

Sur les bandes d'absorption ultraviolette dites "Bandes de Soret"

Autor(en): **Dhéré, Charles**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **23 (1941)**

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741146>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Sur les bandes d'absorption ultraviolette

dites "Bandes de Soret"

PAR

Charles DHÉRÉ *

(Avec 9 fig.)

Notre intention est que cet article soit surtout un hommage rendu à la mémoire du grand physicien genevois Louis Soret, mort il y a un peu plus de cinquante ans ¹. Les travaux scientifiques de Soret ont été nombreux et variés; nous ne parlerons ici que de ceux concernant l'absorption des rayons ultraviolets, dont la publication en Mémoires, commencée en 1878, l'occupa jusqu'à la fin de sa vie. Encore n'exposerons-nous que les résultats de ses recherches spectroscopiques exécutées dans le domaine de la chimie biologique ².

Dans ce domaine, Soret a fait de magnifiques découvertes dont l'importance est reconnue de plus en plus. Il a été le premier à faire connaître la bande d'absorption des protéines (albuminoïdes) sur la raie du cadmium n° 17 ($\lambda = 2749 \text{ \AA}$) ainsi que la bande, si intense, de l'oxyhémoglobine située dans le violet extrême et le proche ultraviolet: ce sont-là — comme

* Manuscrit reçu par la rédaction à la fin de février 1941.

¹ Le 13 mai 1890. Voir la Notice biographique publiée par A. RILLIET dans ces *Archives* (T. XXIV, 3^{me} Période, p. 305; 1890).

² Mais comment ne pas rappeler que l'existence de l'élément appelé plus tard *Holmium* (par Cleve) put être établie d'abord, au moyen de cette méthode, par Soret (qui se borna à le désigner par la lettre X) ?

on les appelle depuis fort longtemps et à bien juste titre — les *Bandes de Soret*. On va voir que ces bandes ne sont pas de simples curiosités spectrales, mais possèdent, au contraire, une signification profonde: elles nous font pénétrer dans la constitution moléculaire de ces corps physiologiques dont le rôle est éminent. Soret avait parfaitement compris que, pour interpréter correctement de telles absorptions sélectives, il fallait déterminer aussi les propriétés spectrales des produits de clivage de la molécule. Dans le cas des protéines, il procéda donc à l'étude des dérivés d'une façon assez étendue, examinant notamment les spectres ultraviolets du glycocolle, de l'alanine, de la leucine, de la tyrosine, etc. Au début de notre siècle, grâce aux progrès de la chimie physiologique, cette étude a pu être reprise d'une façon plus complète, et elle a été par la suite beaucoup approfondie. L'absorption par l'acide nucléique, constituant essentiel du noyau cellulaire, a aussi attiré l'attention. Enfin, on a constaté que la bande de l'oxyhémoglobine, mentionnée plus haut, est caractéristique pour toute une série de groupements tétrapyrroliques contenus dans divers pigments qui se trouvent chez les êtres vivants. Les résultats de toutes ces recherches de spectrochimie biologique, brillamment inaugurées par Soret, nous permettent maintenant de comprendre jusqu'à un certain point l'action des rayons ultraviolets sur la matière vivante; ils nous ont fourni par là-même quelques-unes des raisons fondamentales de l'efficacité thérapeutique de l'irradiation ultraviolette ¹.

En filtrant les rayons ultraviolets à travers, par exemple, une solution de tyrosine — noyau d'acide-amino contribuant à la formation de la bande de Soret sur Cd 17 — on les dépouille en grande partie de leurs effets biologiques, les rayons actifs sur le protoplasma étant précisément ceux qui sont absorbés

¹ Saidman (p. 326 de l'ouvrage cité à la Bibliographie) dit que les longueurs d'onde des radiations qui, d'après les auteurs, agissent sur la peau concordent approximativement avec celles trouvées pour la bande (de Soret) des albuminoïdes. Il ajoute que ce sont ces mêmes radiations ultraviolettes qui produisent aussi l'effet thérapeutique. On doit pourtant remarquer que l'érythème actinique semble d'origine complexe; et, d'après K.-W. Hausser (1928), les radiations les plus actives sont de $\lambda > 2800$, voisines de $\lambda 3000 \text{ \AA}$.

(conformément à la loi de Grotthuss-Draper). Il est intéressant de signaler tout de suite que les bandes d'absorption des protéines et des acides nucléiques ne coïncident pas dans le spectre ultraviolet, le maximum d'absorption pour les acides nucléiques correspondant à une région spectrale de réfrangibilité notablement plus grande (rayons de plus courtes longueurs d'onde). En isolant, au moyen de filtres optiques ou par dispersion prismatique, tel ou tel groupe de radiations ultraviolettes, on peut donc atteindre des portions topographiquement et chimiquement différentes des cellules et, en radiologie expérimentale ¹, on parvient à réaliser, suivant la dose, un effet localisé soit simplement nocif (antibiotique), soit même léthal (abiotique). Une des applications les plus connues des rayons ultraviolets, c'est leur emploi pour la stérilisation. Dans ce cas également, si l'on veut analyser le processus qui détermine la mort des bactéries (pathogènes ou non), il faut tenir compte des bandes d'absorption ultraviolette de la matière vivante ².

* * *

Louis Soret ayant été un des créateurs de l'analyse spectrale par absorption dans l'ultraviolet, quelques considérations assez générales sur ce mode d'investigation ne seront sans doute pas déplacées ici. Depuis un siècle, a été constituée et a pris un développement prodigieux une branche de la science appelée l'*optochimie* dont fait partie la méthode utilisée par Soret. Nous précisons « depuis un siècle » parce que l'*optochimie* est née, peut-on dire, quand J.-B. Biot communiqua à l'Académie des Sciences de Paris, le 28 décembre 1840, sous la rubrique

¹ Utilisation, par exemple, du « dard ultraviolet » (radiopuncture ou ultramicropuncture de Tchakhotine).

² Ce n'est pas sans étonnement que l'on constate que, pendant fort longtemps, on a, d'une façon générale, interprété l'action des rayons ultraviolets sur les cellules et les tissus comme si elle dépendait uniquement de leur absorption par le cytoplasma (protéines du protoplasma), sans intervention de leur absorption par les acides nucléiques, pourtant prédominante avec certaines sources lumineuses *artificielles*. (L'ultraviolet solaire ne dépasse pas λ 2950 Å à faible altitude.)

« Chimie optique », une Note intitulée: « Sur l'emploi des caractères optiques comme diagnostic immédiat du diabète sucré ». Ainsi que l'a dit Sainte-Beuve ¹, Biot, par cette découverte fondée sur la propriété du pouvoir rotatoire, « apportait aux chimistes le secours de l'optique pour démêler certaines qualités distinctives des molécules dans les produits organisés ». Biot était fier, et avec raison, de ce service qu'il avait rendu à la science ². « Auparavant, disait-il, les chimistes ressemblaient à des architectes qui, pour connaître un édifice, auraient commencé par le démolir et auraient prétendu ensuite juger de sa structure intérieure d'après la nature, le nombre et le poids des matériaux bruts, au lieu que maintenant, dans bien des cas, on peut saisir la constitution intime des corps sans les endommager, et distinguer les propriétés essentielles des particules même en situation ». Cet avantage incomparable de permettre d'élucider la structure chimique de la molécule sans la décomposer ni même l'altérer sensiblement (quand on prend les précautions voulues), que possèdent plus ou moins les diverses méthodes optochimiques, appartient en particulier à l'analyse spectrale par absorption dans l'ultraviolet. C'est pour les molécules organiques, et surtout pour les molécules extrêmement complexes et souvent instables qui existent dans la matière vivante, que cet avantage prend toute sa valeur. Les spectres d'absorption des protéines, par exemple, nous apprennent jusqu'à quel point les nombreux groupements d'acides aminés (certains d'entre eux tout au moins) existent *préformés* dans ces molécules colossales. Les possibilités d'emploi des spectres ultraviolets sont, à ce point de vue, beaucoup plus grandes, beaucoup plus générales que celles fournies par le pouvoir rotatoire (activité optique). Déjà en 1880, après une visite faite, à Genève, à L. Soret (alors recteur), Marcelin Ber-

¹ Nouveaux Lundis (causerie du 3 mars 1862). — D'après Sainte-Beuve, Arago aurait prédit avant Biot que *l'optique apporterait un jour à la chimie des secours inespérés*. Cette prédiction s'est maintenant réalisée d'une façon qui surpasse, en effet, toutes les espérances.

² On sait tout le parti que, bientôt après, Louis Pasteur sut tirer de *l'admirable instrument* que Biot avait mis entre les mains des chimistes.

thelot avait été tellement convaincu qu'il en était bien ainsi qu'il écrivait: « Les recherches de Soret montrent qu'aucun liquide n'est absolument incolore, c'est-à-dire susceptible de transmettre uniformément toute espèce de lumière. *Les données numériques qui caractérisent l'absorption inégale des diverses lumières conduiront peut-être prochainement à une méthode d'analyse chimique universelle* ». Qui pourrait douter actuellement que Berthelot ait été bon prophète en s'exprimant ainsi il y a une soixantaine d'années ? En parlant alors des « diverses lumières », il pensait surtout, évidemment, à la lumière ultraviolette, mais il pensait aussi peut-être à la lumière infrarouge. Ces deux sortes de lumières n'impressionnent pas notre rétine dans les conditions ordinaires et, quand on parle de la « couleur » des corps qui absorbent seulement ces rayons invisibles, on ne s'exprime pas d'une manière bien correcte. A ce propos, il y a lieu de rappeler que L. Soret avait proposé d'appeler *chroïques* les corps qui, incolores dans le sens ordinaire de ce mot, interceptent une partie des rayons invisibles. Cette distinction, parfaitement justifiée, aurait dû faire adopter la désignation de *chroïque* au sens restreint admis par Soret. Ajoutons que l'analyse spectrale par absorption dans l'infrarouge (infra-spectroscopie) est, comme celle dans l'ultra-violet (ultra-spectroscopie), extrêmement instructive pour établir la constitution des composés organiques. Mais, depuis dix à douze ans, à la place des spectres d'absorption dans l'infrarouge, on a de plus en plus recours aux spectres se rattachant à la diffusion lumineuse et dus à l'Effet Raman, « un des plus beaux cadeaux que les physiciens aient faits aux chimistes » (J. Cabannes).

* * *

Revenons maintenant aux « Bandes de Soret » en parlant d'abord de la bande des protéines sur la raie Cd 17 ($\lambda = 2749 \text{ \AA}$). Soret constata qu'un grand nombre de substances albuminoïdes naturelles (comme l'albumine d'œuf et celle du sérum) ou de transformation digestive (plusieurs peptones) interceptaient fortement les rayons ultraviolets en deçà et au delà de la raie Cd 17 au voisinage de laquelle, ou sur laquelle, était le

maximum d'absorption. On observait en même temps une bande de transparence sur Cd 18 ($\lambda = 2573$), bientôt suivie d'une absorption intense des rayons de l'ultraviolet lointain.

