Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 42 (1916)

Artikel: La charge de la soie avec du chlorure stannique : une réaction chimique

Autor: Fichter, F. / Muller, Emile

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743284

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

LA CHARGE DE LA SOIE

AVEC DU CHLORURE STANNIQUE

UNE RÉACTION CHIMIQUE

PAR

Fr. FICHTER et Emile MULLER

(Rédaction française par J. Piccard)

La charge de la soie avec du chlorure stannique est une opération qui a été de la plus haute importance pour le développement de l'emploi industriel de la soie. Outre le chlorure stannique on utilise dans un traitement postérieur du phosphate et du silicate de soude, et la littérature (1) qui traite de ce sujet au point de vue historique et technique est considérable. Elle nous fournit un précieux matériel d'observation, qui a déjà donné naissance à mainte hypothèse. Nous avons essayé d'aborder le problème d'une façon purement scientifique et de contribuer ainsi à l'explication du phénomène.

1) Nous donnons les citations suivantes, sans toutefois prétendre qu'elles soient complètes :

R. Gnehm et E. Bänziger, *Färber-Ztg.*, 1897, **8**, 1, 18. — R. Gnehm et W. Dürsteler, *ibid.*, 1905, **17**, 217, 233, 249, 269, 286, 299. — P. Heermann, *ibid.*, 1903, **14**, 37, 117, 142, 335, 350, 417; 1904, **15**, 76, 165, 183, 197, 325, 345; 1905, **16**, 66, 323, 340; 1906, **17**, 343. — Id., *Chem. Ztg.*, 1911, **35**, 829; 1914, **38**, 193, 211. — Id., *Mit. Mat. prüfungs-Anst. Gr. Lichterfelde*, 1913, **31**, 289. — F. Severini, Atti del VI Congresso int. di Chim. appl., vol. **3**, 352 (Roma, 1906). — E. Ristenpart, *Färber-Ztg.*, 1909, **20**, 233, 250. — P. Sisley, *Chem. Ztg.*, 1911, **35**, 621. — H. Ley, *ibid.*, 1912, **36**, 1405, 1466. — E. Stern, *ibid.*, 1914, **38**, 751. — Id., *Z. f. anorg. Chem.*, 1914, **27**, 497.

1. *La charge de la soie avec du chlorure stannique*

Le procédé en lui-même est extrêmement simple. La soie, une fois dégommée et cuite, est trempée dans une solution assez concentrée de chlorure stannique (généralement 30° Be′ = 13.11 % Sn ou 28,73 % Sn Cl_4 [1]) ; au bout d'une heure ou deux (rarement plus) nous pouvons sortir la soie et la laver. Son poids aura augmenté d'environ 10 à 12 %. La charge, qui est de l'acide stannique, se trouve évidemment à l'intérieur de la fibre, qui ne perd ainsi rien de son brillant, mais dont le diamètre sera augmenté. La soie, ainsi chargée et lavée, est susceptible d'absorber une seconde fois du chlorure stannique, qui au lavage se transformera aussi en acide stannique. Nous observons, à chaque nouveau passage, une augmentation de poids à peu près égale à la première.

Pour le moment, nous voulons nous borner à n'envisager que ce simple phénomène; ce ne sera que dans le dernier chapitre que nous parlerons du traitement au phosphate de soude etc., de la soie ainsi chargée.

La soie, traitée au chlorure stannique, ne contient après le lavage — abstraction faite d'une petite quantité d'acide chlorhydrique retenue par la fibre — que de l'acide stannique. Par contre, la concentration des bains de chlorure stannique est diminuée par chaque passage, mais le rapport Sn : Cl y reste constant. Il s'en suit que la soie absorbe le chlorure stannique tel quel et que ce n'est qu'au lavage que la formation d'acide stannique a lieu par hydrolyse.

A première vue, l'hypothèse suivante nous paraîtra la plus vraisemblable : la fibre est d'abord imbibée de chlorure stannique d'une façon tout à fait indépendante de sa constitution chimique. Au lavage, ce sel est hydrolysé : l'acide sort par diffusion de la fibre, qui grâce à son caractère colloïdal, agit comme tube dialyseur ; les sels basiques par contre et l'acide stannique qui sont des colloïdes, restent à l'intérieur de la fibre (Sisley, Ley).

[1]) P. Heermann, *Chem. Ztg.*, 1907, **31**, 680.

Une hypothèse de ce genre n'est nullement suffisante, car elle ne nous donne pas d'explication sur le fait prouvé par l'expérience que ce n'est que la soie, qui se laisse charger avec du chlorure stannique, tandis que d'autres fibres non moins colloïdes (coton, soie artificielle, laine [1]) ne se laissent pas charger ainsi.

P. Heermann a démontré que la soie fixe aussi bien plus d'acide stannique que cela ne serait possible, d'après l'hypothèse purement mécanique d'imprégnation ; il rendit aussi attentif à l'augmentation de la température qu'on observe régulièrement pendant que la soie est mordancée dans le bain de chlorure. Il attribua cette augmentation de température à une réaction chimique et donna encore beaucoup d'autres arguments en faveur de la réaction chimique et contre les actions physiques.

