

Les résumés

Le congrès de Karlsruhe 3-5 septembre 1860

Danielle Fauque (Université Paris-Sud 11)

Initié par Friedrich August Kekulé, le congrès de Karlsruhe de septembre 1860 est considéré par les chimistes d'aujourd'hui comme un des événements fondateurs de la chimie structurale. Mais qu'en est-il en réalité ? Le compte rendu rédigé par Charles-Adolphe Wurtz, un des trois initiateurs, parut en 1892 seulement, l'année même où se tint, à Genève, le premier congrès de réforme de la nomenclature en chimie organique, présidé par Charles Friedel, élève de Wurtz, son successeur à la chaire de chimie organique à la Sorbonne, et présent à Karlsruhe. En effet, en 1860, on débat de l'atome et de la molécule mais aussi et surtout de la notation chimique.

Aucune décision ferme n'est prise à Karlsruhe, les divergences, apparues dès le début, sont encore patentées à la fin. C'est tout juste si on s'accorde sur la nécessaire homogénéité d'écriture des formules. Le vœu d'une réunion l'année suivante, formulé à la fin du congrès, restera un vœu pieux. Mais ce congrès fut l'occasion pour Stanislao Cannizzaro de donner une définition claire et argumentée de l'atome et de la molécule dans une magistrale reconstruction théorique de la chimie, réunissant chimie minérale et organique, et conduisant à une écriture symbolique d'une totale cohérence. Ce fut aussi l'occasion pour Dimitri Mendeleïev de repartir conforté dans ces idées premières. Dumas, pourtant opposé à l'atomisme, soulignant la confusion actuelle en chimie, demandait que l'on s'entendît sur un parti à prendre. Que dire aussi des grands chimistes absents : Berthelot, Sainte-Claire Deville, Pasteur, pour la France, Williamson pour la Grande-Bretagne ou Liebig pour l'Allemagne ?

En m'appuyant en particulier sur le compte rendu de Wurtz, l'article du *Moniteur scientifique*, et les études de Mary Jo Nye et de Bernadette Bensaude-Vincent, je tenterai de rapporter le congrès lui-même et son contexte immédiat, permettant ainsi de donner un cadre aux différentes interventions de cette journée de célébration.

Deux précurseurs : Auguste Laurent et Charles Gerhardt

Christian Gérard (Université de Reims)

À la troisième séance du Congrès de Karlsruhe est mise en discussion la

question du retour à la notation de Berzelius. La proposition provoque une réaction passionnée de Stanislao Cannizzaro, partisan de prendre en compte les progrès accomplis depuis, notamment avec les travaux de Charles Gerhardt.

Jöns Jacob Berzelius a déterminé avec patience et minutie (parfois jusqu'à 6 chiffres significatifs) les proportions chimiques dans les "atomes composés", notamment ceux contenant de l'oxygène. Cette chimie "positive" ne peut que susciter un consensus. L'affaire se complique lorsqu'on passe de ces proportions au nombre d'atomes "simples" concernés, ce qui implique des choix plus ou moins arbitraires.

Berzelius défend la théorie corpusculaire, note l'eau H²O, et considère comme synonymes "*particules, atomes, molécules, équivalents chimiques, etc.*"

Une dizaine d'années plus tard et au plus fort de la réaction équivalentiste, impulsée par Gmelin et Dumas, un jeune chimiste de 26 ans, Charles Gerhardt note l'eau H²O et considère que "*atomes, équivalents et volumes sont synonymes*".

Gerhardt est davantage concentré sur les composés organiques pour lesquels il ramène toutes les formules à "deux volumes" ; la règle des nombres pairs qu'Auguste Laurent va heureusement compléter pour les composés azotés, implique de nombreuses conséquences. Des composés doivent être revus sur le plan analytique ; il faut distinguer acides monobasiques et polybasiques ; il ne peut y avoir d'eau dans les alcools et les acides, d'oxyde dans les sels. Mais Gerhardt s'arrête en chemin : il considère que "*l'atome de l'hydrogène, du phosphore, du brome, du chlore, de l'azote, etc., représentera pour nous le véritable équivalent de ces corps*", soit donc un volume ; il corrige arbitrairement et sans considération de "volume" les poids atomiques des métaux, donnant ainsi des valeurs deux fois trop faibles pour les métaux autres que l'argent et les alcalins. Après Avogadro et Gaudin, c'est Laurent qui remet à l'ordre du jour la distinction entre atomes et molécules.

