effet simultané de plusieurs de ces influences à la fois? Enfin ces rayons absorbés par la chlorophylle ne joueraient-ils pas quelque

rôle spécial indépendamment de leur propriété d'être absorbés par cette substance? Après avoir discuté toutes ces questions, nous tâcherons de résumer l'état actuel de cette question et d'esquisser la marche à suivre dans les recherches à venir.

1° *Quels sont les rayons qui produisent le maximum de décomposition*, c'est-à-dire quelle est la longueur d'onde des rayons qui produisent cet effet? Quoique certains auteurs (notamment M. Sachs, dans son *Traité de Botanique*) se croient en état de donner à cette question une réponse affirmative, il est évident que leur assertion provient uniquement de leur ignorance des conditions du problème, et que l'état actuel de nos connaissances n'autorise pas une pareille réponse. En effet, les résultats obtenus par la méthode du spectre prismatique ne sont pas de nature à fournir une réponse directe à cette question (les résultats obtenus par la méthode des écrans le sont encore moins). L'effet produit par un certain faisceau du spectre prismatique, sur une surface verte, ne saurait être attribué uniquement à la nature des rayons qui le composent, car dans cet effet intervient encore l'influence de la dispersion relative des différentes parties du spectre. Ce n'est qu'après avoir éliminé cette dernière cause que nous pouvons en toute sécurité attribuer l'effet total à la nature même du rayonnement. Pour arriver à ce résultat, il faudrait faire l'expérience dans un spectre des réseaux, c'est-à-dire dans un spectre de longueur d'onde; mais pour le moment une expérience pareille serait à peine réalisable. À défaut d'expérience directe, on pourrait peut-être y suppléer par le calcul et, en tenant compte de la dispersion relative, modifier les résultats obtenus pour le spectre prismatique, de manière à les rapporter au spectre normal, c'est-à-dire de longueur d'ondes. Mais il est évident que ce genre de

(¹) Comme cela a été fait par M. Lundkwist pour rapporter au spectre

calcul implique l'idée que l'effet dans les différentes régions du spectre est continu (comme l'effet calorifique ou l'effet lumineux); il ne pourrait donc s'appliquer de la même manière à un effet discontinu, propre à certains faisceaux, manquant à d'autres; à un effet, par exemple, dépendant uniquement de l'absorption élective de la chlorophylle. Il est donc certain qu'avant de rechercher quelle est la longueur d'onde des rayons qui produisent le maximum d'effet, il faut nécessairement savoir en vertu de quelles propriétés inhérentes aux rayons le phénomène se produit; car ce n'est qu'après avoir vidé cette question qu'on pourrait rapporter les résultats au spectre normal, ce qui constitue le moyen unique de trouver la relation entre le phénomène et la longueur d'onde. Cela nous conduit donc à la discussion des questions suivantes qui ont été posées plus haut.

2° *L'action de la radiation solaire dans le phénomène est-elle proportionnelle à son intensité lumineuse* (1)? Cette proportionnalité est encore généralement admise par les botanistes. Ils arrivent à cette conclusion en se basant sur les recherches de Draper et de Pfeffer, qui ont trouvé le maximum de décomposition dans le jaune, c'est-à-dire dans les rayons qui présentent le plus grand éclat lumineux. Les résultats obtenus par Draper et Pfeffer sont faciles à expliquer, en tenant compte des conditions optiques dans lesquelles se sont placés ces expéri-

normal les résultats obtenus par M. Lomonsky pour la distribution de la chaleur dans le spectre prismatique (voir *Pogg. Ann.*, 1875, p. 146).

(1) La notion de rayons chimiques (ou actiniques, comme les appellent certains auteurs) étant parfaitement abandonnée depuis qu'on a pu démontrer que différents phénomènes photochimiques dépendent de rayons différents, j'ai cru inutile de discuter cette question. Il suffit de dire que toutes les expériences faites jusqu'à ce jour démontrent d'une manière unanime que les rayons bleu violet et ultra-violet (auxquels on donnait le nom de *chimiques*) ont très-peu d'effet dans le phénomène en question.

mentateurs. Draper employait un faisceau de $\frac{3}{4}$ de pouce diamètre ; Pfeffer une fente de 3 millimètres. Or, toutes les fois qu'on fait l'expérience dans un spectre aussi impur, on s'expose à trouver le maximum dans la région jaune vert, par suite d'une accumulation d'effet dû à l'empiétement des différents rayons (¹).