Ley épousa partiellement ces théories. Il envisagea toutefois la première absorption de chlorure stannique comme une simple imprégnation. Il admit que déjà dans le bain de chlorure stannique ce sel, une fois absorbé, s'hydrolyse et que l'acide stannique ainsi formé, attire aux opérations suivantes de nouvelles quantités de chlorure stannique avec formation de sels basiques.

2. *La soie se combine chimiquement avec le chlorure stannique*

La plupart des auteurs ont fait leurs expériences d'après les méthodes techniques de travail. Ils ont fait suivre immédiatement les deux opérations d'imprégnation et de lavage. Il n'est toutefois pas possible d'étudier ainsi la réaction de la soie vis-à-vis de la solution de chlorure stannique. Il n'y a pas nécessairement rapport simple entre la quantité de chlorure d'abord absorbé et l'acide stannique retenu après le lavage. La quantité de ce dernier est dépendante du degré de l'hydrolyse ; celle-ci à son tour dépend de la concentration de la solution de chlorure employé et de la quantité ainsi que de la température de l'eau de lavage. Pour examiner la façon dont la soie se com-

[1]) E. Ristenpart, *Färber-Ztg.*, 1909, **20**, 233. 250.

porte vis-à-vis du chlorure stannique, il faut exclure l'hydrolyse et répondre avant tout à la question : *Le chlorure stannique se combine-t-il avec la fibre de la soie?*

Pour exclure toute possibilité d'hydrolyse nous avons traité la soie avec une solution benzénique de chlorure stannique. Il est même nécessaire d'employer du benzène deux fois distillé sur du sodium et d'exclure autant que possible toute humidité atmosphérique pendant tout le travail.

En répondant à cette première question, nous avons en même temps essayé de répondre à une autre : *D'après quelles lois le chlorure stannique se combine-t-il avec la soie?*

Dans ce but nous avons préparé une série de solutions benzéniques de tétrachlorure d'étain. Dans chacune de ces solutions — en petits ballons Erlenmeyer fermés à tube de chlorure de calcium — nous avons mis à peu près 1 gr. de soie (grège italienne pour tissage, grande classique, dégommée à l'écume de savon) que nous avions préalablement séchée à 120° jusqu'au poids constant. Nous y avons laissé l'écheveau à température ordinaire en agitant le liquide de temps en temps. Au bout de deux heures nous avons sorti les écheveaux et nous les avons lavés quatre fois avec du benzène et séché de nouveau à 120° jusqu'au poids constant. Ensuite la soie fut réduite en cendres (1).

Cette série d'expériences nous prouve donc que la soie absorbe du chlorure stannique d'une solution benzénique et que la quantité de sel retenue est *indépendante* de la concentration de la solution (2).

1) Voici, à titre d'exemple et pour documenter l'exactitude de la détermination des cendres, les chiffres d'un essai fait en solution xylénique :

Poids de la soie avant l'essai	1.1123	gr.
» » après »	1.2418	»
Augmentation du poids = $SnCl_4$	0.1295	gr.
ou	11.64	%
D'où nous pouvons calculer SnO_2 ...	6.74	»
trouvé par incinération	6.56	»

2) La quantité de la charge retenue en solution benzènique n'est que la moitié de la quantité, qui se fixe en solution aqueuse; mais le chlorure d'étain ainsi absorbé se transforme aussi par le lavage en acide stannique insoluble.

Gr. $SnCl_4$	Gr. C_6H_6	Pourcentage de la solution	Augmentation du poids de la soie en pourcent [1])	SnO_2 en pourcent [2])
10	10	50.0	11.74	6.95
10	20	33.3	10.32	6.49
10	50	16.7	12.10	7.31
10	60	14.3	12.66	6.80
10	70	12.5	9.2	6.31
10	80	11.1	9.27	6.28
10	90	10.0	10.48	6.41
10	100	9.1	10.64	6.29
10	200	4.8	11.12	6.81
10	1000	0.99	7.56	4.78

Comparons le résultat de nos expériences avec les résultats de P. Heermann, qui détermine le rapport entre l'augmentation du poids et la concentration de la solution aqueuse du chlorure stannique ([3]) — et la constance de nos chiffres sera plus apparente encore. Elle démontre en même temps la différence fondamentale entre les anciennes façons d'expérimenter et celle que nous avons employée.

La constance de nos chiffres d'absorption nous montre bien clairement que la soie réagit *chimiquement* avec le chlorure stannique ; il se produit une véritable *combinaison*. Car elle fixe du chlorure stannique dans des conditions qui excluent toute transformation du chlorure stannique par hydrolyse et elle ne rend plus de chlorure pendant le lavage avec du benzène ([4]). Il

[1]) Les chiffres de cette colonne n'ont qu'une valeur approximative à cause de l'hygroscopicité du chlorure stannique. C'est pour cela que pour nos conclusions nous nous basons sur le dosage des cendres, opération qui n'est pas soumise à cette cause d'erreur.

[2]) Après déduction du poids des cendres de la soie employée.

[3]) Organsin jaune de Milan dégommé.

Chlor. stann. :	50° Bé	45°	40°	35°	30°	25°	20°	15°	10°	5°
Augm. du poids:	1.45 %	9.45	15.8	17.08	15.79	14.07	11.73	8.83	5.55	2.56

[4]) La fixation du chlorure stannique en solution benzénique nous paraîtra plus significative encore si nous nous rappelons que, d'après Walker et Appleyard, la soie n'est pas teinte par l'acide picrique en solution de benzène ou de tétrachlorure de carbone (*Journ. Chem. Soc. London,* 1896, **69**, 1334 ; voir aussi J. C. Blucher et E. F. Farnau, *Journ. of Phys. Chem.,* 1914, **18**, 629).

ne peut donc être question ni de simple imprégnation ni d'adsorption [1].

