Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

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

Band: 5 (1923)

Artikel: Les formes cristallines de l'oxalate de calcium dans la plante et les causes qui déterminent ces formes

Autor: Frey, Alb.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741378

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: 04.07.2025

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

analogue: la basicité des diamines est, en thèse générale, inférieure à celle des monamines.

Amé PICTET et M. GAULIS. — *Sur la distillation de la lignine sous pression réduite.*

Lorsqu'on distille la lignine du bois de sapin sous une pression de 15 mm de mercure, on obtient un goudron qui est absolument semblable à celui que fournit la houille dans les mêmes conditions. Il est formé comme lui d'hydrocarbures saturés et non saturés de la série hydroaromatique, auxquels viennent s'ajouter, en faible proportion, des alcools de la même série et des phénols à poids moléculaires élevés.

Les auteurs ont isolé jusqu'ici les hydrocarbures des formules suivantes:

$$C_{11}H_{16}\ ,\quad C_{12}H_{16}\ ,\quad C_{13}H_{16}\ ,\quad C_{13}H_{24}\ ,$$
$$C_{13}H_{26}\ ,\quad C_{15}H_{28}\ ,\quad C_{30}H_{60}\ .$$

La plupart de ces corps sont identiques à ceux qui se trouvent dans le goudron du vide provenant de la houille; les autres leur sont très voisins.

Il résulte de ces observations: 1° que la lignine, par sa nature chimique, n'appartient ni à la série grasse, ni à la série aromatique, mais qu'elle constitue un composé (ou un mélange de composés) de la série hydroaromatique. — 2° que l'origine, sinon de la houille tout entière, du moins de la partie qui chez elle fournit le goudron, doit être cherchée dans la lignine des végétaux de l'époque carbonifère, et non dans leur cellulose.

Alb. FREY. — *Les formes cristallines de l'oxalate de calcium dans la plante et les causes qui déterminent ces formes.*

L'oxalate de chaux cristallise dans deux systèmes selon la teneur en eau de cristallisation:

1° Oxalate de calcium-monohydraté $[C_2O_4]Ca.H_2O$ monoclinique ($a:b:c=0{,}8696:1:1{,}3695$, $\beta=107°18'$), formant des cristaux isométriques ou allongés, très souvent maclés suivant $(\bar{1}01)$[1].

[1] WERRHY, R. *Calcium oxalate monohydrate* (Journ. of the Washington Ac. of Sc. (1922) 12, N° 8.

2° Oxalate de calcium-trihydraté $[C_2O_4]Ca.3H_2O$.
quadratique ($a:c = 1:1,6416$), formant des bipyramides qui ressemblent à des octaèdres ou bien des prismes avec la bipyramide.

La botanique distingue dans les tissus des plantes [1]:

a. *Cristaux isolés* monocliniques, qui ressemblent souvent à des rhomboèdres.
b. *Styloïdes* ou cristaux prismatiques du système monoclinique.
c. *Cristaux octaédriques* du système quadratique.
d. *Oursins* composés de cristaux quadratiques ou monocliniques.
e. *Raphides*, seulement dans des cellules à mucilage.
f. *Poudre cristalline* ou « sable tétraédrique ».

HABERLANDT [2] met les catégories *a-c* ensemble en les nommant « solitaires ».

Selon la chimie physique, la formation de différents hydrates du même sel serait due aux conditions spéciales dans lesquelles ce sel cristallise; en conséquence, les deux oxalates de chaux doivent être considérés comme deux substances d'origine différente et, pour la physiologie, il serait très précieux de connaître les circonstances dans lesquelles se forment le monohydrate ou le trihydrate. Je proposerais donc pour une étude physiologique la classification suivante:

I Monohydrate (monoclinique)	*a.* cristaux isolés	isométriques (« solitaires »).
		prismatiques (« styloïdes »).
	b. agrégats radiés (macles répétées ?) (« oursins »).	
	c. agrégats filiformes (« raphides »).	
	d. amas finement grenus (« sable tédraédrique »).	
II. Trihydrate (quadratique)	*a.* cristaux isolés bipyramidaux (« solitaires »).	
	b. agrégats radiés (macles répétées ?) (« oursins »).	

[1] CHODAT, R. *Principes de botanique*, Genève (1921), p. 179.
[2] HABERLANDT, G. *Physiol. Anatomie*, Leipzig (1904), p. 123.

On ne rencontre jamais les cristaux des deux systèmes ensemble dans le même tissu, ce qui justifie cette classification chimique et cristallographique.

Le traité de microchimie de HAUSHOFER [1] nous enseigne que les précipités d'oxalate de chaux sont monocliniques à chaud, ou bien à froid en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide oxalique en excès, quadratiques seulement à froid et si l'on a affaire à des milieux neutres ou alcalins. VESQUE [2] et KNY [3] ont expérimenté en se servant de milieux biologiques et de dialyseurs. Tous deux arrivent à la même conclusion: les précipités présentent souvent, malgré l'acidité ou l'alcalinité du milieu, les deux formes d'oxalate. KNY doute que l'acidité ait une influence et pense que peut-être la concentration relative des deux corps qui agissent l'un sur l'autre par double décomposition a une certaine importance; tout en avouant qu'il n'a pas réussi à prouver cette hypothèse. *Le problème de la formation des deux oxalates reste donc entier.*