Les expériences de Draper et de Pfeffer (ces derniers surtout, à cause de la méthode employée) ne sauraient donc être invoquées comme étant en contradiction avec les résultats qui viennent d'être exposés, et qui du reste présentent un accord parfait avec mes expériences antérieures faites au moyen d'écrans colorés, et avec celles de M. N. Müller.

Le fait de la coïncidence entre le maximum d'éclat lumineux et le maximum de décomposition étant démenti par l'expérience, il serait inutile de discuter ici les vues théoriques qui ont été exposées à ce sujet, si ce n'est pour indiquer l'opinion avancée par M. Sachs dans une petite Note qui a la prétention de préciser les idées des botanistes sur ce sujet. Tout en considérant que le fait de la coïncidence est parfaitement établi par les expériences de Pfeffer, dont nous venons de voir la valeur, il émet cette idée bizarre,

(¹) Du reste, dans ma première Note sur ce sujet, publiée dans la *Gazette botanique allemande* de 1869, j'ai appelé l'attention des expérimentateurs sur cette cause d'erreur, dans les expériences de M. Draper; de sorte que M. Pfeffer aurait bien pu éviter de retomber, après plus de trente ans, dans la même erreur. M. Pfeffer, il est vrai, invoque en sa faveur le fait que, malgré son impureté, son spectre laissait entrevoir la bande caractéristique de la chlorophylle, et que, néanmoins, le maximum d'évolution de bulles de gaz se trouvait dans la partie jaune du spectre, et par conséquent ne correspondait pas à la bande d'absorption de la chlorophylle. Mais rien n'est plus facile que de démontrer que ce raisonnement est complètement faux (comme je le fais voir en détail dans mon livre). Cette coïncidence existe dans un spectre pur, mais elle ne peut pas et elle ne doit pas exister dans un spectre aussi impur que l'était celui dont se servait M. Pfeffer; dès lors, le résultat obtenu par cet observateur était à prévoir.

que la coïncidence est accidentelle, qu'on ne saurait lui donner aucune explication rationnelle et que c'est l'effet d'un pur hasard ⁽¹⁾!

Cette notion de l'existence d'une proportionnalité entre l'effet de la lumière sur la rétine et son effet sur la fonction chlorophyllienne étant contraire aux faits qui viennent d'être établis et la source de cette erreur étant indiquée, nous pouvons passer à la question suivante :

3° *Existe-t-il une relation directe entre le phénomène de décomposition et l'énergie du rayon (mesuré par son effet calorifique)?* Le maximum d'effet calorifique se trouve dans la partie infra-rouge du spectre et, le phénomène de décomposition se bornant à la partie visible, il semblerait presque inutile de poser cette question. Mais ce rapport ne pourrait-il se manifester sous une autre forme? N'oublions pas que, jusqu'à présent, nous ne connaissons que la distribution de la chaleur dans le spectre prismatique; nous ignorons complètement quels sont les rayons qui possèdent le plus grand effet calorifique; nous ne sommes pas en état de répondre à la question, de savoir quelle est la longueur