Nous avons dit plus haut que la soie possède une affinité *spécifique* pour le chlorure stannique, affinité que d'autres fibres ne présentent pas. D'autre part il nous semble intéressant de voir, si parmi les nombreux sels stanniques, ce n'est que le chlorure qui possède une affinité spécifique pour la soie:

En faisant des essais comparatifs avec du bromure et de l'iodure stannique en solutions xyléniques (ces sels sont trop peu solubles dans le benzène) nous avons en effet observé que l'affinité du chlorure est bien plus considérable que celle des deux autres sels, chimiquement pourtant si semblables.

Dans des conditions identiques, la soie a retenu d'une solution xylénique contenant environ 8 % de ces sels

du $SnCl_4$	11.64 %
du $SnBr_4$	1.49 %
du SnI_4	0.70 %

Nous observons donc la même suite dans la faculté d'addition de ces trois sels que celle qui se montre, si nous examinons l'addition de l'eau ou si nous envisageons les très nombreuses et diverses combinaisons d'addition de P. Pfeiffer et O. Halperin [2].

Comme les conditions dans lesquelles nous avons travaillé s'éloignent sensiblement des conditions industrielles, nous voulons encore démontrer que non seulement en solution benzénique, mais aussi en solution aqueuse le chlorure stannique se combine avec la soie.

Signalons ici, avant tout, la constatation de P. Heermann [3] qui a démontré que la soie *extrait* du chlorure stannique du bain. Celui-ci s'appauvrit donc en chlorure stannique non seulement quant à sa contenance absolue, mais aussi quant à sa concentration. Le partage du chlorure entre soie et bain se fait dans le sens d'une augmentation de la concentration de la solution retenue par la soie.

[1]) Une adsorption ne serait d'ailleurs pas probable dans un liquide comme le benzène, qui n'a qu'une très faible tension superficielle.

[2]) *Z. anorg. Chem.*, 1914, **87**, 335.

[3]) *Chem. Ztg.*, 1911, **35**, 829.

L'essai suivant va nous donner une preuve directe. Nous avons pris une solution de chlorure stannique qui était titrée exactement avec du bromate de potasse d'après H. Zschokke [1] et nous y avons laissé pendant deux heures un écheveau pesé de soie bien séchée, nous l'avons tordu et centrifugé jusqu'à ce que la soie ait le toucher de la soie sèche, puis nous avons déterminé l'augmentation du poids. La quantité de chlorure stannique retenu par l'écheveau fut dosé par incinération.

Poids de la soie avant l'essai		0.9887 gr.
» » centrifugée		1.8344 »
D'où le poids de la solution retenue		0.8457 »
1 gr. de la solution primitive contenait	0.2752 gr. $SnCl_4$	
Les 0.8457 gr. de solution retenue contenaient donc		0.2302 gr. $SnCl_4$
L'incinération de l'écheveau a donné	0.1683 gr. de cendres	
D'où nous déduisons comme cendres de la soie	0.0030 gr.	
Restent	0.1653 gr. SnO_2	
Ce qui correspond à.		0.2850 gr. $SnCl_4$
Différence		0.0548 » »

L'écheveau de soie a donc retenu 0.0548 gr. de $SnCl_4$ en plus que ce qui était contenu dans la partie de la solution retenue par celui-ci, soit 123 % de cette quantité.

D'ailleurs E. Ristenpart a fait des expériences tout a fait semblables, qui ont aussi donné des résultats parfaitement analogues, mais dont il a tiré d'autres conclusions.

Enfin l'existence d'une combinaison chimique entre la soie et le chlorure stannique, se laisse aussi démontrer par un fait tiré de la pratique. Si la soie avait une faculté spéciale de fixer [2] l'acide stannique — peut-être en raison de son caractère colloïdal — il faudrait s'attendre à ce que la soie ne retire des bains

[1]) Fr. Fichter et E. Müller, *Chem. Ztg.*, 1913, **37**, 309.

[2]) C'est en soi peu plausible, car aussi bien la soie que l'acide stannique montrent — comme colloïdes d'émulsion — le phénomène de changement de signe de leurs charges électriques suivant la concentration des ions de H dans leur milieu de dispersion (J. Larguier des Bancels, *C. R.*, 1909, **149**, 316; Carlo Foà, *Z. f. Kolloïdchemie*, 1912, **10**, 7; S. Glixelli, *ibid.*, 1913, **13**, 194); ils sont donc les deux des colloïdes négatifs en solution d'eau pure et positifs en solution acide, ils ne peuvent par conséquent pas se précipiter l'un l'autre.

de chlorure stannique que l'hydroxyde stannique ou au moins un sel basique. Ce n'est pas le cas. Bien au contraire E. Ristenpart a constaté que même d'un bain qui contient du chlorure basique le Sn et le Cl sont toujours extrait dans le rapport de 1 : 4 (1). Nous avons été encore un peu plus loin et nous avons pu démontrer que l'acide stannique dialysé et pur n'est *point du tout* extrait de sa solution aqueuse par de la soie. Nous avons enfin démontré que la soie n'extrait d'une solution de chlorostannate d'ammonium — le vrai sel Pink — que le chlorure stannique.