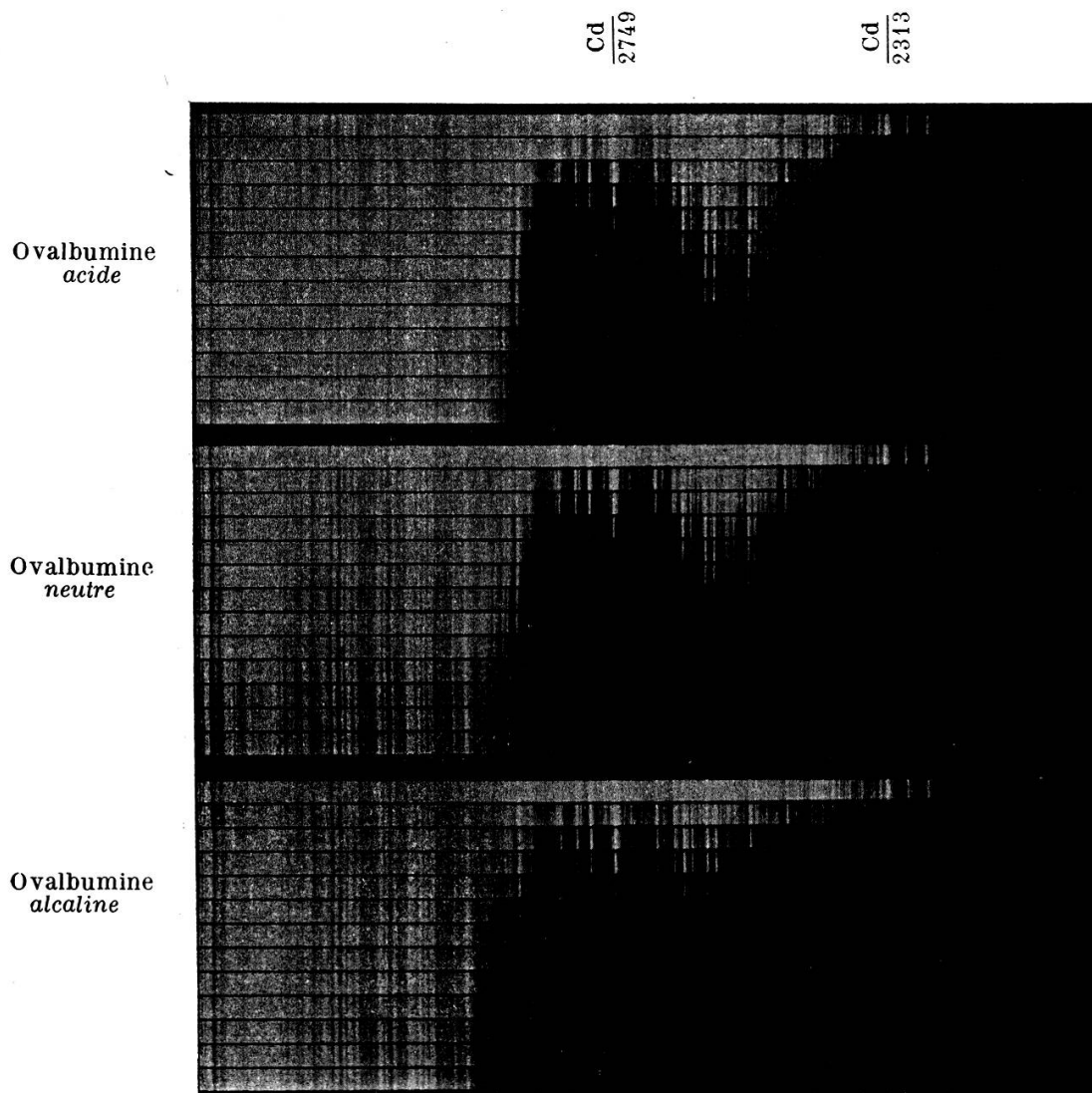


Fig. 1.

Bande « protéique » de Soret. Solutions d'ovalbumine recristallisée. Pour chaque pH, 12 spectres d'absorption sous des épaisseurs croissantes. (Spectrographe à prisme et lentilles de quartz. Cliché Dhéré, 1906.)

Par alcalinisation progressive, la transparence au voisinage de Cd 18 diminuait peu à peu et pouvait disparaître. Soret nota encore que la gélatine est beaucoup moins absorbante

que les substances albuminoïdes proprement dites et ne présente pas de bande d'absorption sur Cd 17. De nombreuses courbes, d'une grande netteté, sont annexées au Mémoire publié à la fin de 1883; mais l'auteur n'a pas donné de relevés des limites des bandes en longueurs d'onde. Les déterminations de Soret ont toutes été effectuées par spectroscopie¹ au moyen de son modèle d'oculaire à lame transparente et fluorescente (modèle décrit en 1876).

Après avoir exposé les résultats que nous venons de relater brièvement, Soret jugeait bon de dire: « La difficulté de préparation des substances albuminoïdes laisse des doutes sur leur pureté, et l'on peut se demander si leur spectre ne doit pas être attribué à quelque substance étrangère qui se retrouverait dans tous les produits ». Mais ce n'était là heureusement qu'un scrupule. J'ai pu montrer, de 1905 à 1907, que les solutions des protéines les plus pures: ovalbumine et sérumalbumine cristallisées, édestine cristallisée, globine de l'oxyhémoglobine cristallisée, etc., présentent une bande d'absorption généralement comprise, pour une largeur moyenne, entre λ 2925 et λ 2620 Å. Le *pouvoir chroïque* (pour employer une expression de Soret) varie d'ailleurs d'une substance à une autre, suivant la composition qualitative et quantitative en acides aminés. A l'époque où Soret fit ses mémorables recherches, les connaissances des chimistes sur la constitution des protéines étaient encore bien rudimentaires. Soret eut d'autant plus de mérite à découvrir le rôle important que joue, dans cette absorption, le noyau de tyrosine (confirmation par Blyth dès 1899). Bien qu'il eût obtenu sur ce point des résultats très démonstratifs, il ne s'exprima qu'avec sa réserve habituelle, estimant alors qu'il serait prématuré de s'arrêter à une conclusion positive avant une étude plus complète des composés analogues. Il fit pourtant remarquer que, l'alanine étant transparente pour l'ultraviolet, c'est au groupe para-oxyphényle que la tyrosine doit ses propriétés d'absorption, et c'est

¹ La spectrographie (enregistrement photographique du spectre) a été plus tard presque uniquement utilisée. Depuis quelques années, on se sert aussi de méthodes photo-électriques.

ce même groupe, ajoute-t-il, qui pourrait se rencontrer dans l'albumine ¹.

Aujourd'hui, nous savons que la bande protéique est due non seulement au noyau de la tyrosine, mais encore (comme je l'ai indiqué et établi, le premier, en 1907) au noyau de la phénylalanine et à celui du tryptophane ². Ce dernier noyau, appartenant à la série hétérocyclique (acide indol- α -aminopropionique), offre, à plusieurs points de vue, un intérêt spécial. Quant aux autres noyaux qui sont mis en liberté dans l'hydrolyse suffisamment poussée — et qui sont tous également des acides α -aminés, mais acycliques pour la plupart — ils n'absorbent guère pratiquement, avec des intensités variables toutefois, que la plage terminale ultraviolette. Comme la proportion des divers acides aminés qu'on peut rencontrer (environ une vingtaine) diffère d'une substance protéique à une autre, il en résulte que le spectre d'absorption (courbe représentative) de chaque protéine, étudié quantitativement, a en quelque sorte sa physionomie spéciale, fiche d'identité, peut-on dire. La propriété d'absorption, dans le cas actuel, est une propriété *additive*, mais il y a lieu aussi de tenir compte du mode d'enchaînement des groupements ³. L'absence des noyaux de la tyrosine et du tryptophane dans la molécule de la gélatine explique justement l'aspect aberrant de ce spectre pour ce qui est de la bande de Soret. Actuellement, on a déterminé les spectres d'absorption ultraviolets de toutes les principales protéines connues, d'origine animale ou végétale, aussi bien dans le cas des protéines conjuguées (appelées protéides) que dans le cas des protéines préexistant à l'état libre.

Pour tracer les courbes d'absorption, Soret mesurait sous quelles épaisseurs de la liqueur avait lieu l'extinction successive d'une série de raies d'émission (étincelles électriques) appartenant au cadmium, au zinc et au magnésium. On est étonné

¹ L'adrénaline dérive de la tyrosine et possède également un spectre intéressant. *C'est la première hormone dont le spectre ait été déterminé.* (Voir mon travail spécial de 1907.)

² Préparation de Carl Neuberg (1906), qu'il m'a donnée en 1907.

³ J'ai insisté sur ce point en 1909, en indiquant l'intérêt de l'étude des polypeptides de synthèse.

de la précision et de l'exactitude des courbes publiées par Soret quand on pense au petit nombre de raies, d'intensités différentes et assez espacées, qu'il se bornait à utiliser. Dans mes recherches spectrographiques, les électrodes étaient constituées par des tiges de fer entourées d'un manchon d'alliage d'Eder (Cd + Zn + Pb), fournissant un spectre d'émission à raies très nombreuses et serrées. Depuis qu'on dispose d'un spectre d'émission continu allant jusqu'à λ 2000 Å environ [étincelles éclatant sous l'eau (Konen, Victor Henri), lampes à hydrogène de Challonge et Lambrey, de Lau], les conditions d'étude sont devenues bien plus favorables. Avec une telle source, Vlès et Prager, en 1932, sont parvenus à mettre en évidence un système de bandes étroites dont l'ensemble forme « la bande de Soret ». L'existence de cette structure a été confirmée et précisée par les recherches ultérieures de plusieurs auteurs. On a reconnu aussi la complexité des bandes de la phénylalanine, de la tyrosine et du tryptophane ¹.

* * *

Avant de nous occuper de la « bande de Soret » que montre l'oxyhémoglobine, nous sommes amené à dire quelques mots de l'absorption des rayons ultraviolets par les acides nucléiques (qui se trouvent dans toutes les cellules animales ou végétales et qui dominent, peut-on dire, leur physiologie à bien des points de vue). Il convient d'autant plus d'en parler ici que, dans la constitution des acides nucléiques, entrent certains corps puriques; or Soret avait étudié les spectres d'absorption ultraviolette de la sarcine (monooxy-purine), de la xanthine (dioxy-purine) et de l'acide urique (trioxy-purine) — dans des conditions qu'il ne considérait pas, du reste, comme chimiquement irréprochables. Son seul but dans cette étude, était, remar-

¹ Le lecteur désirant être plus documenté n'aura qu'à consulter le Mémoire publié par Coulter en 1936.