(1) En effet, l'existence du fait étant admise, il était difficile de donner une explication rationnelle pour cette relation entre deux phénomènes parfaitement hétérogènes; entre un phénomène chimique exigeant une absorption d'énergie et le phénomène de vision, généralement considéré comme subjectif, comme n'existant pas en dehors de l'œil. Cependant la nécessité d'établir un lien logique entre deux phénomènes dont la relation semblait reposer sur l'expérience n'a pas pu échapper à un esprit aussi éminemment scientifique que celui de M. Draper; il n'a pas pu admettre l'idée d'une coïncidence accidentelle, et il a même tenté une hypothèse pour l'expliquer, hypothèse qui, du reste, ne s'est pas justifiée. Les expérimentateurs qui ont suivi M. Draper se souciant peu de chercher une explication, on en est arrivé finalement, comme nous venons de le voir, à invoquer le hasard, ce qui équivaut à une négation complète de la science. Du reste, les explications ne manqueraient pas, malgré l'assertion contraire de M. Sachs. Heureusement nous n'avons pas besoin de les chercher, les résultats des expériences de Draper et de Pfeffer se trouvant expliqués par une erreur d'expérimentation qui leur est commune.

d'onde du rayon qui possède le plus d'énergie. La température d'un thermomètre ou d'une pile, placés dans différentes régions du spectre prismatique, dépendent du rayonnement en même temps que la dispersion ; ces appareils nous accusent la température moyenne des corps, mais ils ne nous fournissent aucune idée sur la température maximum à laquelle peuvent être portées les molécules des corps. Un faisceau de rayons, dont l'énergie individuelle est grande et la dispersion considérable, pourrait avoir moins d'effet sur le thermomètre qu'un faisceau de rayons dont l'énergie individuelle serait plus petite et la dispersion moindre. C'est ce qui évidemment a lieu dans le spectre prismatique ; la position du maximum d'effet calorifique est due à la faible dispersion des rayons infra-rouges en comparaison avec les autres régions du spectre. La transformation qu'éprouve la courbe de l'effet calorifique, rapportée au spectre normal, indique que le maximum d'énergie calorifique se déplace dans la partie moyenne du spectre visible. C'est aux rayons orangés, jaunes et verts (comme nous le verrons) que revient le maximum d'énergie. Il faut donc distinguer entre l'énergie d'un faisceau et l'énergie des ondes lumineuses dont ils se composent, la température moyenne qui est accusée par le thermomètre ou la pile et la température maximum à laquelle peuvent être portées les molécules, qui nous est inconnue. On ne saurait, il me semble, trop insister sur cette différence. C'est en l'invoquant que l'on pourrait peut-être s'expliquer l'inefficacité des rayons extra-rouges du spectre prismatique : ces rayons étant très-serrés peuvent bien communiquer le mouvement à un plus grand nombre de molécules à produire une température moyenne plus considérable que dans les parties visibles du spectre, mais ils n'auraient peut-être plus l'énergie nécessaire pour communiquer aux molécules des vibrations assez considérables (ou d'assez courte durée) pour déterminer la dissocia-