3. *Pourquoi la soie se combine-t-elle avec le chlorure stannique ?*

Pour expliquer théoriquement le fait prouvé par l'expérience que la soie se combine chimiquement avec le chlorure stannique, il nous faudra envisager le caractère chimique de la soie. La fibroïne, qui en est la substance chimique, est un polypeptide. Emil Fischer (2), Emil Abderhalden (3) et leurs collaborateurs en ont trouvé dans leurs recherches classiques comme composants les acides suivants :

Glycocolle	$CH_2(NH_2)-COOH$;
Alanine.....	$CH_3-CH(NH_2)-COH$;
Sérine	$CH_2(OH)-CH(NH_2)-COOH$;
Leucine.....	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$;
Acide asparatique.	$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-COOH$;
Acide glutaminique	$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$;
Phénylalanine	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$;
Tyrosine.....	$HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$;
Proline	$C_4H_8N-COOH$.

1) Quant à l'hydrolyse des solutions de $SnCl_4$, voir L. Bruner, *Z. ph. Ch.*, 1900, **32**, 133, et Fr. Kohlrausch, *ibid.*, **33**, 257.

2) Emil Fischer et A. Skita, *Z. physiol. Ch*, 1901, **33**, 177. — Emil Fischer, *ibid.*, 1903, **39**, 155.

3) E. Abderhalden, *Z. physiol. Ch.*, 1909, **58**, 334. — E. Abderhalden et A. Rilliet, *ibid.*, 1909, **58**, 338. — E. Abderhalden et L. Behrend, *ibid.*, 1909, **59**, 236. — E. Abderhalden et C. Brahm, *ibid.*, 1909, **61**, 256. — E. Abderhalden et J. Sington, *ibid.*, 1909, **61**, 259. — E. Abderhalden et G. A. Brossa, *ibid.*, 1909, **62**, 129. — E. Abderhalden et W. Spack, *ibid.*, 1909, **62**, 131. — E. Abderhalden et Worms, *ibid.*, 1909, **62**, 142.

Parmi ceux-ci le glycocolle, l'alanine et la tyrosine sont les prédominants.

Nous avons donc examiné si les *acides aminés simples* sont capables de fournir des combinaisons chimiques avec le chlorure stannique et nous avons pu nous rendre compte que cela est bien le cas.

Si nous introduisons de l'alanine dans une solution benzénique de chlorure stannique, nous observons déjà à la température ordinaire un gonflement remarquable de chaque cristal : si nous chauffons 5 gr. d'alanine avec 10 gr. de chlorure stannique et 10 gr. de benzène en tube scellé à 140°-150° (à plus haute température il y a carbonisation), l'alanine fond en se transformant en une masse vitreuse, transparente et incolore, qui, à froid, devient dure et cassante et parfaitement insoluble dans le benzène.

Ce produit de condensation est hygroscopique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Pour en extraire l'excès de chlorure stannique qu'il renferme, nous l'avons broyé dans du benzène et nous l'avons ensuite séché dans l'exsiccateur à vide, et analysé :

I. 1.8366 gr. de subst. donnèrent comme cendres 0.4486 gr. de SnO_2
II. 0.5690 » » d'après Carius 0.5181 » AgCl
III. 1.3210 » furent traités d'après Kjeldahl et à la titration nous avons employé.... 8.57 cm³ HCl norm.

	Calculé pour $SnCl_4(CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH)_4$:		Trouvé : I	II	III
	Sn.....	19.29	19.25	—	—
	Cl.....	22.99	—	22.94	—
	N.....	9.08	—	—	9.09
Rapp^t	Sn : Cl : N	1 : 4 : 4	1.0 :	4.0 :	4.01

Nous avons donc une substance formée par l'addition de quatre molécules d'alanine à une molécule de chlorure stannique.

D'une façon tout à fait analogue, nous avons réussi à obtenir une combinaison de la tyrosine et du chlorure stannique en chauffant les composants en présence de benzène en tube scellé à 160° pendant plusieurs jours. La masse vitreuse ainsi formée est homogène et donne à l'analyse les résultats ci-après.

I. 1.0772 gr. de subst. donnèrent à l'incinération 0.1709 gr. de SnO_2
II. 0.5277 » » d'après Carius 0.3194 » AgCl
III. 1.7099 » furent traités d'après Kjeldahl et à la titration nous avons employé .... 7.21 cm³ HCl norm.

Calculé pour $SnCl_4(C_9H_{11}NO_3)_4$:		Trouvé : I	II	III
Sn	12.08	12.56	—	—
Cl	14.39	—	14.97	—
N	5.70	—	—	5.91
Rapp^t Sn : Cl : N	1 : 4 : 4	1.0 :	4.0 :	4.0

Le bromure stannique se prête aussi à la formation de combinaisons de ce genre, quoiqu'il réagisse plus difficilement que le chlorure. L'alanine et le bromure stannique nous ont donné une substance vitreuse de la formule $Sn\,Br_4\,(CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH)_4$. L'iodure stannique provoque aussi à haute température et en solution xylénique la vitrification des cristaux d'alanine, mais nous n'avons pu obtenir un produit d'addition de la formule $Sn\,I_4\,(CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH)_4$; la teneur en $Sn\,I_4$ resta en dessous de la valeur calculée.