Mais ne manquons pas de dire encore que, d'après Ross (1934), le rapport dans l'intensité du pouvoir absorbant pour le tryptophane, la tyrosine et la phénylalanine est à peu près comme les chiffres 1,0; 0,50; 0,05.

quons-le, de tâcher d'interpréter correctement la bande d'absorption des substances albuminoïdes.

Dès 1905, profitant des recherches analytiques qui avaient permis récemment de démembrer les molécules typiques

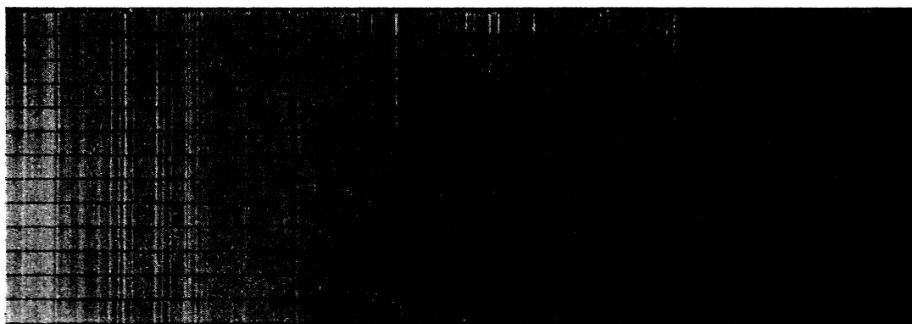


Fig. 2.

Acide nucléique de la levure de bière. Solution aqueuse.
(Cliché Dhéré, 1905.)

d'acides nucléiques en quatre sortes de groupements, je suis arrivé à formuler la conclusion suivante, fondée sur mes déterminations personnelles: Les acides nucléiques typiques possè-

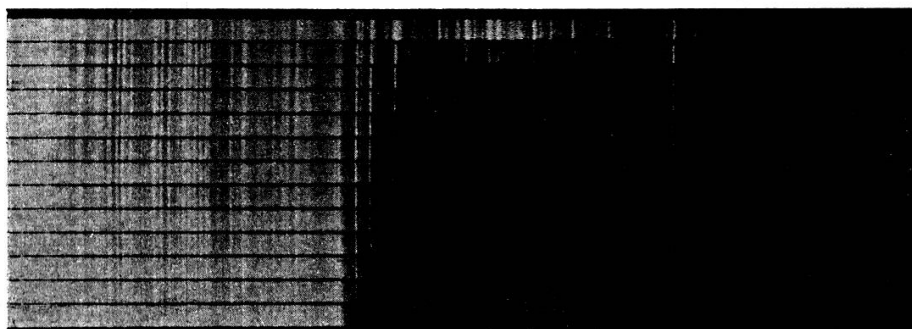


Fig. 3.

Méthyluracile (4-méthyl-2,6-dioxypyrimidine).
Produit synthétique dissous dans l'eau. (Cliché Dhéré, 1905.)

dent un spectre d'absorption ultraviolet bien remarquable dû à la présence de groupements pyrimidiques et puriques. Et j'ajoutais que, dans le noyau de purine, c'est l'anneau de pyrimidine (métadiazine) qui sert essentiellement de support

à la fonction absorbante. Sans entrer dans plus de détails sur ce point (on les trouvera surtout dans ma seconde Note sur les acides nucléiques, publiée en 1929), il faut pourtant insister sur le fait que les acides nucléiques ont, dans l'ultraviolet, un pouvoir chromique qui surpasse considérablement celui des protéines les plus absorbantes. Une solution au dix-millième (dans l'eau distillée) d'acide nucléique de la levure de bière présente une bande large et intense sous l'épaisseur de un à

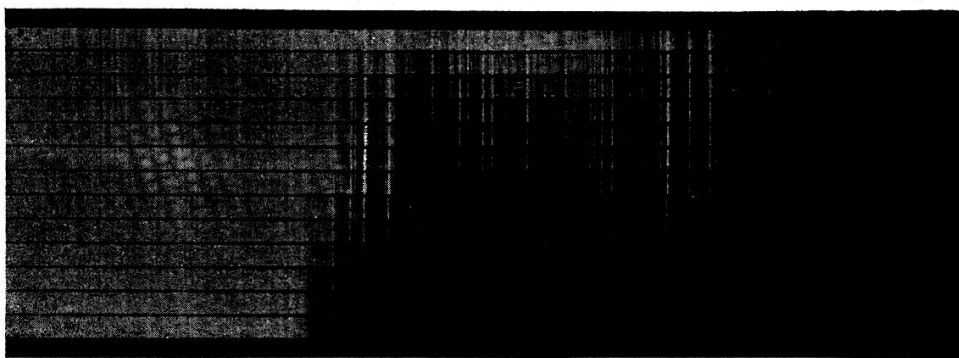


Fig. 4.

Nucléine extraite de la levure de bière. Solution dans la soude $n/500$. (Cliché Dhéré, 1905.) — L'absorption a lieu presque uniquement à droite de la raie Cd 17. Grande transparence pour la raie Cd 23 (2313 Å) et les raies plus réfrangibles (absorbées par les protéines). Les virus ont un spectre de ce type.

deux centimètres, bande qui s'étend de λ 2800 à λ 2400 Å environ¹. Quant au maximum d'absorption, il tombe à peu près sur λ 2600, tandis que, comme on l'a vu, il est voisin de λ 2800 Å pour la plupart des protéines. Nous reviendrons sur l'intérêt de ces constatations à la fin de cet article.

* * *

En 1878, L. Soret fit une observation aussi importante qu'inattendue: il vit que du sang oxygéné, très fortement dilué, montrait, en plus des deux bandes d'absorption bien connues

¹ La complexité de structure de cette bande n'est pas douteuse.

de l'oxyhémoglobine, une bande particulièrement intense à la frontière du violet et de l'ultra-violet. L'intensité de cette bande (bande γ) est telle qu'elle apparaît déjà nettement sous des épaisseurs trop faibles (ou avec des dilutions trop grandes) pour permettre d'apercevoir les deux bandes classiques dans le jaune et le vert ¹. Soret remarqua de plus que, quand le sang a été traité par l'oxyde de carbone, la bande en question est légèrement rejetée du côté le moins réfrangible. Tout en rapportant, naturellement, la bande γ à la présence d'hémoglobine dans le sang, Soret ne chercha pas à voir le même spectre en opérant directement sur le pigment sanguin isolé et il ne discuta pas l'interprétation que comportait cette observation, interprétation qu'il était d'ailleurs impossible à cette époque de donner d'une façon bien poussée. Soret ne s'est probablement pas douté qu'il venait de faire une découverte d'un intérêt capital, à laquelle son nom resterait attaché !

Ayant repris, en 1906, cette étude sur de l'oxyhémoglobine pure (recristallisée deux fois), j'ai constaté l'existence d'un spectre présentant non seulement la bande γ (comprise entre λ 4349 et λ 3918 Å; maximum sur λ 4140), mais encore la bande de Soret sur Cd 17. On comprend qu'il en soit ainsi, car l'hémoglobine appartient au groupe des protéides, c'est-à-dire des protéines conjuguées. La molécule peut être scindée d'une part en *globine* (substance protéique) qui, comme je l'ai vu, possède uniquement la bande de Soret sur Cd 17, et d'autre part en *hématine* ² qui possède, dans une autre région, une bande d'absorption extrêmement intense: cette bande correspond manifestement à la bande γ de Soret, bien que située un peu différemment dans le spectre (situation variable avec le pH).

J'ai donc formulé la conclusion suivante: La constitution protéidique de l'oxyhémoglobine se trouve exprimée par son spectre d'absorption violet et ultraviolet, puisque ce spectre présente deux fortes bandes dont l'une est signalétique de

¹ En utilisant la lumière solaire, Soret a photographié cette bande. Ses photographies originales sont réunies dans un atlas déposé à l'Institut de physique de l'Université de Genève.

² En réalité, lors de la préparation, l'hémoglobine se convertit d'abord en méthémoglobine, qui se scinde en fournissant l'hématine.

l'hématine et l'autre de la globine. En passant, je mentionnerai quelques particularités, de connaissance relativement récente, qui augmentent l'intérêt de ce qui vient d'être dit. On sait maintenant que la pluralité des hémoglobines suivant leur provenance zoologique se révèle notamment dans une certaine variabilité de la position spectrale des bandes visibles. A vrai

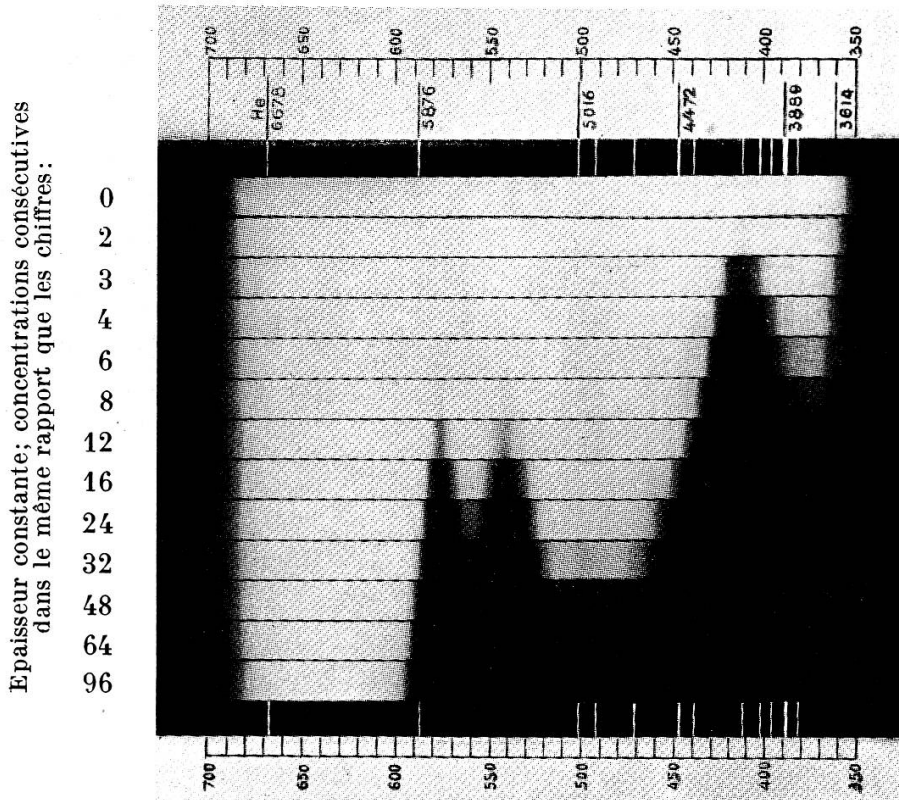


Fig. 5.