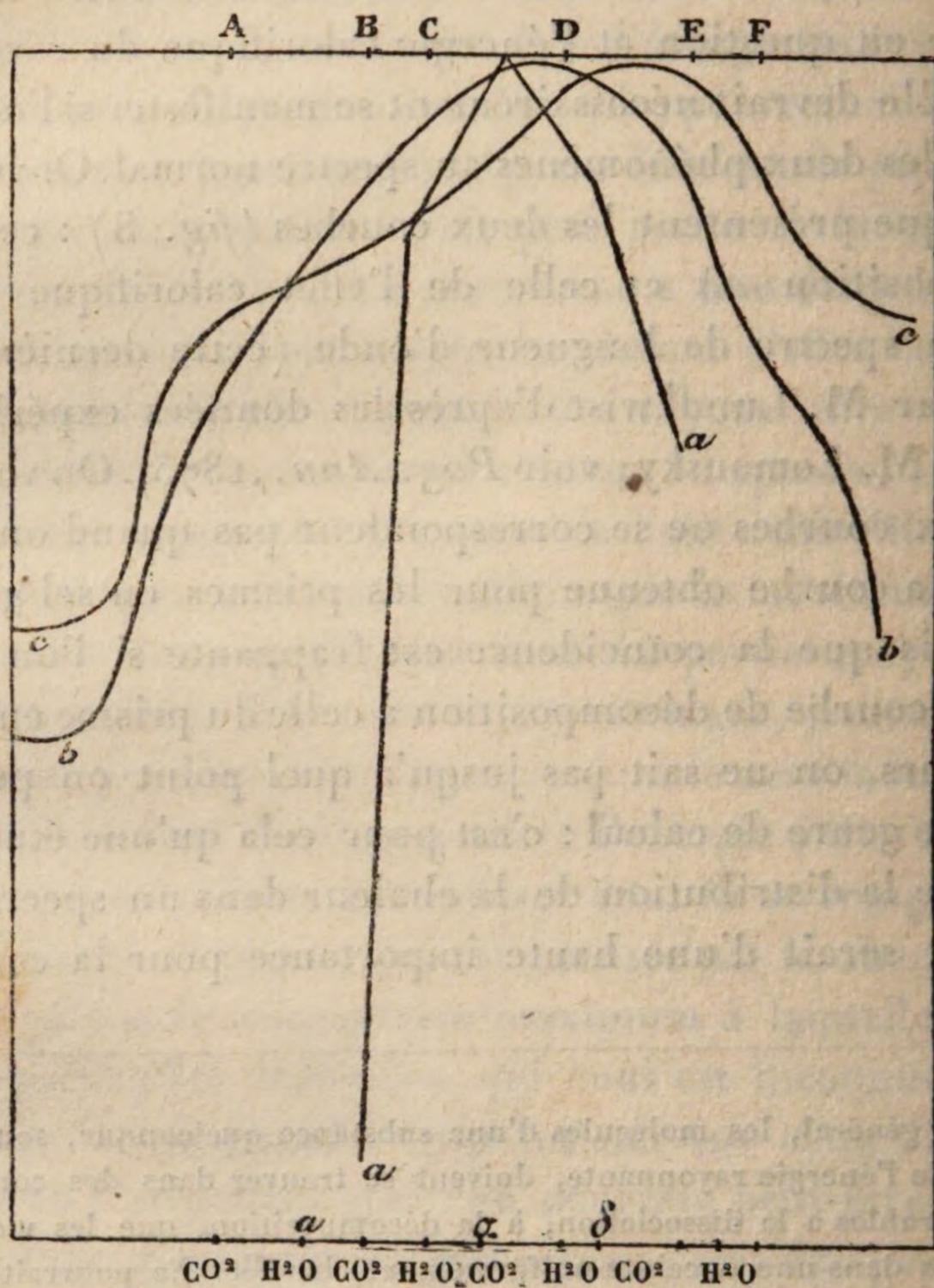
tion (1). Du reste, cette somme d'effet dû à l'empiétement des rayons pourrait, jusqu'à un certain point, activer la décomposition, de sorte que, en admettant même une relation entre l'énergie du rayonnement et le phénomène, on ne saurait dire d'avance dans quelle région du spectre prismatique on devrait s'attendre à voir le maximum.

Toutefois, s'il existe une relation directe entre le phénomène en question et l'énergie calorifique du rayonnement, elle devrait nécessairement se manifester si l'on rapportait les deux phénomènes au spectre normal. Or voici la forme que présentent les deux courbes (*fig. 8*) : celle de décomposition *aa* et celle de l'effet calorifique *bb-cc* dans un spectre de longueur d'onde (cette dernière calculée par M. Lundkwist d'après les données expérimentales de M. Lomonsky; voir *Pog. Ann.*, 1875). On voit que les deux courbes ne se correspondent pas quand on considère la courbe obtenue pour les prismes en sel gemme *cc*, mais que la coïncidence est frappante si l'on compare la courbe de décomposition à celle du prisme en flint. D'ailleurs, on ne sait pas jusqu'à quel point on peut se fier à ce genre de calcul : c'est pour cela qu'une étude directe de la distribution de la chaleur dans un spectre des réseaux serait d'une haute importance pour la connais-