Nous retrouvons donc dans l'addition de l'halogénure stannique à l'alanine la même diminution progressive de la facilité de réaction que dans les combinaisons correspondantes de la soie avec ces sels.

Les rapports moléculaires simples ne se laissent obtenir par l'addition de l'alanine et de la tyrosine au chlorure stannique qu'à haute température. Nous devons en tirer la conséquence qu'en solution benzénique l'addition du chlorure à la soie sera aussi facilitée par une élévation de température. Avec la soie elle-même nous n'avons pas osé faire l'essai, car elle est détruite par le chlorure stannique à température élevée. Avec la fibroïne, par contre, nous avons facilement pu constater l'effet favorable d'une élévation de température sur l'addition du chlorure stannique. Pendant un traitement d'une heure à température ordinaire, la fibroïne accuse une augmentation de son poids de 9,7 % sans changement extérieur apparent; mais à 140° la même fibroïne donne, en se vitrifiant, une augmentation de 34, 5 %.

Tous les acides aminés ne se prêtent pas aussi bien à ces

essais. Le glycocolle, qui d'une suspension benzénique ne fixe à froid que des quantités insignifiantes de chlorure stannique, se transforme, si nous le chauffons avec de la solution benzénique de chlorure stannique, comme l'alanine en une substance vitreuse. Mais cette substance nous montre par sa coloration toujours un commencement de décomposition et ne présente pas une composition constante. La sérine est encore plus sensible et ne livre qu'une masse brune et écumeuse.

On peut de nouveau objecter aux expériences faites avec les acides aminés que les réactions en solution benzénique ne sont pas concluantes pour la manière dont les corps se comportent en solution aqueuse.

Nous avons donc essayé d'obtenir aussi en solution aqueuse des produits d'addition entre acide aminé et chlorure stannique. Mais ici nous nous heurtons à la difficulté que les produits de réaction sont très solubles dans l'eau, plus solubles même que les acides aminés dont ils sont dérivés.

Qualitativement nous pouvons facilement constater que les produits d'addition se *forment* aussi dans d'autres dissolvants que le benzène. Le glycocolle et l'alanine, qui sont insolubles dans l'alcool, dans l'éther acétique et dans l'acide acétique glacial, se dissolvent à chaud dans ces mêmes liquides, si nous y ajoutons du chlorure stannique. Nous avons mesuré quantitativement ce changement de solubilité dans l'eau. D'après Erlenmeyer et Lipp [1] une partie de tyrosine n'est soluble à 20° que dans 2454 parties d'eau, tandis qu'à cette même température nous avons déjà pu dissoudre une partie de tyrosine dans 14,6 parties d'une solution aqueuse contenant 16 % de chlorure stannique. Cette grande augmentation de solubilité n'est pourtant explicable que si nous admettons qu'en solution aqueuse il se produit aussi une combinaison chimique entre la tyrosine et le chlorure stannique,

Voici, pour terminer, la réponse à la question posée en tête de ce chapitre : Pourquoi la soie se combine-t-elle au chlorure stannique? La soie est un polypeptide composé d'acides aminés simples ; les acides aminés simples, aussi bien que leurs pro-

[1]) *Ann. d. Ch.*, 1883, **219**, 173.

duits de condensation, les polypeptides sont capables de donner de vraies combinaisons chimiques avec du chlorure stannique.

Cette comparaison de la réactibilité de la soie vis-à-vis de certaines substances avec la façon de réagir des acides aminés simples est tout à fait analogue à la comparaison de l'attitude de la laine avec celle de l'acide anthranoyl-anthranilique que K. Gebhard [1] a soutenu pour expliquer les propriétés tinctoriales de la laine.

4. *Hydrolyse de nos produits d'addition*

Si nous dissolvons le produit d'addition d'alanine et de chlorure stannique $SnCl_4$ (alanine)$_4$ dans peu d'eau et si nous chauffons légèrement cette solution, il se produit immédiatement une gélatine d'acide stannique incolore et parfaitement transparente. Si par contre nous choisissons des conditions d'hydrolyse aussi modérées que possibles, la décomposition s'arrête à un degré intermédiaire. Nous avons dissous le produit d'addition dans de l'alcool de 96 % et nous avons ajouté de l'éther: il se précipite alors un corps blanc, pulvérulant, qui est hygroscopique et très soluble dans l'eau. Nous l'avons lavé à l'éther et séché dans l'exsiccateur à vide, puis nous l'avons rapidement analysé:

I. 0.3311 gr. subst. donnèrent à l'incinération 0.0986 gr. de SnO_2
II. 0.2461 » » d'après Carius 0.2056 » AgCl
III. 0.4686 » furent traités d'apr. Kjeldahl et à la titration nous avons employé 26.9 cm³ HCl 0.1-norm.

Calculé pour $SnCl_3OH(CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH)_3$:		Trouvé : I	II	III
Sn	23.34	23.46	—	—
Cl	20.86	—	20.60	—
N.....	8.24	—	—	8.05
Rapp^t Sn : Cl : N	1 : 3 : 3	1.0 :	2.99 :	2.91

Le produit d'hydrolyse ainsi formé est donc un dérivé de l'oxychlorure $SnCl_3(OH)$, dont le trihydrate $SnCl_3(OH) \cdot 3H_2O$ vient d'être décrit par P. Pfeiffer [2].