Oxyhémoglobine. Solution aqueuse. Bande γ de Soret sur λ 4145 Å.
(Spectrographe à réseau de diffraction. Cliché Dhéré, 1913.)

dire, les écarts sont très petits et ne sont nettement appréciables qu'avec un spectromètre à réversion. A quoi tiennent ces écarts ? On ne peut les expliquer en supposant qu'il s'agit de différentes hématines, car on obtient toujours la même hématine à partir de l'une quelconque de ces diverses hémoglobines. Roche et Dubouloz ont vu, en 1933, que, pour la bande de Soret d'origine protéique (bande δ), les courbes d'absorption ultraviolette ne sont pas superposables quand on compare des

globines provenant d'animaux d'espèces différentes. D'où l'hypothèse d'une spécificité des globines, tenant à une diversité de composition en amino-acides et permettant de comprendre les caractères spectraux particuliers à l'hémoglobine de chaque espèce animale.

On a retrouvé la bande γ de Soret, plus ou moins déplacée, en examinant tous les composés de l'hémoglobine, ainsi que

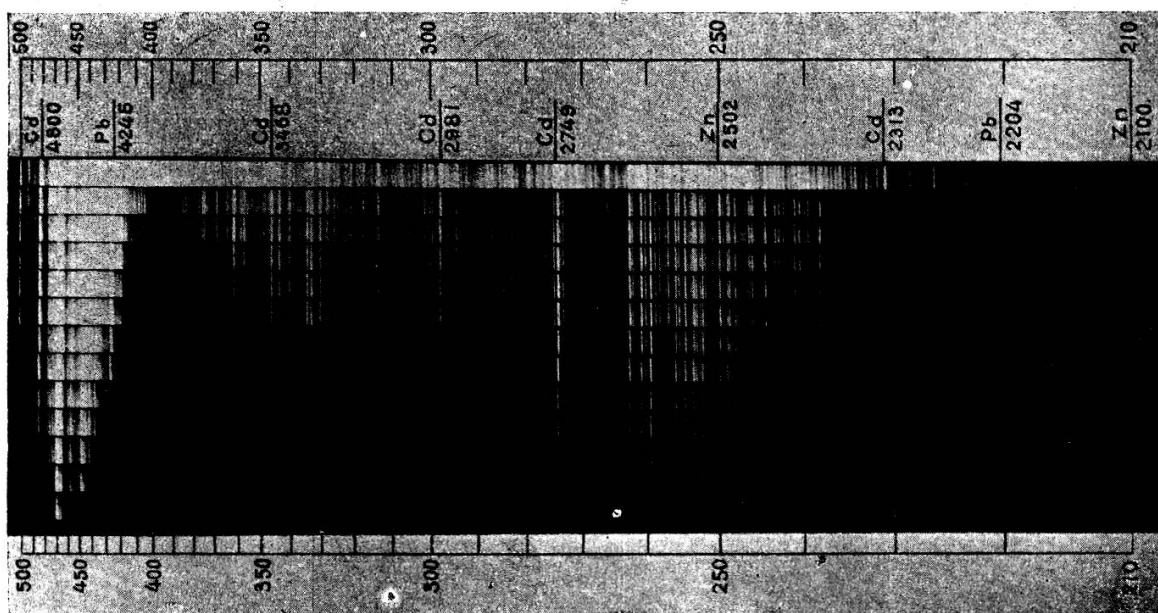


Fig. 6.

Hématoporphyrine. Bande sur λ 3900 Å correspondant à la bande γ de Soret. Solution d'hématoporphyrine cristallisée dans l'alcool légèrement alcalin. (Spectrographe « quartz ». Cliché Dhéré et van der Bom, 1923.) — Les spectrogrammes figures 1, 2, 3 et 4, obtenus avec le même spectrographe, ont subi une réduction lors de la reproduction.

l'hémoglobine elle-même (oxyhémoglobine réduite). Mais c'est principalement en étudiant cette bande dans la série des dérivés de l'hémoglobine (dérivés de l'hématine) que l'on peut saisir la portée de la découverte de Soret. L'hématine est un composé organo-métallique, ferrugineux, dont on parvient facilement à détacher le fer au moyen d'un traitement par un acide en milieu réducteur. Suivant les conditions opératoires, on obtient soit l'hématoporphyrine, soit la protoporphyrine, cette dernière étant la porphyrine naturelle qui entre dans la

constitution de l'hémoglobine (elle existe toujours dans la coquille de l'œuf de Poule). On connaît bien d'autres porphyrines soit d'origine animale, soit d'origine végétale; ajoutons

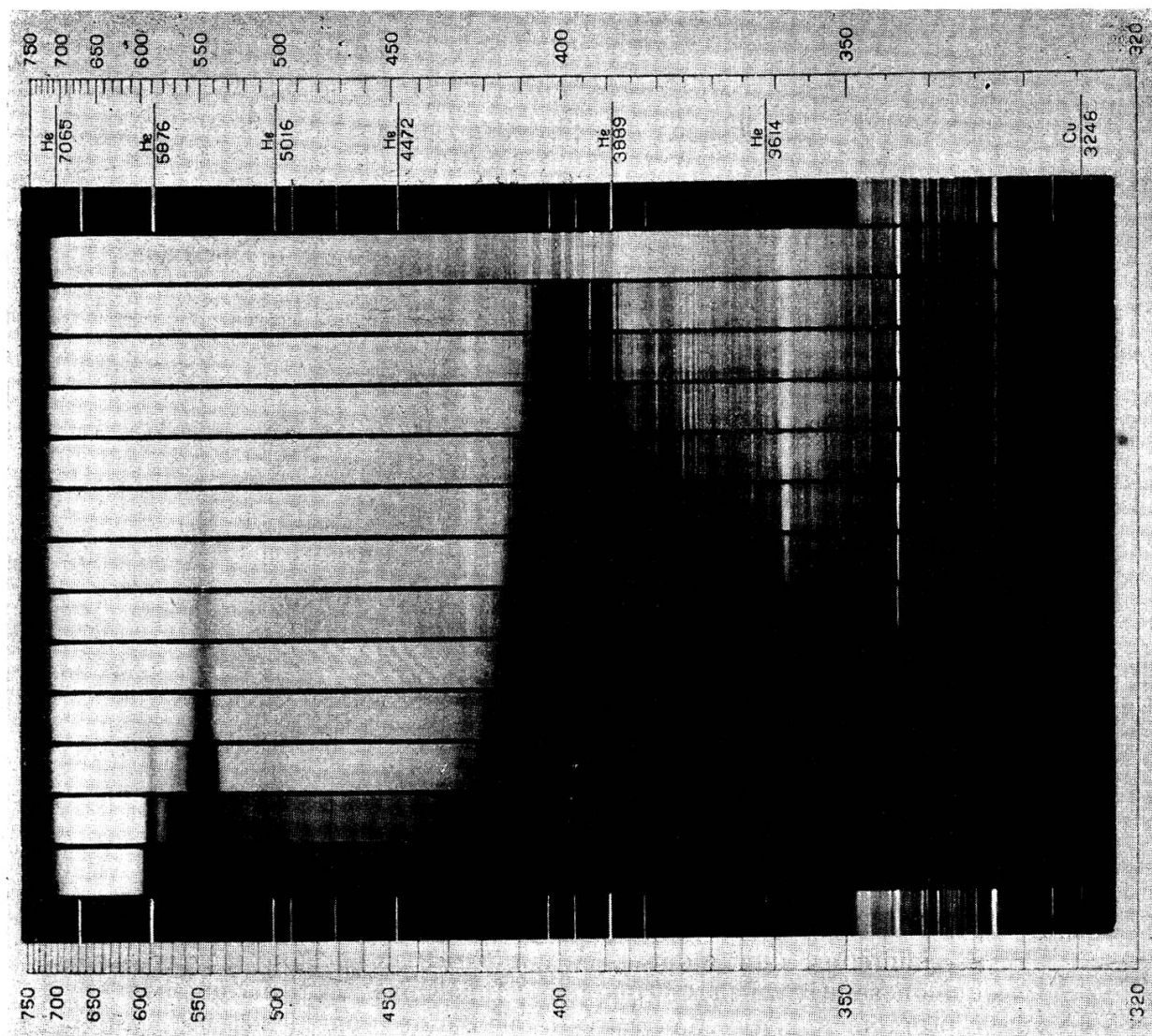


Fig. 7.

Étioporphyrine (H. Fischer). Solution dans HCl 2*n*. (Spectrographe à prisme et lentilles en verre uviol. Cliché Bois et Dhéré, 1927.)

qu'on a pu préparer une porphyrine qui n'est plus oxygénée: l'*étioporphyrine* ($C_{32}H_{38}N_4$) considérée, par Willstaetter, comme étant la porphyrine fondamentale à partir de laquelle est édifié le noyau coloré de la chlorophylle aussi bien que de

l'hémoglobine¹. Eh bien ! toutes ces porphyrines présentent une bande d'absorption correspondant (malgré les différences de position observées) à la « bande γ de Soret » de l'hémoglobine².

En dehors de l'hémoglobine et de la chlorophylle, il existe, chez les êtres vivants, de nombreux pigments — à fonction respiratoire ou autre — qui montrent la même bande. Citons : la *myoglobine*, pigment des fibres musculaires striées ; la *chlorocruorine*, pigment respiratoire de certains Vers ; le *cytochrome* (de Keilin), pigment intervenant dans les oxydations et présent, semble-t-il, dans toute cellule aérobie ; l'*hélícorubine*, pigment très voisin du cytochrome, à rôle énigmatique ; l'*oxygénase*, ferment respiratoire rouge de Warburg (héméferment) ; la *peroxydase* et la *catalase* ; l'*enzyme de Pasteur* (de K. G. Stern, 1940), agent de la réaction de Pasteur-Meyerhof ; la *turacine*, complexe cuprique de l'uroporphyrine (H. Fischer), qui colore en rouge les plumes du Touraco.

En 1935, H. Fischer a réussi à obtenir un corps tétrapyrrolique fondamental appelé *porphine*, dont dérivent toutes les

¹ En réalité, on doit distinguer plusieurs étioporphyrines (H. Fischer).

² Soret (qui avait attribué uniquement à la présence de la sérine protéique la bande sur Cd 17 observée avec le sang dilué) avait noté un minimum de transmission sur la raie Cd 12 (λ 3286 Å). Dans mon travail de 1909, je faisais remarquer (p. 106) que le spectrogramme (oxyhémoglobine pure) dont je publiais la reproduction semblait indiquer un minimum de transmission sur Cd 10 (λ 3466 Å), — minimum qui, ajoutais-je, n'apparaissait pas nettement sur quelques autres clichés et que je n'estimais pas constituer une bande à proprement parler. Cette très faible bande (dont l'existence avait été niée, notamment, par V. Henri et R. Wurmser en 1912) a été mise de nouveau en évidence par Vlès et Peyréga et retrouvée depuis par d'autres auteurs. Elle est maintenant désignée comme « Bande γ' de Soret », et on admet généralement que son maximum correspond à λ 3430 Å environ.

