

187. Marcel Duboux.

1883 (27 XI) — 1943 (12 VIII)

(13 IX 43)

Le décès si inattendu du Professeur Duboux a été ressenti avec chagrin dans les milieux scientifiques de notre pays où cet homme excellent comptait beaucoup d'amis et où il s'était fait une place en vue par des travaux justement estimés. Son nom restera attaché à la méthode d'analyse par conductométrie, qu'il a contribué plus que tout autre à créer, comme aussi par des mesures d'une rare précision dans le domaine des forces électromotrices et de la cinétique chimique.

Vaudois authentique, tenant à sa terre natale de Cully par des liens puissants, Marcel Duboux avait les qualités de ses origines. Grand travailleur lui-même, il savait diriger le travail de ses collaborateurs avec une autorité bienveillante, une bonhomie et une indulgence pleines de finesse qui faisaient de lui un ami loyal autant qu'un maître. Ces dons naturels ne se sont pas manifestés seulement dans son laboratoire universitaire mais aussi dans les laboratoires para-universitaires d'analyse médicale qu'il dirigeait et auxquels il a consacré beaucoup de travail et un intérêt constant.

La Société suisse de Chimie a été présidée par lui de 1934 (1^{er} IV) à 1936 (31 III) alors qu'il faisait partie du Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta* depuis 1930. Dans ces différentes fonctions il a naturellement fait preuve des mêmes qualités innées de conscience et de bon sens.

On ne peut s'empêcher, en relisant les rapports des présidents qui se succèdent tous les deux ans à la tête de la Société suisse de Chimie, d'admirer la sagesse des statuts que cette société s'est donnés. Les responsabilités passent d'un suisse alémanique à un romand, d'un organicien à un chimiste physicien, d'un international de réputation mondiale à un savant spécialisé dans d'ingrats mais nécessaires travaux. Ainsi toutes les régions sont représentées, toutes les tendances se succèdent et l'organisme, spécifiquement suisse, pousse de solides racines dans le pays. Considérée de ce point de vue la présidence de Marcel Duboux apparaît comme celle du meilleur Vaudois qu'il eût été possible de choisir.

Avant d'aborder l'analyse des travaux à laquelle cette notice est destinée, il convient de signaler l'unité singulière de la vie de notre ami. Unité de lieu: car il n'a quitté son canton qu'une seule année, passée à Paris dans le laboratoire *Georges Urbain*, où il perfectionna sa technique avant d'être nommé privat-docent à Lausanne (1912). Unité de travail: car il a débuté dans la recherche scientifique par



Albion
Prof.

l'élaboration d'un nouveau procédé d'analyse appliqué aux vins et aux liquides physiologiques et il n'a jamais cessé depuis de s'intéresser à ces domaines. Unité de caractère enfin: tous ceux qui l'ont approché ont été frappés par sa loyauté et par l'impression de force tranquille qui se dégageait de cet homme foncièrement bon. Aussi le signataire de ces lignes est-il certain de répondre au désir des chimistes suisses en présentant, de leur part, à Madame Marcel Duboux et à ses deux enfants, leurs condoléances attristées.

Jusqu'en 1905, la détermination des conductibilités électriques avait été utilisée souvent pour résoudre des problèmes de nature chimique mais pas comme méthode générale de pure analyse chimique. C'est au laboratoire de chimie-physique de Lausanne que cette branche nouvelle de la chimie analytique prit naissance. Lorsque Duboux entreprit les recherches qui constituèrent sa thèse de doctorat, publiée en 1908, il se proposa de montrer: 1^o le caractère de généralité de la méthode désignée alors sous le nom de volumétrie physico-chimique mais actuellement connue sous celui d'analyse conductométrique; 2^o de l'appliquer à l'analyse des vins. Cette application correspondait aux préoccupations du jeune chimiste; elle avait l'avantage de mettre en évidence la souplesse d'une méthode, entièrement originale, qui permettait de doser, par conductibilité, des éléments aussi différents que la somme des matières minérales, l'acidité totale, les acides forts, les acides faibles, l'alcalinité totale, l'alcalinité des bases organiques, les ions H⁺ libres, les ions tartrate, malate, citrate, sulfate, chlore, phosphate, magnésium, calcium, potassium, etc. Les dosages conductométriques par précipitation comportaient des causes d'erreur (entraînement par les précipités, lenteur de la précipitation, etc.) qui furent successivement examinées, puis éliminées. La contribution de M. Duboux dans l'introduction de la conductométrie fut considérable et il est de simple équité de lui attribuer une très large part dans le succès de cette méthode d'analyse.