[1]) *Z. angew. Ch.*, 1914, **27**, 297.
[2]) *Z. anorg. Ch.*, 1914, **87**, 241; voir aussi *Ber.*, 1905, **38**, 2466.

Nous n'avons pas encore pu obtenir en partant du glycocolle le produit d'addition $SnCl_4$ (glycocolle)$_4$ à l'état pur, mais ici aussi nous avons pu obtenir un produit d'hydrolyse partielle. Nous avons pour cela procédé comme suit: nous avons dissous à température légèrement élevée 5 gr. de glycocolle et 5 gr. de chlorure stannique dans 5 gr. d'eau, puis nous y avons ajouté 50 cm.^{3} d'alcool, ce qui produit un épais précipité blanc, qui — fraîchement préparé — est très soluble dans l'eau.

I. 1.1363 gr. subst. donnèrent à l'incinération 0.5788 gr. de SnO_2
II. 0.6527 » » d'après Carius 0.3420 » AgCl
III. 1.0879 » furent traités d'apr. Kjeldahl et à la titration nous avons employé 37.87 cm^3 HCl 0.1-norm.

Calculé pour $SnCl(OH)_3 \cdot (CH_2(NH_2) \cdot COOH)$:		Trouvé : I	II	III
Sn	42.42	40.14	—	—
Cl	12.67	—	12.94	—
N.....	5.0	—	—	4.88
Rapp^t Sn : Cl : N	1 : 1 : 1	1.0 :	1.09 :	1.04

Ce corps représente le dernier degré avant l'hydrolyse complète en acide stannique et glycocolle selon l'équation:

$$SnCl(OH)_3 \cdot (CH_2NH_2 \cdot COOH) + H_2O$$
$$= Sn(OH)_4 + HCl + CH_2NH_2 \cdot COOH \ .$$

Ces deux corps d'hydrolyse partielle

$SnCl(OH_3) \cdot (CH_2NH_2COOH)$ et $SnCl_3(OH) \cdot (CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH)_3$

sont entièrement hydrolysés dès que l'on chauffe leurs solutions aqueuses. Il se produit alors une gelée d'acide stannique très consistante.

Au moyen de l'hydrolyse nous pouvons aussi prouver indirectement la formation d'un produit d'addition du chlorure stannique et du glycocolle en solution aqueuse. Une solution de 20 gr. de chlorure stannique dans 100 cm^3 d'eau, se laisse chauffer sans qu'il y ait précipitation d'acide stannique. Mais si avant de chauffer, nous ajoutons du glycocolle pulvérisé, l'augmentation de la température produira de suite un précipité d'acide stannique.

5. *Théorie des produits d'addition d'acides aminés et de chlorure stannique; théorie du chargement de la soie*

Les acides aminés et les polypeptides possèdent une faculté remarquable d'additionner toute sorte de sels inorganiques et de former avec eux des combinaisons bien définies. Ce fait si important pour la chimie des matières albuminoïdes a surtout été établi par P. Pfeiffer et J. v. Modelsky [1], qui ont soigneusement étudié de nombreux exemples et qui les ont discutés théoriquement. Ils ont trouvé plusieurs types de combinaisons entre les acides aminés (A) et les sels de métaux mono-, di-, et trivalents :

$\overset{I}{M}X$, A ;	$\overset{I}{M}X$, 2A ;	
$\overset{II}{M}X_2$, A ;	$\overset{II}{M}X_2$, 2A ;	$\overset{II}{M}X_2$, 3A ;
$\overset{III}{M}X_3$, A ;	etc.	

et ils ont d'abord envisagé ces corps comme « combinaisons par pénétration » [2]. Dans une communication préliminaire [3] nous avons adopté pour notre type $SnCl_4 \cdot 4A$ la conception de « combinaison par pénétration ». Mais cette déduction est prématurée et doit d'abord être étudiée par un examen physico-chimique approfondi [4]. Toutefois, pour notre problème de la charge de la soie la conception des combinaisons du chlorure stannique comme « combinaisons par pénétration » ou comme « combinaisons par juxtaposition » ne joue qu'un rôle secondaire. L'essentiel est l'existence de ces combinaisons et leur hydrolyse graduelle.

Les observations faites avec le glycocolle, l'alanine et la tyro-

[1]) *Z. physiol. Ch.*, 1912, **81**, 329; 1913, **85**, 1. — J. Würgler, Diss. (Zurich, 1914).

[2]) *Z. physiol. Ch.*, 1912, **81**, 334.

[3]) *Chem. Ztg.*, 1914, **38**, 693.

[4]) Quelques mesures préliminaires du changement de conductibilité du chlorure stannique après addition de glycocolle sont plutôt contraires à l'hypothèse de « combinaisons par pénétration ».

sine, les acides aminés les plus importants parmi les composants de la fibroïne, nous amènent à la théorie suivante.