En 1908, j'avais signalé que l'oxyhémocyanine (protéide cuprifère se trouvant dans le sang chez des Mollusques, des Crustacés et des Arachnides) présente une bande, bien nette, sur λ 3460 (à peu près même localisation, par conséquent). — Ces bandes au voisinage de λ 3450 sont considérées comme dues au complexe organo-métallique du groupement prosthétique. Quand on enlève le fer à l'hématine, la porphyrine obtenue n'offre plus trace de la bande γ' (Friedli).

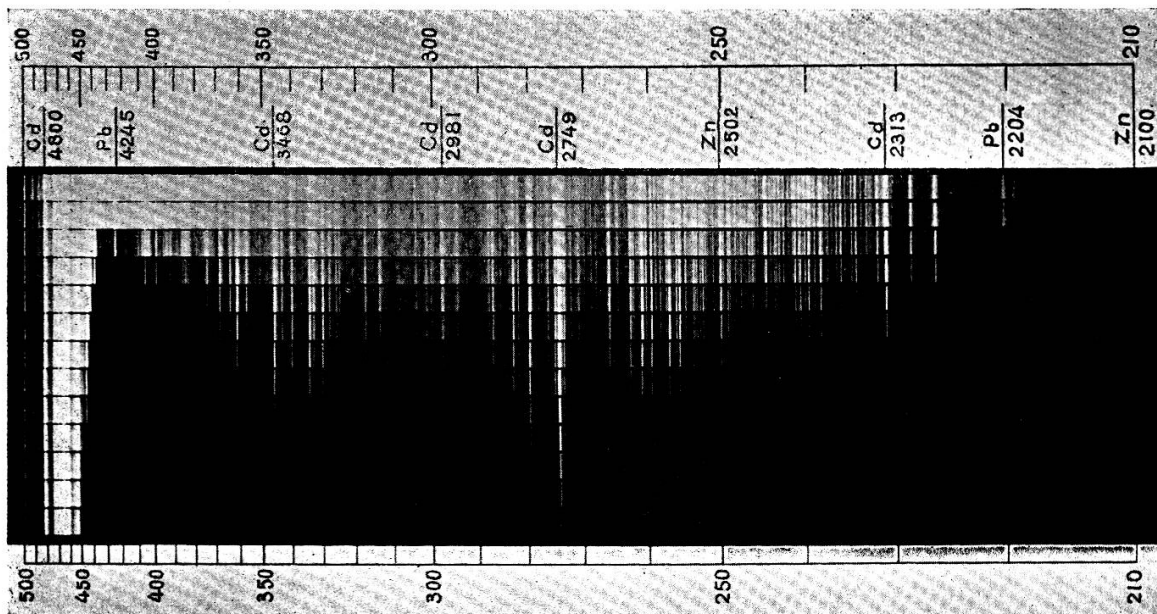


Fig. 8.

Chlorophylle *a*. Solution dans l'éther. (Spectrographe « quartz ». Cliché Dhéré et de Rogowski, 1912.) Bande dans le violet (et l'indigo) due au noyau de porphyrine.

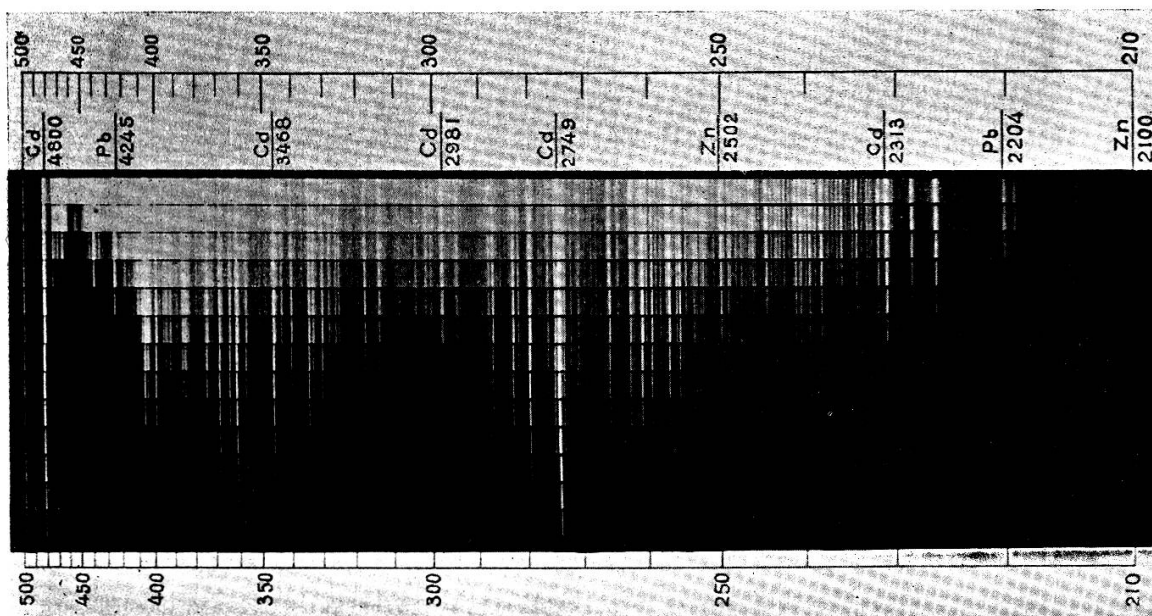
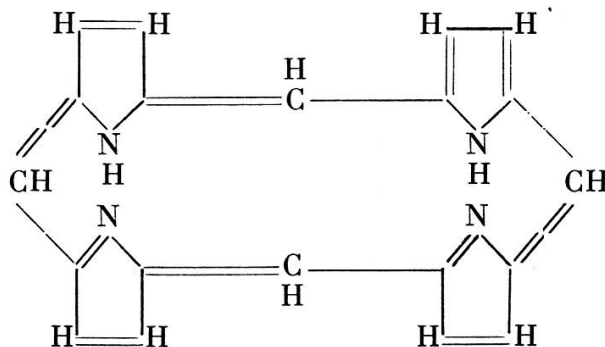


Fig. 9.

Chlorophylle *b*. Solution dans l'éther. (Cliché Dhéré et de Rogowski, 1912.) Bande dans l'indigo (le bleu et le violet) due au noyau de porphyrine.

porphyrines (celles incluses notamment dans les pigments dont on vient de parler). Voici la formule de constitution de la porphine :



Comme toutes les porphyrines libres ou combinées (complexes métalliques, etc.), la porphine possède une bande de Soret (bande γ) très nette, très intense. On doit à A. Stern et F. Pruckner la détermination de cette bande, si intéressante ¹.

* * *

Les recherches spectrochimiques de Soret dans le domaine de la physiologie ont ouvert la voie à maintes recherches. Lui-même avait appliqué l'analyse spectrale ultraviolette aux milieux de l'œil (ce fut sa recherche initiale), à la salive, à l'urine, au liquide céphalo-rachidien, au liquide amniotique, aux sérosités pathologiques et même au tissu cellulaire abdominal. Nous ne pouvons songer à exposer tout ce développement vraiment extraordinaire ². Nous voudrions, pourtant, en terminant cet article, donner au moins une idée de ce que lui doit la cytologie contemporaine, en disant quelques mots des admirables travaux de Torbjörn Caspersson. Cet auteur a institué une technique très perfectionnée, fondée sur les spectres d'absorption ultraviolets, qui permet, sans porter atteinte à

¹ La bilirubine est aussi un pigment tétrapyrrolique, mais en chaîne ouverte (chaîne linéaire). Les solutions de bilirubine montrent, dans l'ultraviolet, une bande d'absorption à structure complexe (Henry-Cornet et Henry).

² Ce qui concerne les milieux de l'œil et les liquides de l'organisme (plasma et sérum, etc.) sera traité dans un autre article.

l'intégrité morphologique, chimique et fonctionnelle de la cellule, d'en analyser le contenu et de préciser la répartition ainsi que la composition chimique des éléments constitutifs de la structure. Cette technique s'applique notamment aux acides nucléiques, aux protéines et au cytochrome. Comme nous l'avons déjà indiqué, le pouvoir chromique des acides nucléiques est beaucoup plus élevé que celui des protéines. Les acides aminés *aromatiques* qui commandent l'absorption sélective des protéines [tyrosine (Soret), phénylalanine et tryptophane (Dhéré)] ne représentent que 5 à 7% des molécules protéiques, tandis que les constituants qui confèrent leur absorption sélective aux acides nucléiques — corps puriques et pyrimidiques (Dhéré) — représentent 35 à 40% de ces molécules. Il faut encore rappeler que les bandes d'absorption ultraviolette des protéines (Soret) et des acides nucléiques (Dhéré) n'ont pas même situation dans le spectre. Pour l'acide nucléique, Caspersson est parvenu à apprécier spectralement des quantités d'un ordre de grandeur de 10^{-10} milligrammes, alors que les méthodes ordinaires d'appréciation ont, d'après lui, une limite inférieure d'environ 0,1 milligramme. En admettant, dit-il, que l'estimation quantitative de l'acide nucléique dans les structures nucléaires ait sa limite inférieure à 10^{-11} milligr., cela correspondrait, pour un poids moléculaire de 600.000 (chiffre très vraisemblable), à 10.000 molécules seulement. Quant à la taille (diamètre) des éléments structuraux permettant la détermination spectrale, elle pourrait s'abaisser à 1μ environ, c'est-à-dire à quatre ou cinq fois seulement les longueurs d'onde des radiations utilisées. Ce sont là de merveilleux résultats; et cet exemple, mieux que tout autre sans doute, illustre l'importance éminente des services que L. Soret a rendus à la Biochimie et à la Biologie en s'engageant dans les recherches qui lui firent découvrir les bandes qui portent son nom.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

N. B. — Etant donné le but que l'on se proposait, on n'a pas cru devoir donner une liste complète des travaux se rapportant à chacune des sections. Cela est surtout vrai pour la section V, où ne se trouvent qu'un très petit nombre des travaux qu'on aurait pu citer.

SECTION I.

Spectres d'absorption ultraviolets des Protéines et de leurs dérivés (amino-acides).

