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

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

**Band:** 21 (1939)

Artikel: Un réactif colorimétrique des systèmes oxydo-réducteurs auxiliaires des

oxydations biologiques

Autor: Chodat, Fernand / Cano, Helena

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-742248

## 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:** 12.07.2025

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

pour les disciplines suivantes: anatomie pathologique des tissus durs, recherches d'histologie comparée sur l'ensemble des Vertébrés, étude des réactions des tissus dentaires vis-à-vis des divers médicaments, recherches sur la persistance de possibilités métaboliques dans la dentine, etc., etc., soit un ensemble de problèmes sur l'importance desquels il est inutile d'insister.

Bien entendu, il serait hautement désirable de disposer d'un appareillage construit non pour la métallographie, comme celui que nous utilisons, mais adapté à l'observation histologique; nous espérons trouver pour cela les appuis nécessaires. Les instruments qui ont servi pour ces recherches nous ont été confiés par le Prof. Marcel Gysin; nous le remercions ici pour son obligeance et pour l'intérêt qu'il a témoigné à nos travaux.

Quant à la bibliographie, sans entrer dans le détail de l'abondante littérature, nous renvoyons le lecteur aux traités suivants:

- 1. W. MEYER, Lehrbuch der normalen Histologie... der Zähne des Menschen. Lehmann, München, 1932.
- 2. O. Römer, Die Pathologie der Zähne. (In Handbuch der speziellen pathologischen Anatomie und Histologie.) Springer, Berlin, 1928.
- 3. C. Tomes, Dental Anatomy. Churchill, London, 1923.

Ecole de Chimie, Genève.

Fernand Chodat et Helena Cano. — Un réactif colorimétrique des systèmes oxydo-réducteurs auxiliaires des oxydations biologiques.

La présente note est consacrée à la description et à la critique d'une réaction observée au cours de manipulations bactériologiques. De plus amples recherches préciseront les réserves formulées à propos de la signification de cette réaction et lui attribueront sa véritable portée.

Nous avons remarqué que la présence de liquides organiques (sucs de tissus végétaux, humeurs animales) s'oppose à la formation du composé violet qui prend naissance lorsqu'on ajoute un sel ferrique à une solution d'acide salicylique. Inversement, on peut décolorer la solution violette du complexe

ferri-salicylique, en y ajoutant de très petites quantités de la liqueur organique.

On peut dès lors titrer la puissance décolorante du liquide organique en mesurant la quantité nécessaire pour décolorer un volume connu du réactif violet préparé à une concentration définie et propice. Le virage du réactif débute par une dilution de la teinte primitive; un rougissement discret et passager annonce la fin du titrage; la teinte finale est quasi incolore en raison de la faible quantité de sel de fer présente dans le mélange.

Préparation du réactif. — Dissoudre 2,5 gr d'acide salicylique dans 1000 cm³ d'eau distillée; cette concentration est voisine de la saturation à froid (1/450). Un titre plus précis est superflu. La solution ferrique peut être préparée à partir de sels divers: alun de fer, sulfate ferrique, perchlorure de fer; ce dernier est plus avantageux car il n'a pas la même tendance que les deux autres sels à déclancher en fin de réaction une floculation; l'ion SO4, commun à l'alun et au sulfate, a un effet floculant sur l'hydrate de fer que le chlorure peptise au contraire. Quelques essais nous ont montré que la concentration de 4 pour 1000 de perchlorure de fer est la plus convenable; si la concentration est inférieure, le réactif est trop pâle; une concentration supérieure est inutile et nuit au titrage de liqueurs diluées. Pour calculer les résultats du titrage en équivalent de fer, on titre la solution de perchlorure par les méthodes usuelles: réduction de la solution ferrique par l'hydrogène naissant et dosage du fer ferreux par une solution titrée de permanganate.

Le réactif définitif est constitué en ajoutant 5 cm³ de la solution salicylique  $(2,5\,^{0}/_{00})$  et 5 cm³ de la solution ferrique  $(4\,^{0}/_{00})$  à 200 cm³ d'eau distillée. Le mélange violet foncé est stable. Les titrages par décoloration s'effectuent aisément au colorimètre.

Le complexe violet ferri-salicylique est susceptible d'être défait pour des causes diverses. Enumérons pour commencer, afin de les éliminer, celles qui ont une signification biologique

restreinte.