Les publications qui concernent l'analyse conductométrique et ses applications aux vins et aux liquides physiologiques s'étendent de 1908 à 1917. Leur liste, établie par M. *Tschappat*, le fidèle collaborateur de M. Duboux dans ces dernières années, ne comprend pas tous les travaux restés inédits et en particulier un pli cacheté, déposé il y a une trentaine d'années. Nous résumons ce dernier de mémoire car il est bien caractéristique de l'honnêteté de son auteur:

Ayant constaté que l'équilibre entre le vin et ses précipités fixes (corps de fond, lies) est modifié par le mouillage, Duboux entreprit de déterminer, par conductométrie, les températures auxquelles le vin en examen est saturé des corps de fond tartrate acide de potassium et tartrate de calcium. Lorsque les deux températures correspondent,

elles indiquent simplement la température la plus basse de la cave dans laquelle le vin a été conservé, et c'est déjà un renseignement qui peut être utile. Lorsque les deux températures ne correspondent pas et que celle de la saturation en tartrate de potassium est beaucoup plus basse que celle de la saturation en tartrate de calcium, il y a eu mouillage. Ce dernier est d'autant plus important que la différence des températures est plus grande. La cause des différences est due à la présence, dans toutes les eaux, d'ions Ca^{++} qui diminuent la solubilité du tartrate de calcium.

La méthode est infaillible . . . tant que le fraudeur ou son conseiller chimique ne savent comment la fraude a été décelée. Dans cette lutte entre l'obus et la cuirasse, Duboux ne voulait jamais fournir d'armes au fraudeur. Il conservait par devers lui ses méthodes — qui lui ont procuré quelques succès éclatants d'expertises — et se privait volontairement de la réputation supplémentaire que la publication de belles recherches lui aurait assurée.

Le contrôle du dosage conductométrique des ions H^+ entraînait des mesures de catalyse par ces ions. C'est ainsi que de nombreuses séries de déterminations furent faites sur la vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle et l'inversion du saccharose. La légère discordance des valeurs obtenues par ces deux méthodes et les écarts beaucoup plus grands avec les valeurs fournies par la conductibilité des acides purs choquaient l'expérimentateur. Duboux s'attacha à la recherche des causes de ces discordances en opérant cette fois sur des systèmes chimiques bien définis. Il interpréta d'abord ses résultats dans la théorie dualiste de la catalyse, puis dès 1934 dans celle de l'activité des ions. Le cadre de ces nouveaux travaux dépassait largement leur origine: il s'agit maintenant d'une œuvre de maturité commencée peu après que l'auteur eût été nommé à la chaire de chimie physique (1918). En relisant ces publications on est frappé de voir combien le souci d'une expérimentation impeccable devient apparent. Des causes d'erreur qui avaient échappé à d'autres observateurs sont mises en évidence; la reproductibilité devient presque parfaite. Il n'est pas osé de prévoir que cette belle série de travaux restera une des bases expérimentales les plus solides sur laquelle une théorie complète de la catalyse par les ions H^+ sera édifiée.

Lorsque la mort est venue interrompre le cours de ces investigations, Duboux avait déjà confirmé qu'il y a proportionnalité absolue entre l'activité des ions H^+ et la constante de vitesse des trois réactions classiques de décomposition du diazoacétate, d'inversion du sucre et de saponification de l'acétate de méthyle. Dans les deux dernières réactions il faut tenir compte de l'activité de l'eau qui prend part au mécanisme de la transformation. Dans les trois réactions la viscosité influence la constante de vitesse sans modifier l'activité.