- ABDERHALDEN, E. et R. HAAS, Spektrographische Untersuchungen von Aminosäuren, 2,5-Dioxypiperazinen, Peptonen und Eiweisskörpern. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 155, p. 195; 1926.
- Studien über das Absorptionsvermögen von Aminosäuren, Polypeptiden und Dioxo-piperazinen. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 160, p. 256; 1926.
- Beitrag zur Kenntnis der Struktur von Aminosäuren, Polypeptiden und verwandten Verbindungen. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 164, p. 1; 1927. (Spectres U.V.)
- Spektrophotometrische Untersuchungen von aromatischen Aminosäuren und von Derivaten von solchen. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 166, p. 78; 1927.
- ABDERHALDEN, E. et E. ROSSNER, Vergleichende spektrophotometrische Untersuchungen von Kasein aus verschiedenen Milcharten. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 168, p. 171; 1927.
- Vergleichende Untersuchungen über die Lichtabsorption im Ultraviolett durch α -Aminosäuren. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 176, p. 249; 1928.
- Weitere Studien über die Lichtabsorption im Ultraviolett durch α -Aminosäuren, Polypeptide, etc. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 178, p. 156; 1928.
- BLYTH, A. W., The ultra-violet absorption spectrum of proteids in relation to tyrosine. *Journ. chemic. Soc.*, 75 (Transact.), p. 1162; 1899.
- CASTILLE, M. A. et E. RUPPOL, Spectres d'absorption ultraviolets des alcaloïdes, etc. *Bull. Soc. Chimie biol.*, 10, p. 623; 1928 (p. 642: amino-acides aromatiques).
- COULTER, C. B., F. M. STONE et E. A. KABAT, The structure of the ultraviolet absorption spectra of certain proteins and amino acids. *Journ. Gen. Physiol.*, 19, p. 739; 1936.
- DHÉRÉ, C., Spectres d'absorption ultraviolets de l'ovalbumine et de la sérumalbumine cristallisées. *C. R. Soc. de Biologie, Paris*, 61, p. 454; 1906.
- Sur l'absorption des rayons ultraviolets par l'adrénaline. *Bull. Soc. chim. de France* (4^{me} série), 1, p. 834; 1907.
- Sur l'absorption des rayons ultraviolets par les substances albuminoïdes et leurs dérivés (Soc. helvétique). *Arch. des Sc. phys. et nat.* (4^{me} période), 24, p. 379; 1907.
- Recherches spectrographiques sur l'absorption des rayons ultraviolets par les albuminoïdes, les protéïdes et leurs dérivés. (*Thèse de doctorat ès sciences, Paris.*) Fribourg, 1909.
- ELLINGER, F., Absorptions-Spektroskopie im Ultraviolett I. *Tabulae Biologicae*, 12, p. 291; 1937.
- FLORENCE, G., J. ENSELME et M. POZZI, Préparation et propriétés de l'édestine purifiée. *Bull. Soc. Chimie biol.*, 15, p. 135 et p. 1113; 1933.

- FLORENCE, G., A. DRILHON et Wang Dien-Siang. Contribution à l'étude de l'action des rayons ultraviolets sur les protéines. *Bull. Soc. Chimie biol.*, 21, p. 298; 1939. (Spectres U.V.)
- FOSTER, M. L., G. A. ANSLOW et D. BARNÈS, A study of some of the chemical characteristics and the absorption spectrum of cystine. *Journ. biolog. Chem.*, 89, p. 665; 1930.
- FRUTON, J. S. et G. I. LAVIN, Ultraviolet absorption spectrum of papain. *Journ. biolog. Chem.*, 130, p. 375; 1939.
- GATES, F. L., The absorption of ultra-violet radiation by crystalline pepsin. *Journ. Gen. Physiol.*, 18, p. 265; 1934.
- GORBACH, G. et K. LERCH, Die Ultraviolettspektren verschiedenen reiner Saccharasepräparate. *Biochem. Ztschr.*, 219, p. 126; 1930.
- GRAUBNER, W., Quantitative spektrographische Untersuchungen im ultravioletten Teil des Spektrums (I. Die Hormone und ihr spektrographisches Verhalten). *Ztschr. f. gesam. experim. Med.*, 63, p. 527; 1928.
- GRÓH, J. et M. HANÁK, Spektralphotometrische Untersuchungen über die Aldehydbindung der Eiweisskörper und deren Hydrolysenprodukte; ferner über die Enolisation der Peptidbindungen. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 190, p. 169; 1930.
- GRÓH, J. et M. WELTNER, Einwirkung von Laugen auf das Absorptionsspektrum der Eiweisskörper. Eine Bemerkung zur Dakinschen Theorie der Racemisation und Enolisation der Eiweisskörper. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 198, p. 267; 1931.
- GULLAND, J. M. et COLLABOR., Oxytocic hormone of posterior lobe of pituitary gland. *Biochem. Journ.*, 29, p. 2208; 1935. (Spectre U.V.)
- GUTHMANN, H., K. SCHWERIN et F. STÄHLER, Die UltraviolettabSORPTION der Eiweissbaustoffe. *Strahlenther.*, 39, p. 401; 1931.
- HAUROWITZ, F. et T. ASTRUP, Ultravioletabsorption of genuine and hydrolyzed protein. *Nature*, 143, p. 118; 1939.
- HENRI, V. et R. WURMSER, Etude quantitative de l'absorption des rayons ultra-violets par l'albumine d'œuf et le sérum. *C. R. Soc. de Biol.*, 73, p. 219; 1912.
- HEWITT, L. F., Bence-Jones proteins. *Biochem. Journ.*, 23, p. 1146; 1929. (Spectre U.V.)
- HICKS, C. S. et H. F. HOLDEN, The ultraviolet absorption spectra of certain denaturated proteins. *Austral. Journ. of experim. Biol. and Medic. Sc.*, 12, p. 91; 1934.
- HOLIDAY, E. R., Spectrophotometry of proteins. I. Absorption spectra of tyrosine, tryptophan and their mixtures; II. Estimation of tyrosine and tryptophan in proteins. *Biochem. Journ.*, 30, p. 1795 et p. 1799; 1936.
- Absorption spectra of proteins. *Nature*, 143, p. 895; 1939.
- KARCZAG, L. et M. HANÁK, Untersuchungen über die selektive Absorption von Fermentlösungen des Verdauungstraktes im Ultraviolett. *Enzymologia*, 4, p. 122; 1937.

- KUHN, W., H. EYER et K. FREUDENBERG, Das optische Verhalten des Insulins und seiner Derivate. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 202, p. 97; 1931. (Spectre U.V.)
- LAVIN, G. I. et W. M. STANLEY, The ultraviolet absorption spectrum of crystalline Tobacco Mosaic virus protein. *Journ. of biolog. Chem.*, 118, p. 269; 1937. (Maximum sur λ 2650 Å!)
- LAVIN, G. I., J. H. NORTHROP et H. S. TAYLOR, The low temperature absorption spectrum of pepsin. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 55, p. 3497; 1933.
- LAVIN, G. I. et J. N. NORTHROP, The ultraviolet absorption spectrum of pepsin. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 57, p. 874; 1935.
- MARCHLEWSKI, L. et A. NOWOTNOWNA, L'absorption de la lumière ultraviolette par les substances organiques (VII). *Bull. Soc. chim. de France* (4^{me} série), 39, p. 159; 1926 (amino-acides, etc.).
- MARCHLEWSKI, L. et J. WIERZUCHOWSKA, The absorption of ultraviolet light by some albuminous substances. *Bull. intern. Acad. des sc. de Cracovie* (A), nos 9-10, p. 471; 1928.
- MARRACK, J. R. et F. C. SMITH, The composition of Diphtheria-toxin-antitoxin floccules. *Proceed. R. Soc. (B)*, 106, p. 1; 1930. (Spectre U.V.)
- PENTIMALLI, F., Analyse spectrographique de l'agent du sarcome de la Poule. *Leeuwenhoek-Vereeniging*, Amsterdam, C. R. de la 4^{me} conférence (1935), p. 95; 1936.
- ROCHE, J. et P. DUBOULOZ, Sur la spécificité des globines dans les hémoglobines. *C. R. Soc. de Biol.*, 113, p. 317; 1933. (Spectre U.V.)
- ROSS, W. F., The spectroscopic identification of phenylalanin in protein material. *Journ. of biolog. Chem.*, 104, p. 531; 1934.
- SHIBATA, Y. et T. ASAHINA, Spectroscopic study of amino acid anhydrides. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2, p. 324; 1927.
- SJÖGREN, B. et T. SVEDBERG, The pH-stability region of egg albumin. *Journ. Amer. chem. Soc.*, 52, p. 5187; 1930. (Spectre U.V.)
- SMITH, F. C., The ultraviolet absorption spectra of certain aromatic aminoacids and of the serum proteins. *Proceed. R. Soc. (B)*, 104, p. 198; 1929.
- SMITH, F. C. et J. R. MARRACK, Further observations on the ultraviolet absorption spectra of the serum proteins. The specific extinction coefficient of serum pseudo-globulin. *Proceed. R. Soc. (B)*, 106, p. 292; 1930.
- SORET, J. L., Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par diverses substances (cinquième Mémoire). *Arch. des sc. phys. et natur.* (3^{me} période), 10, p. 429; 1883.
- SPIEGEL-ADOLF, M. et O. KRUMPEL, Absorption des lichtdenaturierten Serumalbumins im Ultraviolett. *Biochem. Ztschr.*, 190, p. 28; 1927.
- Vergleich der Absorptionsvermögen im Ultraviolett von Serum und Ovalbumin, die durch die Einwirkung von Hitze, Ultraviolett-, Radium- und Röntgenstrahlen denaturiert worden sind. *Biochem. Ztschr.*, 208, p. 45; 1929.

- SPIEGEL-ADOLF, M. et Z. OSHIMA, Weitere Studien zum spektroskopischen und biologischen Nachweis von Lichtveränderungen an Proteinen. *Biochem. Ztschr.*, 208, p. 32; 1929.
- STENSTRÖM, W. et M. REINHARD, The influence of the pH upon the ultra-violet absorption spectra of certain cyclic compounds. *Journ. phys. Chem.*, 29, p. 1477; 1925. (Amino-acides.)
- VLÈS, F. et M. PRAGER, Sur la structure spectrale ultraviolette de certaines substances protéiques. *Arch. de Physique biol.*, 10, p. 1; 1932.
- WARD, F. W., The absorption spectra of some amino acids. *Biochem. Journ.*, 17, p. 898; 1923.
- WHITE, A. et G. I. LAVIN, The ultraviolet absorption spectrum of prolactin. *Journ. of biolog. Chem.*, 132, p. 721; 1940. (Hormone lactogène.)

SECTION II.

Spectres d'absorption ultraviolets des Acides nucléiques et de leurs dérivés (corps puriques et pyrimidiques).

