

Gaston Charlot (1904-1994) et le développement de la chimie analytique moderne

Robert Rosset* professeur

L'enseignement de chimie analytique qui était donné à l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI, couramment appelée PC) lorsque G. Charlot y fut élève, de 1921 à 1924, n'avait rien pour susciter des vocations. Il consistait en la description de méthodes d'analyse, sans idées générales. Quant au laboratoire de travaux pratiques une place démesurée y était donnée à la méthode d'analyse qualitative à l'hydrogène sulfuré : fastidieuse, difficilement applicable à de nombreux éléments, nauséabonde et toxique (la toxicité du sulfure d'hydrogène est à peine inférieure à celle de l'acide cyanhydrique), elle avait vu le jour plus d'un siècle auparavant et ne mettait en œuvre qu'un type de réaction, les précipitations. Elle était condamnée à ne pas évoluer.

C'est à partir de 1936, comme sous-chef de travaux au Laboratoire de chimie analytique de PC (il avait, au préalable, préparé seul une thèse de doctorat en chimie organique, cf. encadré) que G. Charlot commença à réfléchir à ce que pourrait être une chimie analytique moderne. Il prit conscience qu'il fallait y

intégrer les nombreuses méthodes physico-chimiques qui se développaient alors et qui n'étaient pas prises en compte par les chimistes-analystes des anciennes générations.

Il montra d'abord tout l'intérêt d'employer d'une façon systématique la définition de Brönsted (1923) des acides et des bases et décrivit l'influence du pH sur les divers types de réaction : on peut agir à volonté sur les propriétés oxydoréductrices (d'où l'utilisation, nouvelle à cette époque, des diagrammes potentiel-pH) former ou détruire des complexes, charger les solubilités (il systématise l'emploi des courbes de solubilité en fonction du pH), déplacer les équilibres de partage entre une solution aqueuse et un solvant.

Puis, G. Charlot généralise la théorie de Brönsted aux complexes ce qui lui permet de faire une synthèse de l'ensemble des réactions en solution présentées comme des échanges de particules variées : ions hydrogène, électrons, ions et molécules polaires. Ces analogies apportent des simplifications importantes et permettent de raisonner dans tous les cas de la même façon et avec des formules analogues. Sont mis en évidence les «facteurs d'action», pH, potentiel rédox, concentrations, nature du solvant ce qui permet de déplacer les équilibres en vue des applications.

Ces idées furent publiées dès 1942 (avec un tirage limité en raison des restrictions de papier de l'époque) dans l'ouvrage *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative*. Cet ouvrage, devenu classique «si classique que son originalité n'est plus perceptible»¹ a connu sept éditions successives et des traductions en anglais, espagnol, japo-



Photo 1 - Gaston Charlot accueilli à PC lors de la fête organisée par l'école à l'occasion de sa réception à L'Académie des sciences (D.R.).

nais, italien, polonais et iranien (il porte, aujourd'hui, le titre *Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions*).

Dans ce contexte, la méthode à l'hydrogène sulfuré, qui n'utilisait qu'un type de réaction, la formation de précipités, n'avait plus sa place. G. Charlot la remplaça par une méthode entièrement nouvelle qui mettait en œuvre les moyens et les modes de raisonnement de la chimie analytique moderne. Chaque élément était identifié indépendamment, de manière sélective, souvent avec une grande sensibilité et rapidité. Ce fut la «méthode Charlot» efficace et séduisante. Elle fut publiée en 1943 sous le titre *Nouvelle méthode d'analyse qualitative des cations*. Perfectionné au fil des éditions successives, cet ouvrage a dépassé les 50 000 exemplaires et connu quatre éditions étrangères (États-Unis,

* Laboratoire de chimie analytique (URA 437), École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 45.35.28.66. Fax : (1) 40.79.44.25.

Gaston Charlot 1904-1994

Gaston Charlot s'est éteint à Paris, à la suite d'une longue maladie, le 17 avril 1994 dans sa 89^e année.