Quelques travaux inachevés ou inédits figurent dans l'index bibliographique. M. *Tschappat* se propose de résumer, à l'occasion de leur publication posthume, mieux que nous ne pourrions le faire ici, les résultats les plus importants de la dernière série de travaux auxquels le nom de Marcel Duboux restera attaché.

Paul Dutoit.

Liste de publications du Prof. Marcel Duboux.

Conductométrie et chimie des vins.

1. Contribution à l'analyse physico-chimique des vins. — Thèse 1908.
2. Sur une méthode de détermination de l'alcool du vin (en coll. avec *P. Dutoit*). *J. suisse Chim. Pharm.* **45**, 753, 773 (1907).
3. Analyse physico-chimique des vins (en coll. avec *P. Dutoit*). *C. r.* **147**, 134 (1908).
4. Étude théorique sur l'acidité du vin (en coll. avec *P. Dutoit*). *J. suisse Chim. Pharm.* **46**, 672 (1908).
5. Dosage simultané des sulfates, de l'acidité et des matières tannantes dans le vin (en coll. avec *P. Dutoit*). *J. suisse Chim. Pharm.* **46**, 690 (1908).
6. Déterminations des bases volatiles dans le vin (en coll. avec *P. Dutoit*). *J. suisse Chim. Pharm.* **46**, 703 (1908).
7. Dosage physico-chimique des cendres dans le vin (en coll. avec *P. Dutoit*). *J. suisse Chim. Pharm.* **47**, 402 (1909).
8. Sur l'acidité réelle des vins (en coll. avec *P. Dutoit*). *J. suisse Chim. Pharm.* **48**, 133 (1910).
9. Dosage physico-chimique de la chaux dans le vin. *J. suisse Chim. Pharm.* **48**, 592 (1910).
10. Quelques résultats de l'analyse physico-chimique des vins (en coll. avec *P. Dutoit*). *Bl. Soc. vaud. Sc. Nat.* **45**, 417 (1909).
11. Sur l'analyse physico-chimique des vins. *Ann. et Rev. chim. an.* **15**, 453 (1910).
12. Le dosage physico-chimique de quelques éléments du vin. *Mitt.* **2**, 333 (1911).
13. L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique (en coll. avec *P. Dutoit*). *Institut intern. d'agriculture de France, Bull. rech. agric. et malad. plantes* **3**, No. 12 (1912).
14. Nouvelles applications de la volumétrie physico-chimique à l'analyse des vins. *Mitt.* **4**, 229 (1913).
15. Dosage de l'acide tartrique, malique et succinique du vin (en coll. avec *P. Dutoit*). *Bl. [4]* **13**, 833 (1913).
16. Dosage des sulfates du vin par volumétrie physico-chimique (en coll. avec *P. Dutoit*). *Bl. [4]* **13**, 1069 (1913).
17. Dosage de la potasse et de la magnésie par volumétrie physico-chimique; application à l'analyse des vins. *C. r.* **159**, 320 (1914).
18. Dosage de l'acide tartrique du vin. — *Ann. et Rev. Chim. an.* **19**, 89 (1914).
19. Sur le dosage des acides tartriques, malique et succinique par volumétrie physico-chimique. *Bl. Soc. vaud. Sc. Nat.* **51**, 55 (1916).
20. Nouvelle méthode de détermination de la concentration des ions H⁺ dans les liquides acides, application aux vins. *J. chim. phys.* **15**, 473 (1917).
21. Rétrogradation d'acidité des vins. *Bl. Soc. vaud. Sc. Nat.* **56**, 219 (1920).
22. Dosages physico-chimiques par précipitation accélérée. *Mitt.* **17**, 133 (1926).
23. Microdosage des chlorures dans le sérum et le liquide céphalorachidien par la méthode des conductibilités électriques. *Bl. Soc. chim. biolog.* **11**, 504 (1929).
24. Sur une nouvelle méthode de dosage du chlore globulaire et plasmatique du sang (en coll. avec *Ch. Tschappat*). *Helv. méd. acta* **9**, 338 (1942).