Des phénomènes d'adsorption pourraient déterminer la décoloration du réactif, puisque celui-ci est ajouté à des liquides dont la plupart sont colloïdaux. Les faits suivants permettent d'écarter cette explication: diverses suspensions colloïdales neutres et dépourvues de pouvoir tampon (amidon soluble, bactéries, levures, algues) n'ont aucune action décolorante, même à de fortes concentrations. Nous verrons plus loin que des solutions vraies sont capables d'effectuer dans un temps très court une décoloration totale du réactif violet.

Une acidité très forte, comme celle produite par les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, phosphorique, défait le complexe — donc décolore. D'autre part, les substances qui élèvent le pH du système au-dessus de 7, déterminent la décoloration du réactif à cause de son instabilité en milieu alcalin.

Le pouvoir décolorant, faible et progressif, de certaines solutions colloïdales (gélatine 1%, eau peptonée, édestine in NaCl 10%, etc.) est dû à leur effet tampon qui neutralise l'acidité du réactif. Il suffit, dans ces cas, d'aciduler le mélange partiellement décoloré pour restaurer la teinte primitive; on peut également annuler pour ainsi dire le pouvoir décolorant de la liqueur organique en l'acidulant au préalable. Ces artifices mettent en évidence le rôle du pH, qu'il ne faut en aucun cas perdre de vue. Disons qu'entre les limites du pH 3 à pH 7, qui sont précisément celles du domaine où se déroulent les actions biologiques, la décoloration du réactif par une fonction réductrice dépend dans une moindre mesure du pH.

Une autre raison de décoloration peut résulter de la formation d'un complexe plus stable que celui du réactif; le fer de ce dernier serait déplacé au profit du nouveau complexe. Une intervention de ce genre doit être envisagée lorsque le milieu contient certains acides organiques qui forment, comme on le sait, avec facilité des complexes. Les observations suivantes semblent illustrer cette notion: alors que les acides (aliphatiques) monocarboxylés sont pratiquement sans effet sur le réactif (formique, acétique, butyrique), les acides polycarboxylés suivants le décolorent vivement et complètement: oxalique, succinique; dans ce groupe, l'acide fumarique (non saturé et produit d'oxydation de l'acide succinique) fait cependant exception en ne décolorant pas. Les acides oxycarboxylés (lactique, malique inactif, tartrique, citrique) décolorent le réactif aussi bien, si ce n'est mieux, que les précédents.

La décoloration du réactif peut être enfin due à la présence d'un corps réducteur qui convertit le fer ferrique en fer ferreux. Ce fait, prévu par la théorie, est mis en évidence par les essais suivants: le complexe ferri-salicylique est instantanément et totalement décoloré par les réducteurs inorganique, organiques et enzymatiques suivants: hydrosulfite de sodium, hydroquinone, pyrocatéchine, vitamine C (Rédoxon-Roche), ferment jaune. Par contre, les sucres réducteurs, dont la fonction réductrice est d'ailleurs faible en milieu acide, agissent très peu sur le réactif.

Signalons encore que les solutions des substances suivantes n'ont aucun effet décolorant: méthanol, éthanol, glycérol, phénol, paracrésol, sucres non réducteurs, formol, glycocolle, urée, glutathion. L'acide urique manifeste un faible pouvoir décolorant.

Les sucs de tissus végétaux et les humeurs animales suivants décolorent tous, la plupart avec une grande force, le réactif: jus de citron, raisin, pomme, poire, tomate; sucs de radis, navet, artichaut, pomme de terre, champignon de Paris; salive, urine, sérum.

Une comparaison du pouvoir réducteur vis-à-vis du réactif, de liquides aussi hétéroclites est illusoire tant que l'on n'aura pas établi pour chacun d'eux, la part du pH, celle des acides organiques et celle de la teneur en acide ascorbique. Des comparaisons de ce genre seront plus légitimes au sein d'une même catégorie; en voici un exemple appliqué aux urines: les chiffres suivants correspondent aux nombres de cm³ d'urine diluée au quart, ajoutés à 100 cm³ du réactif-type et nécessaires pour réduire à 30% l'absorption de lumière par la cuve du réactif (colorimètre Lange):

Tuberculose-diabète			•							3,7
Cardiopathie										4,1
Cardiopathie										5,0
Cholécystite, ancienn										5,1
Péritonite tuberculeu	ıse									6,9
Diabète mal perfora	nt,	S	yp]	hil	is	an	ci	eni	ne	8,3
Radiculite névritique	е.									11,2
Diabète insipide										$\infty$

Dans le cas des urines, on ne peut invoquer un effet du pH, car la décoloration est tout aussi bonne avec de l'urine acidifiée. Ce titrage devrait être complété par celui de la vitamine C au moyen du dichloroindophénol.