Le milieu dans lequel il avait été élevé était très modeste. Sa mère, qui était l'aînée de six enfants, quitta la Normandie à l'âge de treize ans pour venir travailler à Paris. Son père, originaire de la Bourgogne, vint également à Paris pour y exercer le métier d'ouvrier tonnelier. Fils unique, le but de ses parents était de lui assurer une situation plus enviable que la leur mais la guerre, qui éclata lorsqu'il avait dix ans, la mobilisation de son père, rendirent ces projets incertains.

G. Charlot entra à l'école primaire du 12^e arrondissement en 1910 et fut considéré, dès le début, comme un bon élève, quoique très timide. Il fut remarqué par le directeur qui traça lui-même la voie qu'il était possible de suivre : l'école primaire supérieure. Les difficultés matérielles devinrent très dures pendant les dernières années de la guerre et la perspective de payer, entre autres, des frais de déjeuner à l'école primaire supérieure Jean-Baptiste Say effrayait sa mère. Mais la Ville de Paris (que l'on retrouvera tout au long de la carrière de G. Charlot) organisait un concours spécial permettant d'obtenir la gratuité du déjeuner puis de l'internat à J.-B. Say. Il fut

reçu et passa cinq années dans cet établissement.

Il avait alors une véritable passion pour les mathématiques et prit goût, aussi, pour la physique et la chimie, grâce à un professeur remarquable et également aux ouvrages de Marcel Boll, très populaires à l'époque, qui lui donnèrent une idée de ce que pouvait être une chimie non empirique. La première partie du baccalauréat passée, G. Charlot prépara le concours d'entrée à l'École Municipale de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (PC). Il y entra en 1921 avec la 41^e promotion. G. Charlot fut déçu par les cours de chimie de l'école et, plus particulièrement par ceux de chimie analytique qui consistaient en de longues descriptions de méthodes d'analyse, sans idées générales.

Après un court passage dans l'industrie, G. Charlot revient à PC en 1927 dans le service de chimie minérale du professeur Copaux. Il décide alors de préparer, seul, une thèse de doctorat, en chimie organique, sur l'oxydation catalytique du toluène et de ses dérivés. Il la soutient en 1934. Des circonstances imprévisibles jouent alors en sa faveur. Paul Langevin, le directeur de l'école, fit passer G. Charlot, en 1935, comme sous-chef de travaux en chimie analytique où un poste était vacant. Le chef de travaux de l'époque, malade, lui abandonna entièrement la direction des travaux pratiques. A Victor Auger, qui enseignait alors une chimie analytique très classique, succéda Guy

Emschwiller qui apportait l'esprit de la chimie physique. Mais, avec la Seconde Guerre mondiale et les lois de discrimination raciale du régime de Vichy, Guy Emschwiller fut contraint à la clandestinité et G. Charlot se retrouvait bientôt le seul enseignant de chimie analytique de l'école. Il y fut nommé professeur en 1945.

C'est dans ce contexte qu'il développa une chimie analytique moderne, logique et efficace. Largement reconnu par les milieux industriels, il bénéficia de l'appui du Commissariat à l'Énergie Atomique qui accueillit (et accueille encore aujourd'hui), dans les années soixante, le DEA de chimie analytique. En 1959, une chaire de chimie analytique fut créée à la faculté des sciences de Paris et il en devint le titulaire. D'autres suivirent dans de nombreuses universités. Le 15 juin 1970, G. Charlot était élu à l'Académie des sciences. Ce sera l'occasion d'une cérémonie mémorable à la Maison de la Chimie, le 25 mai 1971 (*photo 2*) où lui fut offert, à la place de la traditionnelle épée, une médaille rappelant la deuxième passion de sa vie, après la chimie analytique, l'alpinisme et le ski ; celle-ci fut cependant cruelle avec lui puisqu'il y perdit sa première épouse et sa première élève de thèse, qui fut une collaboratrice éminente, Denise Bézier. Sa troisième passion fut la politique dans laquelle, dans sa jeunesse, il s'investit avec son énergie habituelle et qui fut une immense déception. Finalement, disait-il, c'est l'amour de la chimie qui l'a emporté.