Travaux terminés ou en voie d'achèvement qui seront publiés ultérieurement par les soins de *Ch. Tschappat*, chef de travaux au laboratoire de chimie-physique et d'électrochimie.

25. Dosages conductimétriques des acides succinique et malique en présence d'acides tartrique et citrique (en coll. avec *Matthey*).
26. Dosage conductimétrique de l'acide lactique contenu dans les vins (en coll. avec *Potterat*).
27. Contribution à l'étude du chlore globulaire sanguin et du chlore plasmatique (en coll. avec *Comba*).

Chimie-physique et thermodynamique.

1. Etude de la réaction entre le sulfocyanure de baryum et l'acide bromacétique en milieu acétonique (en coll. avec *H. Demierre*). J. chim. phys. **5**, 340 (1907).
2. Calcul de la deuxième constante de dissociation des acides bibasiques à partir des concentrations d'ions H⁺. J. chim. phys. **14**, 179 (1921).
3. Solubilité de quelques tartrates et malates actifs et racémiques (en coll. avec *L. Cuttat*). Helv. **4**, 735 (1921).
4. Inversion du sucre et détermination de la concentration des ions H⁺. Helv. **7**, 849 (1924).
5. Dissociation de quelques acides organiques dissous dans les mélanges d'eau et d'alcool éthylique (en coll. avec *D. Tsamados*). Helv. **7**, 855 (1924).
6. Détermination de la deuxième constante de dissociation de quelques acides bibasiques (en coll. avec *J. Frommelt*). J. chim. phys. **24**, 245 (1927).
7. L'inversion du sucre interprétée par la théorie dualiste de la catalyse et par l'activité des ions H⁺ (en coll. avec *R. Mermoud*). Helv. **9**, 585 (1928).
8. Recherches sur les complexes entre l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins et alcalino-terreux (en coll. avec *A. Bondanini*). Arch. Gen. [5] **2**, 162 (1928).
9. Influence de la viscosité sur l'inversion du saccharose par les acides (en coll. avec *M. Jaccard*). Arch. Gen. [5] **2**, 143 (1929).
10. La catalyse du diazoacétate d'éthyle en solution très diluée d'acides organiques (en coll. avec *P. Matavulj*). Helv. **17**, 245 (1934).
11. Activité des ions hydrogène et vitesse d'inversion du saccharose dans les milieux chlorhydriques (en coll. avec *J. Rochat*). Arch. Gen. [5] **8**, 318 (1935).
12. Rapport entre la concentration des ions hydrogène et la vitesse de décomposition du diazoacétate d'éthyle dans les milieux organiques (en coll. avec *R. Favre*). Helv. **19**, 1177 (1936).
13. La catalyse par les acides en rapport avec la concentration et l'activité des ions hydrogène. Bl. Soc. vaud. Sc. Nat. **59**, 279 (1937).
14. Application de la formule d'Arrhénius relative à l'influence de la température sur la vitesse d'inversion du saccharose dans les milieux chlorhydriques concentrés. Helv. **21**, 236 (1938).
15. Activité des ions hydrogène et catalyse du diazoacétate d'éthyle dans les milieux organiques (en coll. avec *G. Pièce*). Arch. Gen. [5] **11**, 145 (1938).
16. Etude du coefficient d'activité de l'acide chlorhydrique en solutions concentrées additionnées ou non de chlorures et de saccharose (en coll. avec *J. Rochat*). Helv. **22**, 161 (1938).
17. Rapport entre la vitesse d'inversion du saccharose et de l'activité des ions hydrogène dans les solutions d'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure (en coll. avec *J. Rochat*). Helv. **23**, 152 (1939).
18. L'hydrolyse de l'acétate de méthyle en rapport avec l'activité de l'ion hydrogène et de l'eau dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique pur ou mélangé à un chlorure (en coll. avec *A. de Sousa*). Helv. **23**, 1381 (1940).
19. L'activité de l'ion chlore dans les milieux chlorhydriques (en coll. avec *C. Vuilleumier*). Arch. Gen. [5] **14**, 124—125 (1941).
20. L'activité de l'ion chlore dans les milieux concentrés d'acide chlorhydrique mélangés aux chlorures alcalino-terreux (en coll. avec *C. Vuilleumier*). Helv. **25**, 1319 (1942).