La question de l'absence d'eau dans les alcools sera tranchée par les travaux de Chancel, et surtout de Williamson, avec sa théorie de l'éthérification qui introduit le "*type eau*". Celle des acides le sera par Gerhardt lui-même avec ses travaux sur les anhydrides d'acides qui le conduiront (inspiré par Laurent et Williamson) à proposer une "*classification des corps d'après leurs fonctions chimiques*" selon quatre grands types. Un grand pas est alors accompli vers les notions d'atomicité et de valence, qui seront débattues quelques années plus tard.

Reprise et développée dans le *Traité de chimie organique*, cette classification sera pour Gerhardt la dernière étape de la longue recherche, menée avec Laurent, de la classification idéale.

**“Felix Exilium” : Cannizzaro’s life in Piedmont and its success at
Karlsruhe**

Luigi Cerruti (Université de Turin)

This year, historians of chemistry recall two occasions: the 150th anniversary of the Congress of Karlsruhe (3-5 September 1860) and the centenary of the death of Stanislao Cannizzaro (1826-1910). It is a fortunate coincidence, not only as a means of celebrating together a unique event in the history of science and its protagonist, but also because it calls to investigate the reasons for the success of the Italian chemist in an difficult international context. Our focus will take two directions: the biography of Cannizzaro before September 1860 and the historical assessment of his 'success' in Karlsruhe.

The scientific apprenticeship of Cannizzaro started in the native Palermo and since 1846 continued in Pisa under the guidance of Raffaele Piria (1814-1865), a chemist of international repute who had worked extensively in Paris in the laboratory of JB Dumas (1800-1884). The Revolution of 1848 heavily involved the young chemist who, after having actively fought against the Bourbon army, was forced into exile. Arriving in Paris in October 1849, he worked for some time with Stanislas Cloëz (1817-1883) and constantly followed the lectures by Henri-Victor Regnault (1810-1878). In January 1851 he returned to Italy to teach chemistry, physics and applied mechanics at the National College of Alessandria. In this Piedmont town, halfway between Turin and Genoa, began Cannizzaro’s *felix exilium*. With the vital help of the local Council he could equip a good chemical laboratory, where in 1853 he discovered the dismutation reaction of aromatic aldehydes, which immediately gave him an international reputation. Social and educational interests encouraged him to participate actively, and with major roles in the movement for the development of technical education in the Kingdom of Sardinia. A network of important friendships, both established and new, strengthened his public figure. This is how science, social commitment and high-level relationships made him win the chemistry chair in Genoa in 1855, at the age of 29. From our point of view, three events marked Cannizzaro's stay in the Ligurian capital before the Congress of Karlsruhe. The Sicilian chemist crowned his dream of love with Henrietta Withers in

1856, published the *Sunto di un corso di filosofia chimica* in the spring of 1858 and on May 5, 1860, witnessed the departure of Garibaldi's Thousand to Sicily. There is no doubt that in September 1860 Cannizzaro, for academic status and mood, was in the best condition to support his atomic-molecular theory at Karlsruhe.

The assessment of the Italian chemist's 'success' at the Congress is more difficult. With regard to his actual 'performance', beyond the hitherto unpublished minutes, we have but few direct sources. Dimitri Mendeleev (1834-1907) and Louis Grandeau (1834-1911) published very sympathetic reports. The record of the meeting made by Grandeau is of particular significance, not only because it was widely disseminated among the French scientific community; it also reached the British chemists through the *Chemical News* of William Crookes (1832-1919). If, for the two young witnesses, the progress made by the Congress ascertained the clarity of Cannizzaro's ideas, we feel that the historical significance of the Congress goes beyond a personal success for the Italian chemist. Historians of science are divided on this point, some even talk of a downright failure for lack of any sharp break with the past. Conversely, if one adopts Cannizzaro's view that reforms are always gradual, it is impossible not to note the success of the Congress through the *direct* influence it had on three chemists of different cultures and nationalities, among the few who really were interested in the atomic-molecular theory. A simple reference to the works of William Odling (1829-1921), Lothar Meyer (1830-1891), and the aforementioned Mendeleev confirms the effectiveness of the epistemic and epistemological discourses of Cannizzaro.

**Atomes et équivalents :
retour sur la situation en France après le Congrès de Karlsruhe.**

Catherine Kounelis (ESPCI ParisTech)

La division des chimistes en France après 1860 en deux écoles, les atomistes et équivalentistes, est un fait bien connu, et cependant, il nous est difficile de comprendre que cette situation ait pu perdurer si longtemps. Le Congrès de Karlsruhe serait-il donc resté sans effet sur l'opinion de ceux qui refusent la théorie atomique? Cette intervention revient sur cet épisode très particulier de l'histoire de la chimie en France pour tenter de mieux cerner ce qui sépare les deux camps. L'impact de l'intervention de Cannizzaro sera, à cette occasion, également discuté.