Novateur dans sa discipline, G. Charlot le fut aussi dans les organisations qui regroupent les chimistes. Ainsi, en 1957, considérant que la conception monolithique de la Société Chimique de France ne correspondait plus au développement de la chimie moderne avec ses multiples spécialités, il créa la division Chimie analytique qui fut la première structure spécialisée de la SCF. Sa démarche fut rapidement reconnue comme efficace et adoptée par les autres disciplines.

De son deuxième mariage, G. Charlot eut une fille dont il suivit les études avec beaucoup d'attention, curieux de découvrir comment l'enseignement avait évolué en un demi-siècle. Il en parlait souvent remettant en cause les méthodes d'enseignement et les programmes. Il eut la joie et la fierté de voir sa fille entrer à l'École polytechnique. Il consacra ensuite beaucoup de temps à l'éducation de ses petits-enfants et, là encore, il manifestait le goût qu'il avait toujours eu pour l'enseignement, s'attachant à leur inculquer des idées générales.

Je lui téléphonai une quinzaine de jours avant sa mort, il avait toujours sa voix chaleureuse et enthousiaste. Je lui demandai des nouvelles de sa santé que je savais compromise. Il me répondit, sur un ton amusé : « je ne me sens pas mal mais les analyses sont mauvaises... »

R. Rosset

Espagne, Indonésie, Allemagne). On se rend mal compte, aujourd'hui, de l'impact qu'eurent ces livres : en pleine guerre, ils apportaient des idées nouvelles et furent immédiatement reconnus comme une rupture avec la chimie analytique classique et ce dans les milieux les plus divers. Combien de fois ai-je rencontré des ingénieurs de l'industrie, des chefs d'entreprise qui se souvenaient de l'influence considérable de ces ouvrages et des progrès qu'ils avaient permis d'accomplir ?

Pourtant, supprimer la méthode à l'hydrogène sulfuré fut aussi considéré par d'autres «comme un acte énorme, invraisemblable, sacrilège». G. Charlot «reçut des lettres et des visites. La plupart de ses amis le mettaient en garde, très peu l'approuvèrent». Une certaine résistance s'organisa. Les tenants de H₂S pensèrent résister en remplaçant l'appareil de Kipp, qui générait H₂S à l'état gazeux par le thioacétamide qui le générerait par hydrolyse en solution. Mais les limitations de la méthode restaient

évidemment les mêmes. Cette hostilité, aujourd'hui incompréhensible, alla plus loin encore. Ses adversaires s'opposaient à sa conception générale des réactions en solution. G. Charlot racontait souvent le mauvais procès qu'on voulut lui faire à propos de la théorie de Brønsted qu'il avait introduite en France et utilisait systématiquement. Certains soutinrent que c'était une théorie nazie². Dans le climat tendu de l'après-guerre, ce type d'accusation pouvait aller loin. Paul Langevin, qui dirigeait PC et qui apprê-

ciait et soutenait Gaston Charlot, fut contraint de nommer une commission d'enquête qu'il confia à l'aimable professeur de chimie minérale de PC, Adolphe Lepape. Celui-ci était à cent lieues des idées nouvelles de G. Charlot mais il était bienveillant et l'affaire de la théorie de Brønsted n'eut pas de suite grave. Il n'empêche, G. Charlot fut marqué par cette hostilité et il se montrait souvent inquiet de l'opinion des autres.

Comme c'est souvent le cas, la reconnaissance vint beaucoup plus rapidement de l'étranger : lors du premier Congrès européen de chimie analytique d'après-guerre, qui se tint à Utrecht en 1948, il fut invité à prononcer la Conférence inaugurale et y développa ses idées sur les moyens et le rôle nouveau de la chimie analytique. Cette conférence eut d'heureuses et durables conséquences.