L'observation qu'à chaud le monohydrate se forme exclusivement, correspond à la règle selon laquelle les sels plus hydratés sont en général moins stables aux températures élevées, leur tension de vapeur étant plus grande que celle des sels moins hydratés. De même, dans des milieux presque anhydres (glycérine) il y a seulement formation du monohydrate et les cristaux restent extrêmement petits. A 15° C et en milieu aqueux, semblable à celui du tissu de la plante, HAUSHOFER dit que le monohydrate cristallise dans les solutions acides, tandis que le trihydrate apparaît dans les solutions neutres et alcalines. Cependant on réussit à cristalliser le trihydrate dans l'acide chlorhydrique concentré [4]. *L'acidité ne joue donc pas de rôle essentiel.*

Dès lors, j'ai choisi un milieu neutre en me servant des sels

$$[C_2O_4](NH_4)_2 \ , \quad [C_2O_4]K_2 \qquad \text{et} \qquad [Cl]_2Ca \ , \quad [NO_3]_2Ca \ .$$

Il y avait cependant encore une difficulté à surmonter: les deux oxalates, sans doute d'origine différente, mais se trouvant

[1] HAUSHOFER, K. *Mikroskop. Reaktionen*, Braunschw. (1885), p. 35.

[2] VESQUE, J. *Production artificielle de crist. d'ox. de chaux.* Compte-rendu (1874), 8, 149.

[3] KNY, L. *Ueber Kristallbildung beim Kalkoxalat.* Ber. d. deut. bot. Ges. (1887), 6, 387.

[4] SCHMIDT, C. Ann. der Chemie und Physik (1847) *61*, 311.

toujours ensemble dans le dépôt, devaient être fixés à l'endroit même de leur formation. Suivant le conseil de M. Chodat, j'ai mis les solutions équivalentes des deux sels qui devaient fournir les cristaux d'oxalate dans des milieux d'une consistance assez grande pour empêcher le précipité de tomber. Parmi tous les milieux essayés, la gélose s'est montrée la plus propice.

Dans des tubes de 30 cm³, j'ai versé 10 cm³ de gélose contenant une solution $^1/_{10}\,n$ ou $^1/_{100}\,n$ d'un oxalate, soluble et neutre; sur cette gélose solidifiée, j'ai versé 10 cm³ d'une gélose encore liquide contenant une solution équivalente d'un sel de calcium.

Au bout de deux jours, on constatait que l'ion Ca^{++} avait diffusé dans le milieu contenant l'ion $[C_2O_4]^{--}$ en cristallisant, tandis que l'oxalate n'avait point pénétré dans la gélose du calcium, celle-ci restant claire. *La vitesse de diffusion de l'ion calcium est donc plus grande que celle de l'ion oxalate,* fait d'ailleurs déjà constaté par Kny ; seulement il attribuait ces vitesses de diffusion aux corps non dissociés $CaCl_2$ et $H_2C_2O_4$.

Pour obtenir la diffusion des deux côtés, j'ai placé une solution $^1/_{100}\,n$ d'un sel de calcium sur une solution $^1/_{10}\,n$ d'un oxalate, afin que les ions d'oxalate, cheminant plus lentement, ne soient pas tous précipités avant d'entrer dans le domaine du calcium. Ainsi j'ai obtenu, en même temps, des précipités dans le milieu de l'ion Ca^{++} et dans le milieu de l'ion $[C_2O_4]^{--}$; on constate alors ceci: du côté de l'oxalate il y a exclusivement formation du monohydrate; du côté du calcium il y a exclusivement formation du trihydrate.

Donc, le monohydrate cristallise là où il y a excès d'oxalate, tandis que le trihydrate se forme où il y a excès de calcium, ce qu'on pourrait symboliser par les formules de coordination [1]:

$[C_2O_4(H_2O)]Ca$ monohydrate

$[C_2O_4](H_2O)_3Ca$ trihydrate.

[1] Cf. Niggli, P. *Lehrb d. Mineralogie*, Berlin (1920). Molekularkonstitution, p. 403.

Le problème de la formation des deux oxalates résolu pour un milieu neutre, il s'agira d'étudier ce phénomène en fonction de *p*H.

Nos résultats permettront de distinguer entre les hypothèses nombreuses sur la physiologie de l'oxalate de chaux:

1° la plante éliminerait l'acide oxalique soit pour se débarrasser d'un déchet nuisible de la respiration incomplète ou de l'assimilation de l'azote, soit pour régler la pression osmotique [1];

2° la chaux étant nocive, devrait être éliminée et la plante ne produirait de l'acide oxalique que pour ce seul but [2].

Les deux opinions se justifieraient, si l'on n'accorde à aucune d'elles une valeur exclusive, mais en attribuant à la première la formation de monohydrate et à la deuxième celle du trihydrate, car dans les tissus, où il y a une vie intense et des déchets abondants à éliminer, on trouve les cristaux monocliniques, tandis que les quadratiques se rencontrent souvent dans l'épiderme et les couches superficielles, là où il y a excès de calcium à cause de la transpiration.

Ce travail a été fait à l'Institut de botanique de l'Université de Genève, sous la direction de M. Chodat.

Séance du 15 février 1923.

Max Reinhard. — *A propos de la détermination des plagioclases par la méthode de Fédorof.*

Les méthodes employées couramment pour déterminer un plagioclase dans une coupe mince se basent sur la recherche de données numériques — angles d'extinction, angles entre les axes optiques, indices de réfraction — interpolées sur des courbes planes. Ces différentes courbes ont été établies en supposant que les plagioclases représentent un mélange isomorphe de deux termes: albite **Ab** et anorthite **An**.

Par ces méthodes, on arrive à déterminer un plagioclase d'une

[1] v. Rysselberghe, Fr. Recueil de l'inst. bot. Léo Errera Brux (1920), *4*, 421.

[2] Stahl, E. *Physiologie et Biologie d. Exkrete*, Flora (1920), *113*, 1.