- BAWDEN, F. C. et N. W. PIRIE, Crystalline preparations of tomato Bushy stunt virus. *Brit. Journ. Exper. Pathol.*, 19, p. 251; 1938. (Spectre U.V. acide nucléique.)
- CASPERSSON, T., C. NYSTRÖM et L. SANTESSON, Zymoplastische Nukleotide in Tumorzellen. *Die Naturw.*, 29, p. 29; 1941. (Spectre U.V.)
- CASPERSSON, T., (voir ses autres travaux cités à la section IV).
- COOK, E. S., M. Y. HART et M. M. STIMSON, Ultraviolet absorption spectra, and proliferation properties of fractions from yeast. *Biochem. Journ.*, 34, p. 1580; 1940.
- DAMIANOVICH, H. et A. WILLIAMS, Spectrophotométrie ultraviolette, etc. (acides nucléiques et dérivés). *Anales soc. cient. Argentina*, 98, p. 241; 1924.
- DHÉRE, C., Spectres d'absorption ultraviolets des oxypurines. *C. R. Acad. des sc.*, Paris, 141, p. 719; 1905.
- Spectres d'absorption ultraviolets des méthylxanthines. *C. R. Soc. de Biol.*, 60, p. 33; 1906.
- Sur l'absorption des rayons ultraviolets par l'acide nucléique extrait de la levure de bière. *C. R. Soc. de Biol.*, 60, p. 34; (1905) 1906.
- L'absorption des rayons ultraviolets par les acides nucléiques au point de vue chimique et au point de vue cytologique. *C. R. Soc. de Biol.*, 101, p. 1124; 1929. (Acide adénylique, adénosine, adénine, guanosine, cytidine, uridine, etc.)
- ELLINGER, F., Absorptions-Spektroskopie im Ultraviolett. (II). *Tabulae Biologicae*, 16, p. 265; 1938.
- EULER, H. v., E. ADLER et H. HELLSTRÖM, Ueber die Komponenten der Dehydrasesysteme. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 241, p. 243; 1936. (Spectre U.V.)
- GRINBAUM, R. et L. MARCHLEWSKI, Absorption of ultraviolet light by some organic substances (uracile, etc.). *Bull. intern. Acad. des sc. de Cracovie*, (A), p. 156; 1937.

- GULLAND, J. M., E. R. HOLIDAY et T. F. MACRAE, The constitution of the purine nucleosides (II). *Journ. Chem. Soc.*, p. 1639; 1934. (Spectres U.V.)
- GULLAND, J. M. et E. R. HOLIDAY (IV, Adenosine, related nucleotides and co-enzyme). *Journ. chem. Soc.*, p. 765; 1936. (Spectres U.V.)
- HEYROTH, F. F. et J. R. LOOFBOUROW, Changes in the ultraviolet absorption spectrum of uracil and related compounds under the influence of radiations. *Journ. Americ. chem. Soc.*, 53, p. 3441; 1931.
- Correlation of ultra-violet absorption and chemical constitution in various pyrimidines and purines. *Journ. Americ. chem. Soc.*, 56, p. 1728; 1934.
- Further deductions as to chemical nature of vitamin B₁ from ultra-violet absorption spectra. *Biochem. Journ.*, 30, p. 651; 1936.
- HOLIDAY, E. R., Characteristic absorption of ultra-violet radiation by certain purines. *Biochem. Journ.*, 24, p. 619; 1930.
- LAVIN, G. I., R. H. S. THOMPSON et R. J. DUBOS, The ultraviolet absorption spectra of fractions (nucleic acid and nucleoprotein) isolated from pneumococci. *Journ. Biol. Chem.*, 125, p. 75; 1938.
- LAVIN, G. I., H. S. LORING et W. M. STANLEY, Ultra-violet absorption spectra of latent mosaic and ring spot viruses and of their nucleic acid and protein components. *Journ. Biol. Chem.*, 130, p. 259; 1939.
- MARCHLEWSKI, L. et J. WIERZUCHOWSKA, Absorption of ultraviolet light by some purine derivatives. *Bull. intern. Acad. des sc. de Cracovie (A)*, n° 2, p. 93; 1929.
- MELNICK, J. I., Ultraviolet absorption spectra of co-carboxylase, thiamine and their reduction products. *Journ. Biol. Chem.*, 131, p. 615; 1929.
- MYRBACK, K., H. v. EULER et H. HELLSTRÖM, Weitere Untersuchungen über die Hefen-Co-Zymase. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 212, p. 7; 1932. (Spectre U.V.) — Nachtrag: *Ztschr. f. physiol. Ch.*, 214, p. 184; 1932.
- SMAKULA, A., Optische Untersuchungen des antineuritischen Vitamins (B₁). *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 230, p. 231; 1934.
- UBER, F. M. et F. VERBRUGGE, Photochemistry and absorption spectroscopy of the pyrimidine component of vitamin B₁. *Journ. Biol. Chem.*, 134, p. 273; 1940. Et 136, p. 81; 1940.
- WARBURG, O., W. CHRISTIAN et A. GRIESE, Wasserstoffübertragendes Co-Ferment, etc. *Biochem. Ztschr.*, 282, p. 1; 1935.
- WARBURG, O. et W. CHRISTIAN, Pyridin, der wasserstoffübertragende Bestandteil von Gärungsfermenten (Pyridin-Nukleotide). *Biochem. Ztschr.*, 287, p. 291; 1936. (Spectres U.V. p. 316 et p. 323.)

SECTION III.

Spectres d'absorption violets et ultraviolets de l'Hémoglobine et des pigments tétrapyrroliques voisins.

- ADAMS, G. A., The ultraviolet spectrum of haemoglobin and its derivatives. *Biochem. Journ.*, 30, p. 2016; 1936.
- ARSONVAL, A. D', Photographie des spectres d'absorption de l'hémoglobine et son emploi en physiologie et en médecine légale. *Arch. de Physiol. norm. et path.* (5^{me} série), 2, p. 340; 1890. (Bande γ de Soret.)
- BERG, F. R. et W. SCHWARZACHER, Die Lage des Violettstreifens bei Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 190, p. 184; 1930.
- BOIS, E., Recherches spectrochimiques sur quelques porphyrines animales, etc. *Thèse de doctorat*, Fribourg; 1927.
- BOM, Th. VAN DER, Recherches sur la fluorescence de l'hématoporphyrine. *Thèse de doctorat*, Fribourg; 1924.
- CLAR, E. et F. HAUROWITZ, Die Konstitution der Porphyrine. *Ber. d. D. chem. Ges.*, 66, p. 331; 1933. (Spectre U.V.)
- DHÉRÉ, C., Sur l'absorption des rayons violets et ultraviolets par l'hématine. *C. R. Soc. de Biol.*, 61, p. 656; 1906.
- Sur l'absorption des rayons violets et ultraviolets par l'oxyhémoglobine. *C. R. Soc. de Biol.*, 61, p. 718; 1906.
- Sur l'emploi des réseaux de diffraction dans l'étude photographique du spectre d'absorption de l'oxyhémoglobine. *C. R. Soc. de Biol.*, 75, p. 23; 1913. (Bande γ de Soret.)
- Recherches sur l'hémocyanine (V^e Mémoire). Spectres d'absorption ultraviolets. *Journ. de Physiol. et de Pathol. gén.*, 19, p. 1081; 1920.
- DHÉRÉ, C. et G. VEGEZZI, Recherches sur l'hélicorubine. *Journ. de Physiol. et de Pathol. gén.*, 17, p. 44 et p. 53; 1917. Et *C. R. Acad. des sc.*, Paris, 164, p. 869; 1917.
- DHÉRÉ, C. et W. DE ROGOWSKI, Sur l'absorption des rayons violets et ultraviolets par les chlorophylles *a* et *b* et par la chlorophylle cristallisée. *C. R. Acad. des sc.*, Paris, 155, p. 653; 1912. (Chlorophylles *a* et *b*, isolées au moyen de l'analyse chromatographique par adsorption.)
- DILLING, W., Atlas der Krystallformen und der Absorptionsbänder der Hämochromogene, Stuttgart, 1910. (Bande γ de Soret, pp. 50 et 51.)
- DIXON, M., R. HILL et D. KEILIN, The absorption spectrum of the component C of the cytochrome. *Proceed. R. Soc (B)*, 109, p. 29; 1932.
- FOX, H. M. et J. ROCHE, Sur la chlorocruorine cristallisée. *C. R. Acad. des sc.*, Paris, 197, p. 874; 1933. (Spectre U.V.)
- FRIEDLI, H., Absorption des rayons ultraviolets par les dérivés de l'hémoglobine. *Thèse de doctorat*, Zurich; 1924.
- GAMGEE, A., On the absorption of the extreme violet and ultraviolet rays of the spectrum by haemoglobin, its compounds and certain of its derivatives. *Ztschr. f. Biologie*, 34, p. 505; 1896.

- GAMGEE, A., On the relation of turacin and turacoverdin to the colouring matter of the blood. *Proceed. R. Soc.*, 59, p. 339; 1896. (Bande γ de Soret.)
- HAGENBACH, A., F. AUERBACHER et E. WIEDEMANN, Zur Kenntnis der Lichtabsorption von Porphinfarbstoffen und über einige Beziehungen derselben zu ihrer Konstitution. *Helv. Phys. Acta*, 9, p. 3; 1936.
- HAUROWITZ, F., Eigenschaften der Porphyrin-Metall-Komplexe, etc. *Ber. d. D. chem. Ges.*, 68, p. 1795; 1935. (Spectres U.V.)
- HAUSMANN, W. et O. KRUMPEL, Ueber die Absorption der Porphyrine im Ultraviolett. *Biochem. Ztschr.*, 186, p. 203; 1927.
- HENRI, V. et R. WURMSER, Etude quantitative des spectres d'absorption de l'oxyhémoglobine et de l'hémoglobine réduite dans l'ultraviolet. *C. R. Soc. de Biol.*, 72, p. 1039; 1912.
- HENRY-CORNET, J. et L. A. M. HENRY, Etude du spectre d'absorption de la bilirubine. *Bull. Acad. R. de Belgique*, 22 (V), p. 553; 1936.
- HICKS, C. S. et H. F. HOLDEN, The absorption of ultraviolet by oxyhaemoglobin and by some of its derivatives. *Austral. Journ. of exper. Biol. and Med. Sc.*, 6, p. 175; 1929.
- KAPP, E. M., Spectrographic observations on urinary porphyrins, etc. *Brit. Journ. exp. Path.*, 20, p. 33; 1939. (Complexité de structure de la bande γ de Soret.)
- KUHN, R., D. B. HAND et M. FLORKIN, Ueber die Natur der Peroxydase. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 201, p. 255; 1931. (Spectre U.V.)
- LAVIN, G. I., C. L. HOAGLAND et S. M. WARD, Ultraviolet absorption spectrum of cytochrome C. *Proceed. Soc. exper. Biol. and Med.*, 44, p. 757; 1940.
- LEWIN, L., A. MIETHE et E. STENGER, Ueber die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des thierischen Körpers. *Pflüger's Arch. f. die ges. Physiol.*, 118, p. 80; 1907.
- MARCHLEWSKI, L. et A. MOROZ, L'absorption de la lumière violette et ultraviolette (oxyhémoglobine, hémine, hématoporphyrine). *Bull. Soc. chim. de France*, 4^{me} série, 35, p. 705; 1924.
- MARCHLEWSKI, L. et W. URBAŃCZYK, Chlorophyll derivatives (phyllohématine et hémine). *Bull. intern. Acad. des Sc. de Cracovie* (A), p. 146; 1935. (Spectres U.V.)
- MIRTO, D., Sulla utilizzazione dello spettro fotografico (stria γ del Soret) dell'emoglobina et dei suoi derivati nella ricerca medico-legale del sangue. *Arch. di Farmac. sperim. e scienze aff.*, 4, p. 529; 1905.
- NEWCOMER, H. S., Absorption spectra of acid hematin, oxyhemoglobin, etc. *Journ. of biol. Chem.*, 37, p. 465; 1919. (Bande γ sur λ 3460 Å pour l'oxyhémoglobine.)
- PAIĆ, M., Spectres d'absorption dans l'ultraviolet de la coproporphyrine et des complexes métalliques de celle-ci. *C. R. Acad. des Sc.*, 203, p. 933; 1936.