La période qui suivit la fin de la 2e Guerre mondiale fut alors particulièrement féconde. Le développement des nouvelles technologies, en particulier de l'énergie nucléaire, exigeait des méthodes d'analyse sensibles et rapides. L'appui du Commissariat à l'Énergie Atomique fut essentiel.

Nombreux furent alors des élèves de PC parmi les plus brillants qui rejoignirent G. Charlot et lui permirent de créer rapidement un laboratoire de recherche. Un rôle important fut joué par Denise Bézier avec laquelle il publia, en 1945, la première édition des *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale* qui a connu sept éditions successives et trois éditions étrangères en anglais, espagnol et russe.

G. Charlot se consacra ensuite aux réactions électrochimiques auxquelles il appliqua le même mode de pensée que pour les réactions chimiques : définir des grandeurs qui permettent de prévoir, de provoquer ou d'empêcher les réactions. Mais, ici, la cinétique joue un rôle fondamental. G. Charlot montra, par une généralisation de la polarographie, comment la notion de courbe intensité-potentiel à une électrode permettait de développer une systématique des réactions électrochimiques. Il envisagea ensuite tous les moyens pour déplacer ces courbes et agir ainsi sur le cours des réactions électrochimiques : pH, formation de complexes, nature de l'électrode, etc. Au moyen de cette systématique les méthodes électrochimiques d'analyse pouvaient être abor-



Photo 2 - Gaston Charlot s'entretient avec Lucien Vacher (à l'époque président de Kodak Pathé) lors de la réception, organisée à la Maison de la Chimie, à l'occasion de son élection à l'Académie des sciences (D.R.).

dées de façon logique, les titrages potentiométrique, ampérométriques, coulométriques mis au point d'une façon raisonnée. Les applications aux générateurs, à l'électrochimie préparative, en particulier dans les sels fondus, à l'électrochimie organique bénéficièrent largement de cette systématique. Ces idées furent rassemblées dans l'ouvrage *Les réactions électrochimiques. Les méthodes électrochimiques d'analyse*, (avec Mme J. Badoz et B. Trémillon) paru en 1959 et suivi de traductions en anglais, espagnol et japonais.

Un autre domaine traité par G. Charlot fut l'utilisation de solvants variés, y compris les sels fondus qui élargissent considérablement le champ d'action de la chimie. Abordé en 1947 puis en 1953, il fut repris avec des moyens importants à partir de 1957 : théorie des propriétés dans les mélanges de solvants, échelles d'acidité, réactions électrochimiques, etc. L'ensemble des théories qui découlèrent de ces recherches fut exposé en 1963 dans l'ouvrage *Réactions chimiques et électrochimiques dans les solvants* (avec B. Trémillon).

Au cours de ces années, la chimie analytique se développait dans les directions les plus diverses. Toutes ne purent évidemment être suivies. G. Charlot qui était parfaitement conscient des nécessités des technologies leur préférait cependant les idées générales et les raisonnements chimiques. Ceci explique que son

laboratoire s'intéressa peu à la chromatographie en phase gazeuse lorsqu'elle connut le développement que l'on sait à la fin des années cinquante. En revanche, la chromatographie d'échange d'ions avec ses raisonnements inspirés de la chimie des solutions fut largement traitée avec, en particulier, la mise au point de procédés de séparation d'isotopes stables qui fut une des grandes aventures du laboratoire entre 1960 et 1973. Cette fois, les développements que connaissait la chromatographie en phase liquide ne furent pas négligés et la recherche correspondante fut intégrée dans les activités du laboratoire de chimie analytique de PC.

De même, l'extraction liquide-liquide, héritière des recherches sur l'énergie nucléaire pendant la Seconde Guerre mondiale (projet Manhattan pour la réalisation des bombes nucléaires) fut largement traitée et conduisit à plusieurs procédés industriels.