(1) En général, les molécules d'une substance quelconque, soumises à l'action de l'énergie rayonnante, doivent se trouver dans des conditions plus favorables à la dissociation, à la décomposition, que les molécules enfermées dans une enceinte uniformément chauffée. Ne pourrait-on entrevoir là une des raisons de l'action si énergique de la lumière dans les phénomènes photochimiques? En effet, admettons que des molécules d'acide carbonique disséminées dans l'atmosphère se trouvent sur le parcours d'un rayon de soleil : on sait que la chaleur rayonnante est absorbée par ce gaz avec beaucoup plus d'énergie que par l'air atmosphérique; il en résulte que les molécules de l'acide carbonique seraient atteintes par l'effet de la chaleur au milieu d'une enceinte relativement froide, en réalisant ainsi, mais d'une manière bien plus complète, les conditions du tube chaud et froid de M. H. Sainte-Claire Deville.

sance intime du phénomène en question. D'un autre côté, il est évident que le calcul que nous venons d'appliquer à la courbe donnée par l'expérience sur les feuilles dans le spectre prismatique ne saurait être justifié du moment où l'on admet que le phénomène ne se manifeste pas d'une ma-

Fig. 8.



nière continue dans toute l'étendue du spectre, mais présente des maxima et des minima bien en rapport avec l'absorption élective de la chlorophylle. C'est ce point que nous allons discuter en détail.

4° *La décomposition se trouve-t-elle en rapport direct avec l'absorption élective de la chlorophylle? Les résul-*

tats de mes recherches semblent autoriser une réponse affirmative. Du moins ce n'est qu'en adoptant cette conclusion qu'on peut tenir compte de la position maximum du phénomène et de sa cessation si brusque dans le rouge et dans le vert ⁽¹⁾. Comme il a été dit plus haut, la coïncidence entre le phénomène d'absorption et de décomposition dans la partie moins réfrangible du spectre saurait à peine être révoquée en doute. Mais il n'en est pas de même pour la partie la plus réfrangible, pour les rayons bleu violet, etc. Dans cette partie du spectre, l'absorption par la chlorophylle est très-intense, tandis que la décomposition, d'après l'opinion unanime de tous les observateurs, est à son minimum. On pourrait invoquer deux considérations différentes pour expliquer ce fait : l'une ayant rapport aux procédés d'expérimentation employés, l'autre tenant à la nature même du phénomène. Dans les expériences faites au moyen du spectre prismatique, la partie plus réfrangible présente une dispersion plus grande que la partie moins réfrangible; dans les expériences faites au moyen d'écrans colorés, les rayons bleus transmis par le sulfate de cuivre ammoniacal éprouvent une extinction plus considérable que les rayons jaunes tamisés à travers une solution de bichromate ⁽²⁾; il est donc évident que, dans les deux cas, les chiffres fournis par l'expérience pour le bleu, le violet, etc., sont relativement trop faibles par rapport aux chiffres obtenus pour le jaune, le rouge, etc. Mais il est tout au moins douteux qu'on puisse attribuer uniquement à ces sources d'erreur expérimentales les différences considérables constatées par

⁽¹⁾ La coïncidence des maxima aurait été encore plus évidente si les lanières de feuilles employées avaient été plus étroites; en même temps l'influence des maxima secondaires aurait peut-être pu être manifestée.

⁽²⁾ Ces deux liquides, généralement employés, ont été le sujet d'une étude photométrique très-soigneuse de la part de M. Wolkoff.

tous les expérimentateurs entre l'influence de la lumière mixte bleue et la lumière mixte jaune, c'est-à-dire entre les deux moitiés du spectre.

Comme nous venons de le dire, on pourrait invoquer une autre explication du fait en se basant sur la nature même du phénomène. La décomposition de l'acide carbonique étant un phénomène essentiellement endothermique, accompagné d'une absorption d'énergie, on serait autorisé à admettre qu'il devrait dépendre de la force vive, de l'énergie du rayonnement; or, l'effet calorifique étant très-faible dans la partie du spectre la plus réfrangible, on conçoit qu'il serait facile de se rendre compte du décroissement d'effet dans ces rayons (1). D'après cette manière de voir, les rayons les plus actifs seraient ceux qui, étant absorbés par la chlorophylle, possèdent en même temps le plus d'énergie. C'est ainsi que les rayons rouges extrêmes, malgré leur forte énergie, n'auraient pas d'effet, parce qu'ils traversent la chlorophylle sans absorption visible, tandis que les rayons bleus, qui sont absorbés, ne sauraient produire d'effet, par suite de leur faible énergie. On voit bien que cette manière de voir rendrait bien compte de la marche du phénomène dans le spectre prismatique.