***D.I. Mendeleev and the Russian delegation in Karlsruhe.
Popularization of ideas of the congress in Russia.***

Elena A. Zaitseva (Moscow University)

Among scientists, who, in the 1850-s, thought positively of the “unitary” direction in chemistry, Russian scientists (N.N. Beketov, N.N. Sokolov – disciple of Ch. Gerhardt, A.I. Khodnev, D.I. Mendeleev etc.) deserve to be named first. Thanks to the systematic application of Avogadro's law, D.I. Mendeleev presented, as soon as 1856, the formula for defining molecular weight of gaseous substances taking into account their density. This way, he showed the inconsistency of Ch. Gerhardt in this direction. That is why Russian chemists took a most active part in the congress, the main aims of which were (according to the “proclamation-invitation”): to establish “more precise definitions of the terms [...] “atom”, “molecule”, “equivalent” [...]; to determine a “uniform designation and rational nomenclature”. Confusion and mess that were produced by the use of various atomic weights systems and chemical formulae at that time unveiled a crisis in theoretical chemistry. This paved the way for the approval of molecule-based presentations.

There were 8 Russians (according to C. Engler) among 140 persons introduced at the congress. In the committee in charge of the meetings agenda, which was elected at the congress, Russia was represented by D.I. Mendeleev, N.N. Zinin and L.N. Shishkov. Statements of Mendeleev and minutes of sessions by Ch.A. Wurtz (published in the book by R. Anschütz) bear discrepancies in describing congress sessions. It should be noted that Mendeleev's rating of the historical influence and meaning of the congress (letter to A.A. Voskresenskii “Chemical congress in Karlsruhe”, 1860) and that of most of West European scientists vary substantially.

Atomic weights of Cannizzaro were accepted in Russia not only by D.I. Mendeleev, but also by A.M. Butlerov (1862), K.I. Lisenko (1862) and N.I. Lavrov (the manual “Inorganic Chemistry”, 1865 etc.). D.I. Mendeleev also pointed out that the congress became for him a “starting point” in the development of the “idea of periodic law”.

Des chimistes du Haut-Rhin à Karlsruhe

Jean-Michel Chezeau (ENS Chimie, Mulhouse)

Quatre chimistes du Haut-Rhin, tous membres de la Société industrielle de Mulhouse, avaient fait le déplacement à Karlsruhe en septembre 1860 pour participer à ce que l'on convient d'appeler le premier congrès international de chimie.

Deux d'entre eux enseignent à Mulhouse. Paul Schützenberger (1829-1897) enseigne la chimie depuis 1854 à l'école professionnelle, ainsi qu'à l'école préparatoire à l'enseignement supérieur des sciences et des lettres de Mulhouse, créée en 1855. Il dirige également le laboratoire de chimie, ouvert en 1822 par les industriels et consacré à la fois à l'enseignement et à la recherche. Théodore Schneider (1833-1908) enseigne la physique au collège municipal de Mulhouse.

Les deux autres sont des chimistes industriels. Charles Kestner (1803-1870) dirige la fabrique de produits chimiques fondée à Thann (à environ 20 km de Mulhouse) par son père en 1808. Il lui a donné un développement important. Son gendre Auguste Scheurer-Kestner (1833-1899) est entré dans la fabrique en 1856, année de son mariage avec Céline Kestner. Il a été le premier élève de Wurtz à Paris en 1852. Ils resteront très liés jusqu'au décès du maître.

En l'absence de tout document sur la participation de nos Alsaciens à ce congrès, nous évoquerons leurs figures et retracerons succinctement leurs parcours professionnels. Nous nous interrogerons plus spécialement sur les raisons de la venue de nos deux industriels à une réunion où la quasi-totalité des participants sont des universitaires.

***La Thèse d'agrégation d'Édouard Grimaux (1866)
sur l'atomisme en chimie organique***

Pierre Laszlo (École polytechnique et Université de Liège)

Le sujet de cette thèse n'a rien à voir avec la thèse de doctorat en médecine, sur le haschich, que Grimaux, déjà pharmacien d'officine depuis une dizaine d'années et devenu pharmacien de 1^e classe en 1861, présenta en 1865 à Paris. Elle résulte de la recommandation que lui fit Alfred Naquet, collaborateur de Charles-Adolphe Wurtz, lors de la venue de Grimaux à Paris en 1861: cumuler son diplôme de pharmacien et celui de médecin; en outre, consacrer une année d'étude au *Traité de chimie organique* de Charles Gerhardt. Sa lecture de Gerhardt incita Grimaux à expérimenter en chimie organique dans un petit laboratoire personnel qu'il monta à côté de son

officine à Sainte-Hermine, en Vendée. En 1863, Grimaux publia son premier mémoire sur la distillation sèche des acides naphthalène sulfoniques et, l'année suivante, il détermina la constitution de l'acide gallique, ce qui lui valut la protection de Cahours, professeur de chimie à l'École Polytechnique.