Les acides aminés s'additionnent au chlorure stannique en formant des combinaisons du type $SnCl_4$ (ac. aminé)$_4$ qui sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et insoluble dans le benzène. Par hydrolyse ces composés se laissent scinder graduellement. De la série hypothétique complète

$$SnCl_4(\text{ac. am.})_4 \quad ; \quad SnCl_3OH(\text{ac. am.})_3 \quad ;$$
$$SnCl_2(OH)_2(\text{ac. am.})_2 \quad ; \quad SnCl(OH)_3(\text{ac. am.}) \quad ,$$

nous avons jusqu'ici isolé trois représentants. Le résultat final de l'hydrolyse est la scission en acide stannique et acide aminé régénéré avec formation d'acide chlorhydrique libre.

Le polypeptide fibroïne, ainsi que la soie, qui en est formée, additionnent aussi du chlorure stannique en solution aqueuse et benzénique.

Il ne faudra pas admettre que le maximum d'absorption de chlorure stannique soit atteint, même approximativement, dans les procédés industriels, ou qu'il soit permis de l'atteindre tant soit peu, car les propriétés de la fibroïne seraient changées fondamentalement et d'une façon pernicieuse pour la technique. Si l'on soumet à l'hydrolyse la combinaison qui est repartie dans le reste de la fibre, le chlore sera remplacé graduellement par l'hydroxyle, comme c'est le cas chez les acides aminés simples. La liaison entre la fibroïne et le sel stannique en est rendue moins solide jusqu'à ce que — l'hydrolyse terminée — la fibre soyeuse est rétablie avec ses propriétés chimiques primordiales, mais pénétrée maintenant d'un précipité gélatineux, transparent et incolore d'acide stannique, qui ne se séparera plus de la fibre.

La régénération de la soie par l'hydrolyse permet de répéter le chargement — théoriquement au moins — aussi souvent qu'on le désire.

Avec l'hypothèse que nous venons de développer, nous avons une base solide pour l'exécution de nouvelles expériences, qui devront encore contribuer à élucider ce vaste problème.

Après notre première publication [1] nous avons eu la grande

[1]) Conférence faite à la Société suisse de Chimie, le 2 mai 1914.

satisfaction que M. H. Zschokke à Bâle et le Dr O. Meister à Zurich, qui par une expérience technique, datant de 50 ans, connaissent à fond le procédé de la charge de la soie, nous ont certifié l'utilité de notre hypothèse en nous communiquant leurs propres idées, qui n'étaient pas encore publiées.

6. *L'action du phosphate sur la soie chargée d'acide stannique*

Le précipité gélatineux d'acide stannique, dont — l'hydrolyse faite — la soie est pénétrée, peut donner toutes les réactions caractéristiques à cet acide.

Une des propriétés de l'acide stannique gélatineux est souvent employée dans l'analyse qualitative ordinaire, c'est son affinité spécifique pour l'acide phosphorique, qui est extrait d'une solution, malgré la présence d'une grande quantité d'acide nitrique libre.

D'après W. Mecklenburg ([2]) la réaction doit être envisagée comme *phénomène d'adsorption*. Si la fixation du phosphate de sodium repose sur un phénomène analogue, nous voyons du coup la grosse difficulté de son étude. De fait les essais sont encore loin d'avoir abouti.

Pour nos recherches nous avons employé l'acide stannique gélatineux précipité à basse température, que la maison C. A. F. Kahlbaum prépare d'après les données de W. Mecklenburg.

Avant tout, nous avons essayé de constater si d'une solution aqueuse de phosphate bisodique la molécule entière est fixée par cet acide stannique. J. M. van Bemmelen ([3]) a constaté que l'acide *silicique* colloïdal, qui ressemble passablement à l'acide stannique, adsorbe d'une solution de phosphate disodé seulement l'hydroxyde de sodium avec formation de phosphate monosodique NaH_2PO_4.

Avec l'acide stannique colloïdal, par contre, il n'y a point

[1]) *Z. anorg. Ch.*, 1909, **64**, 368; 1912, **74**, 207; 1913, **84**, 121. — *Z. anal. Ch.*, 1913, **52**, 293.

[2]) Gesammelte Abhandlungen, herausgegeben von W. Ostwald, 445 (Dresden, 1910).

d'hydrolyse; le rapport $Na^{\cdot}$ à PO_4''' reste constant *avant* et *après* l'adsorption.

25 gr. de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ furent dissous dans 125 cm³ d'eau et secoués avec 20 gr. de pâte d'acide stannique (contenant 1.9543 gr. de SnO_2) puis dilués à 250 cm³; la solution fut analysée après décantation.

Dans 25 cm³ d'une solution aqueuse de comparaison contenant 25 gr. de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ sur 250 cm³ nous avons trouvé

	0.7877 gr. de	$Mg_2P_2O_7$	=	0.6720 gr. de	PO_4'''
et	1.0050 »	Na_2SO_4	=	0.3259 »	$Na^{\cdot}$.

Les 250 cm³ de solution contenaient donc 25.337 gr. de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (les 25 gr. que nous avions pesés étaient un peu tombés en efflorescence).

Dans 25 cm³ de la solution de phosphate traitée par l'acide stannique nous avons trouvé

	0.7527 gr. de	$Mg_2P_2O_7$	=	0.6422 gr. de	PO_4'''
et	0.9597 »	Na_2SO_4	=	0.3112 »	$Na^{\cdot}$.

cela fait pour 250 cm³ 24.200 gr. de $Na_2\ HPO_4 \cdot 12H_2O$. L'adsorption a donc enlevé 25.337 gr. — 24.200 gr. = 1.137 gr. de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_4O$.