A côté de cette explication, on pourrait peut-être en signaler une autre, basée sur la constitution chimique de la chlorophylle. On sait que la matière verte proprement dite de la chlorophylle, celle qui est caractérisée par les bandes d'absorption et la fluorescence (2), est toujours accompagnée d'une matière jaune, la xanthophylle de Berzélius (phylloxanthine de M. Fremy). Or, si l'on ad-

(1) J'ai été le premier à proposer cette manière de voir, qui, du reste, pouvait être admise comme résultat de mes premières recherches (dans les limites de l'expérience), mais c'est surtout M. Lommel qui en est devenu depuis le défenseur éloquent.

(2) Et que j'ai proposé d'appeler *chlorophylline*.

mettait, ce qui, du reste, est fort probable, que c'est la matière verte qui est la seule active dans le phénomène de décomposition de l'acide carbonique, on pourrait bien se figurer que la xanthophylle qui absorbe, comme toute matière jaune, les rayons bleus, pourrait intervenir dans le phénomène en abaissant le pouvoir décomposant des rayons bleus. La matière verte des granules de chlorophylle soumis à l'influence de la lumière bleue se trouverait, en effet, dans une obscurité plus ou moins profonde, grâce à la présence de cette xanthophylle, qui jouerait le rôle d'un écran de couleur complémentaire de la lumière incidente.

Quelle que soit, du reste, l'explication du peu d'effet des rayons bleus, toujours est-il que l'existence du rapport entre l'absorption élective de la chlorophylle et l'intensité de décomposition ne saurait être niée, quant à la partie du spectre la moins réfrangible. Cette conclusion est d'une telle importance qu'il ne sera pas superflu de la discuter plus en détail, afin d'écartier les objections qui ont été avancées. Sachs combat cette conclusion par l'argumentation suivante : il rappelle que les phénomènes d'absorption restent les mêmes dans les dissolutions, qui cependant ne possèdent pas la propriété de décomposer l'acide carbonique, mais il est certain que l'argument n'est pas fort. D'abord il n'est nullement nécessaire d'admettre que la radiation absorbée par une substance quelconque soit dépensée à produire toujours les mêmes effets chimiques ou mécaniques. Ainsi, dans les graines de chlorophylle, l'énergie absorbée serait dépensée à faire dissocier les molécules d'acide carbonique; dans une dissolution, en présence de l'oxygène, cette énergie serait dépensée à modifier d'abord, à détruire ensuite la matière même de la chlorophylle ⁽¹⁾. Enfin, dans une solution privée d'oxy-

(¹) Des expériences faites dans mon laboratoire, en 1875, par M. De-

gène, il ne se produirait plus de travail chimique ; la matière ne subissant pas de modification, elle devrait s'échauffer davantage. Du reste, les objections de M. Sachs sont complètement invalidées par les faits nouvellement acquis par la photochimie.

Les récentes recherches de M. Vogel sur l'influence des substances colorantes, les phénomènes de continuité découverts, il y a longtemps, par M. E. Becquerel, et surtout la belle expérience de M. E. Becquerel, qui démontre l'effet de la chlorophylle sur la décomposition de l'iodure d'argent, viennent jeter une vive lumière sur le rôle des pigments dans les réactions produites par la lumière. Une couche d'iodure d'argent, insensible aux rayons peu réfrangibles du spectre, devient impressionnable dans les régions correspondant aux bandes de la chlorophylle, du moment où l'on vient ajouter cette substance au collodion. Ce fait, que la présence de la chlorophylle, en vertu de son absorption élective, détermine une décomposition chimique par la lumière, pourrait expliquer le rôle de cette substance dans le phénomène de décomposition de l'acide carbonique par les végétaux. On ne saurait, pour le moment, décider la question de savoir si cet effet serait dû uniquement à un phénomène physique, ou bien si la matière colorante prendrait part à la transformation chimique. Cette dernière manière de voir ferait rentrer l'action de ces matières dans la règle générale de l'action accélératrice des matières organiques dans les réactions photochimiques ; car c'est généralement en absorbant les produits de la dissociation effectuée par la lumière que les