- PRUCKNER, F. et A. STERN, Ueber die Lichtabsorption der Porphyrine (IX). Ultraviolett-Absorption. *Ztschr. f. physik. Chem.* (A), 177, p. 387; 1936.
- ROCHE, J. et P. DUBOULOZ, Etude de la constitution des hémocyanines et des hémérythrines au moyen de leur spectre ultraviolet. *C. R. Acad. des Sc.*, Paris, 196, p. 646; 1933.
- ROCHE, J. et M. T. BÉNÉVENT, Recherches sur la constitution du cytochrome C. *Bull. Soc. de Chim. biol.*, 17, p. 1473; 1935. (Spectre U.V.)
- SCHALES, O. et H. BEHRNTS-JENSEN, Die Ultraviolet-Absorption von Cytochrom C und von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 257, p. 106; 1939.
- SCHUMM, O., Spektrographische Methoden zur Bestimmung des Hämoglobins und verwandter Farbstoffe. *Abderhalden's Handb.*, Abt. IV, Teil 3, p. 63; 1924. (Bandes de Soret.)
- SORET, J. L., Recherches sur l'absorption des rayons ultra-violetts par diverses substances. *Arch. des Sc. physiques et natur.* (2^{me} période), 61, p. 1; 1878. (Voir aussi le Mémoire de 1883 cité à la Section I.)
- STERN, K. G., Spectroscopy of catalase. *Journ. of Gen. Physiol.*, 20, p. 631; 1936. (Bande γ de Soret.)
- STERN, K. G., J. L. MELNICK et D. DU BOIS, Nature of the Pasteur enzyme. *Science*, 91, p. 436; 1940. (Bande γ de Soret.)
- THEORELL, H., Krystallinisches Myoglobin (III). *Biochem. Ztschr.*, 268, p. 55; 1934. (Spectre U.V.)
- Reines Cytochrom. *Biochem. Ztschr.*, 285, p. 207; 1936. (Spectre U.V.)
- THIELE, H., Quantitative Untersuchungen zur Spektrochemie der Porphyrine (Spectre U.V.). *Thèse de doctorat* (méd.), Wurtzbourg; 1934.
- TSCHIRCH, A., Der Quarzspektrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen. *Ber. d. D. botan. Ges.*, 14, p. 76; 1896.
- TREIBS, A., Ueber die Ultraviolet-Absorption der Porphyrine. *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 212, p. 33; 1932.
- VLÈS, F. et E. PEYRÉGA, Sur une bande controversée du spectre ultraviolet des sangs à oxyhémoglobine. *C. R. Acad. des Sc.*, 154, p. 133; 1912. (Bande γ' sur λ 3330 Å.)
- VLÈS, F., Remarques sur la structure spectrale des corps de la famille des hémoglobines. *C. R. Acad. des scienc.*, 158, p. 1206; 1914. (Bande γ de Soret.)
- WARBURG, O. et E. NEGELEIN, Ueber die Hauptabsorptionsbanden des Mac-Munnschen Histohämatin. *Biochem. Ztschr.*, 233, p. 486; 1931. (Spectre U.V.)
- Ueber das Hämin des sauerstoffübertragenden Ferments der Atmung, etc. *Biochem. Ztschr.*, 244, p. 9; 1932. (Spectres U.V.)
- WARBURG, O. et W. CHRISTIAN, Ueber ein neues Oxydationsferment und sein Absorptionsspektrum. *Biochem. Ztschr.*, 254, p. 438; 1932. (Bande γ .)

ZIEMKE, E., Weitere Untersuchungen über die forensische Bedeutung der Spektroskopie und Spektrographie im violetten Teil des Spektrums. *Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med.*, 43, p. 24; 1912.

SECTION IV.

L'absorption des rayons ultraviolets en cytologie et en histologie.

- BACHEM, A., Die Lichtdurchdringung der menschlichen Haut. *Strahlenther.*, 39, p. 30; 1930. (Courbes U.V.)
- CASPERSSON, T., Ueber die Verteilung von Nukleinsäure u. Eiweiss in den Chromosomen. *Die Naturw.*, 24, p. 108; 1936. (Spectres U.V.)
- Ueber den chemischen Aufbau der Strukturen des Zellkernes. *Skand. Arch. f. Physiol.*, 73 (Suppl. 8), p. 1; 1936. (Travail fondamental, très étendu; emploi des spectres U.V.)
- Die Untersuchungen der Nukleinsäure im Zellkern. *Ztschr. f. wissenschaft. Mikroskopie*, 53, p. 403; 1936. (Spectres U.V.)
- Exposé sur la répartition des acides nucléiques dans le noyau cellulaire. *Bull. d'Histologie appl.*, 14, p. 33; 1937. (Spectres U.V.)
- Methods for the determination of the absorption spectra of cell structures. *Journ. R. Microscop. Soc.*, 60, p. 8; 1940.
- Die Eiweissverteilung in den Strukturen des Zellkerns. *Chromosoma*, 1, p. 562; 1940. (Spectres U.V.)
- DHÉRE, C. (voir ma Note de 1929, citée à la Section II).
- DUBOULOZ, P., Sur une méthode permettant d'obtenir le spectre d'absorption ultraviolet d'une préparation microscopique. *C. R. Soc. de Biol.*, 127, p. 1263; 1938.
- LIESEGANG, R. E., Die Chromosomenlehre von T. Caspersson. *Ztschr. f. wissenschaft. Mikroskopie*, 53, p. 396; 1936.
- LUYET, B. J. et P. M. GEHENIO, Ultraviolet absorption by the constituent parts of Protozoan cells (Paramecium). *Bio-dynamica*, 1, n° 7; 1935.
- OKADA, T., Studien über Absorptionsspektren der verschiedenen Organgewebe; Extinktionskurven bei ultraviolettem Spektrum. *Mitteil. a. d. med. Akad. zu Kioto*, 28, p. 284; 1940.
- SANDHOLZER, L. M., M. M. MANN et G. BERRY, Determination of ultraviolet light absorption by certain Bacteriophages. *Science*, 86, p. 104; 1937. (Courbes complexes et intéressantes.)
- VLÈS, F. et M. GEX, Sur l'état des protéiques protoplasmiques dans l'œuf vivant. *C. R. Soc. de Biol.*, 98, p. 853; 1928. (Spectres U.V.)
- Recherches sur le spectre ultraviolet de l'œuf d'Oursin. *Arch. de Physique biol.*, 6, p. 255; 1928.
- Sur la structure des spectres ultraviolets de l'œuf d'Oursin. Introduction à une technique de microspectrophotométrie ultraviolette. *Arch. de Physique biol.*, 11, p. 157; 1934.
- WYCKOFF, R. W. G., Ultraviolet microscopy as a means of studying cell structure. *Cold Spring Harbor Symp. on quant. Biology*, 2, p. 39; 1934. (Voir la discussion.)

SECTION V.

Action des rayons ultraviolets sur les cellules et tissus vivants.

- CASPERSSON, T., Die Wirkungen der verschiedenen Arten von Strahlung auf die Zelle. *Fortschritte der Zoologie*, 2 (N.F.), p. 288; 1937.
- GATES, F. L., On nuclear derivatives and the lethal action of ultraviolet light. *Science*, 68, p. 479; 1928.
- A study of the bactericidal action of ultraviolet light. The absorption of ultraviolet by bacteria. *Journ. Gen. Physiol.*, 14, p. 31; 1930.
- GIESE, A. C., Nuclear and cytoplasmic effects of ultraviolet light. *Science*, 89, p. 266; 1939.
- HARRIS, F. I. et H. S. HOYT, Possible origin of the toxicity of ultraviolet light. *Science*, 46, p. 318; 1917.
- HAUSSER, K. W., Einfluss der Wellenlänge in der Strahlenbiologie. *Strahlenther.*, 28, p. 25; 1928.
- HENRI, V., Variation du pouvoir abiotique des rayons ultraviolets avec leur longueur d'onde. *C. R. Acad. des Sc.*, 155, p. 315; 1912.
- HOLLAENDER, A. et W. D. CLAUS, The bactericidal effect of ultraviolet radiation on *Escherichia coli* in liquid suspensions. *Journ. Gen. Physiol.*, 10, p. 624; 1939.
- KOLLER, L. R., Bactericidal effects of ultraviolet radiation, etc. *Journ. of applied Physics*, 10, p. 624; 1939.
- SAIDMAN, J., Les Rayons ultraviolets en Thérapeutique, 2^{me} édition, Paris; 1928. (Voir pp. 231, 279 à 302, 323 à 326.)
- SONNE, C., Die bakterientötende Fähigkeit des Lichts. *Strahlenther.*, 28, p. 48; 1928. (Maximum d'action vers λ 265 m μ .)
- SWANN, W. F. G. et C. DEL ROSARIO, The effect of certain monochromatic ultra-violet radiation on *Euglena viridis*. *Journ. of the Franklin Institute*, 213, p. 549; 1932.
- TCHAKHOTINE, S., La méthode de la radiopiqûre microscopique, moyen d'analyse en cytologie expérimentale. *C. R. Acad. des Sc.*, Paris, 171, p. 1237; 1920.
- Action localisée des rayons ultraviolets sur le noyau de l'œuf d'Oursin. *C. R. Soc. de Biol.*, 83, p. 1593; 1920.
- ZAHL, P. A., L. R. KOLLER et C. P. HASKINS, The effects of ultraviolet radiation on spores of the fungus *Aspergillus niger*. *Journ. Gen. Physiol.*, 22, p. 698; 1939.
-