G. Charlot défendit toute sa vie l'idée qu'une formation en chimie analytique allait infiniment plus loin que la simple mise au point de méthodes d'analyse chimique pour élégantes qu'elles soient. En fait, la plus importante application du mode de pensée analytique est la mise au point de la chimie de base des procédés industriels de séparation : celle des terres rares, l'extraction du gallium, du germanium, de l'uranium, du plutonium, le traitement des combustibles irradiés, le raffinage électrolytique de nombreux

métaux, l'amélioration des électrolyses industrielles sont quelques exemples particulièrement réussis de la mise en œuvre des conceptions de G. Charlot.

et aujourd'hui...

Les idées de G. Charlot, sa systématisation des réactions en solution ont creusé un sillon fertile. Le développement de l'informatique a permis de traiter, d'une manière quasi instantanée et sans approximation, tous les types de réactions en solution. De très nombreux procédés industriels bénéficient de cet apport³. La modélisation moléculaire s'intègre dans l'étude des réactions en solution ; encore très imparfaite dans la mesure où elle prend difficilement en compte les phénomènes de solvation, elle peut être mise en œuvre avec l'esprit de la chimie analytique ; une solide culture en chimie des solutions en fait alors un outil efficace.

La chromatographie en phase liquide, les électrophorèses utilisent souvent les modes de raisonnement de la chimie des solutions : que l'on pense à la séparation des terres rares par échange d'ions ou paires d'ions, effectuée avec une résolution «base line» en moins d'une heure, à celle des acides aminés et des produits apparentés (30 minutes), à la chromatographie ionique qui a révolutionné l'analyse des anions, etc. Un cours moderne de chromatographie en phase liquide fait largement appel aux calculs de la chimie des solutions dans l'esprit de G. Charlot. Il suffit de leur adjoindre la notion d'interaction hydrophobe.

Évidemment, la chimie analytique inorganique a beaucoup progressé, les méthodes instrumentales, la spectrométrie d'absorption atomique, la spectrométrie d'émission dans un plasma ont apporté la sélectivité et la sensibilité. Mais la préparation des échantillons en vue de leur analyse continue à faire largement

appel au raisonnement analytique.

Finalement, G. Charlot a développé une certaine manière d'aborder la chimie : prépondérance des idées générales, systématisation des raisonnements, recherche des analogies, le tout fondé sur une grande culture chimique (qui était immense chez lui) et sans oublier l'intuition.

Notes

- 1 Les parties entre guillemets sont issues de l'hommage à Gaston Charlot, Maison de la Chimie, 25 mai 1971, publié lors de la cérémonie donnée à la suite de son élection à l'Académie des Sciences, le 15 juin 1970.
- 2 Ce qui était d'autant plus extravagant que Brønsted était danois, qu'il avait publié la théorie qui porte son nom, simultanément avec Thomas Lowry, qui était anglais et, ce, en 1923.
- 3-On pourra consulter : R. Rosset, D. Bauer, J. Desbarres, Chimie analytique des solutions et informatique, 2e édition, Masson, Paris, 1991 qui traite du progiciel Tot et J. Coursier, R. Rosset, D. Bauer, Métallurgie extractive, Masson, Paris, 1986..

SFC

Division de Chimie Organique

JCO 95

JOURNEES de CHIMIE ORGANIQUE

Ecole Polytechnique - Palaiseau, France
12 au 15 Septembre 1995

Le programme comprendra dix conférences, des communications orales et par affiches.

JOURNEE PASTEUR : Mercredi 13 Septembre, sous le patronage de la Société Française de Biochimie et Biologie Moléculaire, la Société de Cristallographie et Minéralogie et la Société française de Chimie.

Inscriptions date limite : 30 Juin 1995

S'adresser à : JCO 95 ; Congrès Scientifiques Services
Mme C. IANNARELLI
2, Rue des Villarmins ; B P 124 ; 92 210 SAINT CLOUD ; France.
Tel. (33 1) 47 71 90 04 Fax (33 1) 47 71 90 05

Société Française de Chimie - Division de Chimie Organique - 250 rue Saint Jacques - 75005 Paris
Association loi 1901 reconnue d'utilité publique