mentieff (voir *Bulletin de la Société des naturalistes de Moscou pour 1876*), il résulte que cette décomposition des solutions de chlorophylle est produite surtout par les rayons rouges ; il se pourrait que ce soit précisément à l'endroit du spectre correspondant à la bande caractéristique que la décomposition de la substance a lieu surtout.

substances organiques détruisent cet équilibre qui tend à s'établir entre le corps composé et les produits de décomposition, et c'est ainsi qu'une dissociation partielle aboutit à une décomposition complète ⁽¹⁾. Pour le moment, on ne saurait émettre que de vagues hypothèses sur le genre de transformations chimiques qui doivent se passer dans un granule de chlorophylle, et qui ont pour résultat la synthèse de la matière organique aux dépens de l'acide carbonique (et de l'eau?) décomposé.

Enfin, pour écarter tous les doutes sur le fait de la relation entre l'absorption et la décomposition, il suffit de se rappeler que dans la région entre les lignes B et C, où est le maximum de décomposition, l'absorption de la lumière (même par un seul granule de chlorophylle) est totale. On est donc forcément amené à admettre que, dans cette partie du moins, la lumière ne peut agir qu'après avoir été absorbée par la chlorophylle, car, s'il n'en était pas ainsi, loin de trouver un maximum d'action, on devrait s'attendre à voir dans cette partie un minimum, ou plutôt un zéro d'action, le faisceau lumineux ne contenant pas d'autres rayons que ceux qui sont absorbés.

En résumé, il me semble parfaitement établi que l'absorption élective de la chlorophylle joue un rôle prééminent dans le phénomène étudié; que cette absorption seule suffit pour expliquer la forme de la courbe dans la partie la moins réfrangible, mais qu'on serait contraint d'avoir recours à des considérations d'une autre nature pour expliquer la marche du phénomène, dans la partie la plus réfrangible du spectre.

(1) Certaines considérations physiologiques semblent favoriser l'idée d'une décomposition et d'une recomposition continuelles de la chlorophylle dans l'organisme vivant. J'ai été amené à cette conclusion dans mon travail sur la chlorophylle; des idées analogues ont été adoptées depuis par M. Wiesner.

Passons à la dernière question qui ait été posée au début de ce paragraphe.

5° *Les rayons absorbés par la chlorophylle ne présentent-ils pas quelque rapport spécial avec le phénomène de décomposition de l'acide carbonique ?* Je ne ferai que signaler un rapprochement fort curieux entre les rayons qui produisent la décomposition et le spectre d'absorption qui a été attribué à l'acide. M. Tyndall a démontré que ce gaz, comme tous les gaz composés, a un pouvoir absorbant, pour la chaleur rayonnante, beaucoup plus considérable que celui de l'air, et c'est à peu près tout ce que nous connaissons jusqu'à présent, d'une manière directe, sur l'absorption de ce gaz. Cependant M. Angström a émis la supposition que certaines lignes atmosphériques proviennent de la présence de ce gaz. Angström signale en même temps la ressemblance du spectre atmosphérique, au moment du coucher du soleil, avec celui de la chlorophylle (¹). En effet, il est pour le moins curieux de voir les bandes attribuées par M. Angström à l'acide carbonique et celles de la vapeur d'eau (d'après les recherches de M. Janssen) se grouper surtout dans la partie du spectre qui est absorbée par la chlorophylle (comme on le voit par la *fig. 5*), et qui comprend, par conséquent, la région où la décomposition de ces deux corps a lieu dans la plante. En admettant comme règle générale que ce sont les rayons absorbés par une substance quelconque qui produisent sa décomposition, nous pourrions peut-être entrevoir dans la chlorophylle une substance spécialement adaptée à la décomposition de l'acide carbonique et de l'eau. Du reste, je ne veux pas insister davantage sur cette coïncidence curieuse, qui est basée sur des données encore trop incertaines.