Travaux terminés ou en voie d'achèvement qui seront publiés ultérieurement par les soins de *Ch. Tschappat*, chef de travaux au laboratoire de chimie-physique et d'électrochimie.

21. Activité de l'ion hydrogène et de l'eau dans les solutions chlorhydriques concentrées (en coll. avec *H. Bovet*).
22. Influence de l'activité de l'eau et de la viscosité dans l'hydrolyse du sucre et de l'acétate de méthyle en milieu chlorhydrique dilué (en coll. avec *J. Mofakham*).
23. Influence de la viscosité dans l'hydrolyse du saccharose par HCl concentré (en coll. avec *G. Mayor*).
24. Activité de l'ion hydrogène et de l'eau en solution chlorhydrique additionnée de chlorure de lithium (en coll. avec *P. Meylan*).
25. Influence des molécules organiques neutres sur l'activité des ions H⁺ (en coll. avec *Voltera et Grassetti*).
26. Activité des ions hydrogène dans les mélanges acides halogénés et sels alcalins et alcalino-terreux (en coll. avec *Bettex et Klein*).
28. Mesure de l'activité des ions alcalins et halogénés au moyen des piles à amalgames (en coll. avec *A. Lévy*).

Ouvrage.

L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique, en collaboration avec *P. Dutoit*.
— *Rouge & Cie.*, édit., 1912, 189 pages.

188. Die Umlagerung von 17-Oxy-20-keto-steroiden IV¹).
Die Umsetzung von 3(β), 17(α)-Diacetoxy-*allo*-pregnan-on-(20)
mit Methylmagnesiumbromid

von **C. W. Shoppee²** und **D. A. Prins.**

(13. IX. 43.)

In der 1. Mitteilung dieser Reihe³) wurde ein indirekter, aber unseres Erachtens dennoch befriedigender Beweis dafür geliefert, dass verschiedene Stoffe (so z. B. das im Titel genannte Diacetat (I)), die man früher zu den Polyhydrochrysen-Abkömmlingen rechnete⁴)⁵), in Wirklichkeit Derivate des *Allo*-pregnans oder *A*⁵-Pregnens sind. Im Hinblick auf die negativen Erfahrungen bezüglich der Reaktionsfähigkeit der 20-ständigen Ketogruppe in (I)³) haben wir damals von der Umsetzung dieses Stoffes mit *Grignard's* Reagens abgesehen, da wir vermuteten, dass infolge Verseifung der 17-ständigen Acetoxy-Gruppe und nachfolgender Umlagerung wohl hauptsächlich Polyhydrochrysen-Derivate gebildet würden.

Inzwischen hat uns eine Zusehrift von Hrn. Dr. *H. F. Meldahl*, Stockholm, erreicht, worin ebenfalls die Umsetzung von (I) mit *Grignard's* Reagens vorgeschlagen wird. Wir haben uns daraufhin entschlossen, diese Reaktion doch noch durchzuführen und berichten im folgenden über die dabei gemachten Erfahrungen.

¹) 3. Mitteilung vgl. *C. W. Shoppee, D. A. Prins*, *Helv.* **26**, 1004 (1943).

²) Rockefeller Research Fellow an der Universität Basel.

³) *C. W. Shoppee, D. A. Prins*, *Helv.* **26**, 185 (1943).

⁴) *L. Ruzicka* und Mitarbeiter, *Helv.* **22**, 421, 626, 707 (1939); **23**, 364, 513 (1940).

⁵) Vgl. auch *H. E. Stavelly*, *Am. Soc.* **61**, 79 (1939); **62**, 489 (1940).