La thèse d'agrégation de Grimaux, qu'il défendit en 1866, est intitulée *Équivalents, atomes, molécules*. Il y rappelle la définition d'un équivalent de Thénard. Il la confronte à celle de Gerhardt, qu'il admire. Grimaux y fait preuve d'une grande clarté d'exposition, distingue avec soin les différentes significations des termes dont il traite. Son travail de synthèse est l'oeuvre d'un propagandiste de la théorie atomique, dans l'évidente mouvance de Wurtz. Bien que le Congrès de Karlsruhe ne s'y trouve pas mentionné explicitement, tout l'opuscule de Grimaux en porte la trace.

Je m'intéresserai dans mon analyse aux arguments de Grimaux, aux auteurs qu'il cite, à la rhétorique dont il use et, à l'approche de l'histoire de la chimie dont il fait preuve dans ce premier travail historique de sa part.

Le Développement de la chimie structurale après Karlsruhe

Alain Dumon (Université de Pau)

Le congrès de Karlsruhe a conduit à l'établissement d'une base nouvelle de notions bien définies et communes à tous les chimistes (atome, molécule, valence, notation chimique, etc.) qui disposent désormais de principes de représentation moléculaire s'appliquant à toutes les structures chimiques. En adoptant la notion d'atomicité et, afin d'améliorer l'exposé de leur raisonnement dans l'explication et la prévision du comportement chimique, les chimistes vont s'appuyer sur des représentations iconiques. Ils font ainsi faire évoluer non seulement le langage chimique, mais également la chimie.

Dans un premier temps, les formules planes, semi-développées ou développées, ont permis d'expliquer et de prévoir un certain nombre de phénomènes chimiques, tels que l'isomérisation. Mais elles ont rapidement montré leurs insuffisances et leurs ambiguïtés, car souvent elles ne satisfont pas à l'obligation de biunivocité entre l'objet et sa représentation. La percée de la chimie structurale est amorcée en 1874 avec l'hypothèse du "carbone tétraédrique" de Van't Hoff et avec la théorie du carbone « asymétrique » de Le Bel. Mais les chimistes se rendent rapidement compte que la représentation graphique des molécules à l'aide de dessins à base de

tétraèdres ne fournit pas de documents qu'on peut embrasser d'un coup d'œil et, surtout, conduit à un fort encombrement de la feuille du dessin. Après avoir cédé à la commodité d'une représentation des molécules sous forme de projection dans un plan, leurs recherches dans le domaine de la réaction chimique les ont rapidement convaincus de l'utilité d'une représentation spatiale des molécules, voire de sa nécessité. La représentation stéréochimique a alors fait peu à peu l'objet de conventions, souvent alternatives.

Deux conséquences importantes vont découler de l'évolution des représentations des structures chimiques. La première est la mise en évidence de l'importance de la symétrie en chimie avec la notion primordiale de **chiralité**. La deuxième découle du problème rencontré pour la représentation du benzène. Avec le procédé rhétorique utilisé par Kekulé consistant à considérer deux formules complémentaires comme représentant ensemble la molécule benzénique « *s'envole le rêve mythique de la miniature ou de la graphie susceptible de la représenter* ».

Rapport de synthèse : Un siècle et demi de chimie structurale. La chimie aujourd'hui porte encore la trace vive du congrès de Karlsruhe

Pierre Laszlo (École polytechnique et Université de Liège)

Avec la conception et la mise en fonctionnement des premières machines moléculaires pour diverses nanotechnologies, l'ère triomphante de l'architecture moléculaire touche peut-être à sa fin, à moins qu'elle n'y trouve son prolongement logique. N'est-ce pas le moment d'en esquisser le bilan?

L'exposé passera en revue quelques sommets de la science chimique depuis Kekulé: carbone tétraédrique de Le Bel et Van't Hoff ; complexes d'Alfred Werner; macromolécules ; définition par Linus Pauling des éléments structuraux des protéines; synthèses totales de Robert B. Woodward ; accès aux hydrocarbures isomorphes des solides platoniciens; caténanes; angle d'attaque de Bürgi-Dunitz ; édifices supramoléculaires de Jean-Marie Lehn; et j'en passe ...

Y eut-il ainsi un aspect programmatique du Congrès de Karlsruhe en 1860? Le moment est-il venu de lui donner un successeur, afin de tenter d'identifier les axes d'évolution de la chimie du vingt-et-unième siècle?