Retenons pour le moment le fait que certains sucs, pratiquement dépourvus de vitamine C et des acides organiques signalés plus haut, réduisent énergiquement le réactif violet en milieu faiblement acide (champignon de couche, pomme de terre). Le réactif violet constitue donc un système oxydant ou, suivant une autre terminologie, un accepteur d'hydrogène très sensible. Comme le bleu de méthylène, le complexe violet passe par hydrogénation à l'état incolore; mais, beaucoup plus sensible que le bleu, le réactif violet fonctionne en aérobiose et sans le concours d'une déshydrogénase. Les liqueurs organiques réductrices fonctionnent en effet aussi bien chauffées que fraîches.

Il convient maintenant de rappeler que l'oxydation biologique des métabolites est graduelle et qu'elle s'effectue par une chaîne de réactions; la première étape consiste en un transport d'hydrogène sur des accepteurs successifs; le dernier de ces transporteurs d'hydrogène livre finalement sa charge à un métal-protide qui se réduit et engendre la série des réactions qui constituent la seconde partie de cette chaîne.

Le réactif violet qui se réduit si aisément au contact des sucs de tissus, ne décèle-t-il pas la présence de ces composés organiques réduits dont il prend l'hydrogène ?

On peut encore se demander si, fonctionnant au titre d'accepteur visible, le réactif violet ne dérive pas sur lui une partie de l'hydrogène qui aurait dû se porter sur des accepteurs invisibles, les métaux-protides?

La remarque qui suit apporte une justification théorique aux suppositions précédentes: si l'on considère l'extraordinaire réductibilité du réactif violet par 1º la vitamine C et les sucs qui en contiennent; 2º l'acide succinique; 3º les sucs qui contiennent du catéchol (sucs de champignon et de pomme de terre), on ne peut s'empêcher de songer à la répartition que Thunberg a faite de ces trois substances et à la parenté chimique qu'il a découverte entre elles:

Or, ces trois transporteurs d'hydrogène ont en commun la fonction diénolique; cette dernière est éminemment autoxydable en présence d'un système rédox ferrique-ferreux.

Le réactif violet qui comporte un système de ce type doit réagir tout particulièrement, et les faits le prouvent, au contact de ces substances. On pourrait encore dire que le réactif violet constitue un modèle, incomplet en vérité, des métaux-protides à base de fer ou de cuivre.

> Laboratoire de Fermentation, Institut de Botanique générale, Université de Genève.

Marcel Gysin. — Les roches éruptives de la région de Divrik (Turquie). Note nº 3: Le massif de Penkerd et le massif de Göl Dağ.

Le massif de Penkerd se trouve sur la rive droite du Tchalty Tchay, à une vingtaine de kilomètres en amont de la petite ville de Divrik. Ce massif semble circonscrit en majeure partie par les serpentines; sur son flanc nord, la zone de contact est criblée de dykes aplitiques et lamprophyriques.

Les roches de Penkerd se caractérisent par une constitution extrêmement variable; tantôt elles sont mélanocrates, fortement micacées ou amphiboliques, tantôt elles sont leucocrates et d'apparence granitique. Les variétés leucocrates sont les plus jeunes; elles s'infiltrent en veines et en apophyses irrégulières dans les roches mélanocrates, ou forment avec celles-ci de véritables brèches éruptives dans lesquelles les fragments mélanocrates anguleux sont enrobés dans une masse leucocrate.

Nous avons étudié seize échantillons de roches, en suivant la méthode exposée dans une précédente communication <sup>1</sup>:

Ech. nº 286: a) Roche foncée, holocristalline grenue, riche en biotite, en pyroxène et en amphibole, traversée par des veines de b) roche leucocrate quartzo-feldspathique.

Ech. nº 287: a) Roche mélanocrate, finement grenue, riche en biotite et en pyroxène, renfermant des apophyses de b) roche de couleur claire, grossièrement grenue, très feldspathique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> M. Gysin, Les roches éruptives de la région de Divrik (Turquie). Note nº 1: Esquisse générale. C. R. Séances Soc. Phys. et Hist. nat. Genève, vol. 56, nº 3, 1939.