Si nous calculons l'adsorption pour les ions PO_4''' et $Na^{\cdot}$ les 20 gr. d'acide stannique ont fixé 0.147 gr. de $Na^{\cdot}$ et 0.298 gr. de PO_4'''. Le rapport $Na^{\cdot}$: PO_4''' est dans la solution primitive 2.00 : 1.00, dans la solution restante 1.99 : 1.00 et dans le sel adsorbé 2.03 : 1.00.

Avec notre constatation que l'adsorption du phosphate de soude par l'acide stannique colloïdal ne change pas le rapport entre acide et base, nous restons en parfaite concordance avec les expériences de la technique [1].

Enfin, pour étudier le caractère de la réaction entre acide stannique et phosphate de soude, nous avons fait des expériences avec des solutions de ce sel en diverses concentrations.

[1]) P. Heermann, *Färber-Ztg.*, 1906, **16**, 323, 340. — Id., *Chem. Ztg.*, 1914, **38**, 193, 211.

En 6 heures 20 gr. de pâte d'acide stannique ont retiré d'une solution contenant

40 %	20 %	10 %	8 %	4 %	de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
0.702 g.	0.454 g.	0.260 g.	0.184 g.	0.133 g.	de phosphate anhydr.

Ainsi la fixation du phosphate de soude à l'acide stannique est caractérisée comme *adsorption* d'une façon tout à fait analogue à la fixation de l'acide phosphorique. Toutes tentatives d'obtenir par l'analyse de la combinaison formée une formule rationnelle doivent échouer et ont de fait toujours échoué, car chaque expérimentateur trouve d'autres proportions et chacun émet une autre équation pour la formation et une autre hypothèse pour la constitution de la combinaison admise.

La similitude entre l'absorption de l'acide phosphorique libre et du phosphate bisodique par l'acide stannique, nous pourrons la mettre en évidence en montrant que le phosphate monopotassé KH_2PO_4 est aussi adsorbé par l'acide stannique sans changement du rapport entre base et acide:

Une solution de 6.4946 gr. de KH_2PO_4 dans 50 cm³ d'eau fut laissée pendant une nuit en contact avec 20 gr. de pâte d'acide stannique. Nous avons ensuite analysé la partie limpide de la solution. 20 cm³ de celle-ci furent neutralisés par 13.19 cm³ d'acide chlorhydrique normal, ce qui correspond à 0.0132 gr. de $H^{\cdot}$ ionisé, et donnèrent 1.4735 gr. de $Mg_2P_2O_7$ qui sont équivalents à 1.257 gr. de PO_4'''. Ce sont donc 2.0049 gr. de KH_2PO_4 sur 6.4946 qui ont été adsorbés et dans la solution le rapport de $H^{\cdot}$ ionisé à PO_4''' était 1 : 1.003.

La pâte d'acide stannique adsorbe aussi le phosphate trisodé Na_3PO_4 comme tel.

L'affinité spécifique de l'acide stannique pour l'acide phosphorique s'expliquerait le plus aisément, s'il se formaient de véritables combinaisons chimiques. Des substances de ce genre ont en effet aussi été décrites ([1]), mais il nous manque encore un examen critique de l'individualité chimique de ces corps. J. M. van Bemmelen([2]) qui a aussi fait des essais d'adsorption

[1]) Gmelin-Kraut-Friedheim, *Handb. d. Anorg. Ch.*, 1911, IV, I, 336.
[2]) *Loc. cit.*, 445.

avec l'acide stannique, souligne « que dans bien des cas l'adsorption se présente comme un précurseur de la combinaison chimique » (1). E. Wedekind et H. Reinboldt (2) ont trouvé que dans les réactions de l'acide zirconique, qui évidemment montre bien des analogies avec l'acide stannique, l'adsorption de l'acide phosphorique est accompagnée par une réaction chimique.

L'altération que subit la pâte d'acide stannique en adsorbant de l'acide phosphorique se manifeste par une augmentation marquée de la solubilité dans l'acide chlorhydrique. Par un traitement ultérieur avec une solution de silicate de soude l'acide stannique chargée d'acide phosphorique redevient insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Pour résumer nos quelques essais se rapportant au procédé industriel de la charge par le phosphate bisodique, nous pouvons dire que la fixation de ce sel à l'acide stannique est une réaction d'adsorption, qu'il y a une préférence bien marquée de l'acide stannique pour certaines combinaisons chimiques, que ce sont l'acide phosphorique et les phosphates solubles, qui se fixent de préférence et que dans cette dernière réaction les sels sont additionnés tel quel, sans décomposition hydrolytique en acide et base. Ce n'est, il est vrai, qu'un nouveau point de vue conquis, d'où nous pourrons soigneusement étudier l'adsorption des phosphates.

C'est à des recherches ultérieures qu'incombera l'étude de la fixation des phosphates sur la charge d'acide stannique. Nous aurons alors à examiner aussi le traitement au silicate de soude de la soie chargée, ainsi que le rôle du sulfate d'aluminium et des nombreux autres réactifs dont se sert l'industrie de la soie.

Bâle, laboratoire de chimie inorganique de l'Institut de Chimie, mai 1915.

1) *Loc. cit.*, 427.
2) *Ber.*, 1914, **47**, 2142.