(¹) Angström a été un des premiers à étudier d'une manière précise le spectre de cette substance.

Avant de terminer, je me propose d'indiquer la marche à suivre dans les recherches futures, afin d'arriver à une connaissance plus profonde de la nature intime du phénomène en question. Il faudrait surtout :

1° Essayer de rendre évident l'effet correspondant aux bandes secondaires de la chlorophylle (en employant des lanières de feuilles plus étroites), et étudier d'une manière plus précise l'effet produit par les rayons bleu et violet ⁽¹⁾, afin de pouvoir décider s'il existe dans cette partie un second maximum correspondant à l'absorption si intense de ces rayons par la chlorophylle ;

2° Tenter de faire l'étude du phénomène dans un spectre des réseaux. Cette expérience, comparée à celle du spectre prismatique, constituerait un véritable *experimentum crucis*, qui permettrait de décider la question sur l'existence ou la non-existence de rapport avec l'énergie du rayonnement ;

3° Établir (au moyen d'un pyréliomètre spécialement adapté et d'une pile thermo-électrique) le rapport quantitatif entre l'énergie totale, reçue par une feuille et absorbée par la chlorophylle, et celle dépensée dans le phénomène de décomposition.

En désignant ces problèmes, je me réserve de les étudier par les méthodes indiquées.

Quant à l'état actuel de la question, il peut être résumé, ce me semble, dans ces termes :

1° L'opinion émise par M. Sachs, qu'il existe une proportionnalité entre l'effet de la lumière sur la rétine et sur la plante, mais que cette coïncidence est purement accidentelle, opinion qui, du reste, doit répugner à tout esprit scientifique, au point de vue logique, est contredite par les faits.

2° Il serait prématuré d'énoncer une opinion quelconque

(¹) Soit dans le spectre, soit en employant des écrans soumis préalablement à une étude photométrique.

sur le rapport entre le phénomène en question et l'énergie du rayonnement, tant que nous ne possédons pas de données précises sur cette dernière.

3° Le rapport entre l'absorption de la lumière par la chlorophylle et la décomposition, entre l'énergie absorbée et le travail produit, semble, pour le moment, le seul point bien établi, du moins en ce qui concerne la partie moins réfrangible du spectre. L'explication de la marche du phénomène dans la partie plus réfrangible nécessiterait l'emploi d'une hypothèse auxiliaire.

4° Le rôle de la chlorophylle pourrait être limité à celui de toute autre substance colorante, ou bien elle pourrait intervenir dans la réaction chimique. Il est possible que les rayons absorbés par la chlorophylle aient une signification toute spéciale par rapport à l'acide carbonique.

Je m'abstiens donc de toute conclusion définitive ; je tenais à réunir toutes les données pouvant servir à la discussion du problème, sans toutefois avancer une solution prématurée. Je puis donc répéter en toute sécurité ce mot trop connu : « Je n'impose rien, je ne propose même rien, j'expose » (1).

Les expériences qui viennent d'être décrites ont été faites au laboratoire de Physiologie végétale de l'Académie agronomique de Petrowsky, près de Moscou, mais je ne voudrais pas laisser échapper l'occasion de témoigner ma vive reconnaissance à M. Berthelot et à M. Desains, car c'est à leur extrême bienveillance que je dois l'avantage d'avoir pu, il y a quelques années, me familiariser avec les méthodes analytiques et optiques nécessaires pour ce genre de recherches, et dont la connaissance pouvait naturellement faire défaut à un botaniste.

(1) Je tiens à établir ce point, plusieurs de mes critiques allemands ayant voulu me rendre responsable de théories que je n'ai jamais avancées.