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

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

**Band:** 20 (1938)

**Artikel:** Sur le dosage différentiel des acides réducteurs du soufre

Autor: Cherbuliez, Emile / Herzenstein, Anna

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-742948

## 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:** 26.11.2025

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

concernant le thyréotrope de Cheval et d'Homme <sup>1</sup>, les petites quantités d'hypophyses dont nous disposions ne nous ayant pas permis de faire une expérience témoin. Nous ne savons donc pas si l'absence de réaction thyroïdienne tient à une protection du fait de l'accoutumance ou à une insuffisance d'hormone thyréotrope dans les extraits utilisés.

Les expériences qui précèdent montrent que les réactions sériques anti-hormonales présentent un caractère net de spécificité. Reste la question de savoir si l'immunisation a un caractère banal ou si elle s'exerce à l'égard des hormones ellesmêmes. Voici le résultat d'une expérience. Une femelle de Cobaye a été traitée pendant 50 jours par des injections d'un extrait de poudre acétonique de muscles de Bœuf. Cet extrait donnait la réaction du biuret et précipitait nettement par addition de deux volumes d'une solution saturée de sulfate d'ammonium. L'animal reçut ensuite, en 4 jours, l'extrait crinogène et thyréotrope de 6 gr d'hypophyse de Bœuf. Bien que le sérum de cette femelle ait donné avec l'extrait de muscles une réaction précipitante nette, les ovaires n'en présentèrent pas moins une transformation crinogène caractéristique et les thyroïdes une intense stimulation.

Cette expérience montre que l'immunisation vis-à-vis d'albumines banales du muscle (et aussi du sang) de Bœuf ne protège pas contre les hormones préhypophysaires du même animal. Il est donc plus probable que la réaction sérique est déclenchée par les hormones elles-mêmes, qui sont d'ailleurs de nature protéique.

(Station de Zoologie expérimentale.

Université de Genève.)

Emile Cherbuliez et Anna Herzenstein. — Sur le dosage différentiel des acides réducteurs du soufre.

Dans les eaux sulfureuses naturelles, on rencontre les acides réducteurs suivants (libres ou sous forme de sels), dérivant du soufre: SH<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, réducteur inconnu <sup>2</sup> (S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>?). Dans les

<sup>2</sup> Helv. Chim. Acta, vol. 17, p. 1587 (1934).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nous adressons nos remerciements à M. le professeur Askanazy qui a bien voulu mettre à notre disposition des hypophyses humaines.

eaux exemptes d'hydrogène sulfuré, on pourrait rencontrer également l'acide sulfureux ou ses sels.

Dans les eaux sulfureuses, le dosage différentiel de ces divers constituants soufrés, présents même à de très faibles concentrations, peut s'effectuer comme suit, par une série d'opérations effectuées rapidement et à l'aide d'un matériel expérimental facilement transportable partout:

- a) pouvoir réducteur total par iodométrie;
- b) SH<sub>2</sub> ou sulfures par précipitation au carbonate ou acétate de cadmium, et titrage des sulfures précipités à l'iode <sup>1</sup>;
- c) S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ou ses sels, par titrage à l'iode, après élimination de l'hydrogène sulfuré et du réducteur inconnu au moyen de l'iodate de potassium, en milieu neutre.

Les deux premières opérations ont déjà été décrites et sont basées sur des réactions connues depuis longtemps. La troisième nous semble être nouvelle. Elle est basée sur le fait que des substances à potentiel réducteur aussi élevé que l'hydrogène sulfuré ou le réducteur inconnu (et aussi l'hydrosulfite naturellement) réduisent en milieu neutre l'iodate en iodure, sans aucune mise en liberté d'iode élémentaire. Cette réaction est achevée, même en solution très diluée, en quelques minutes. Dans ce même milieu neutre, par contre, ni les thiosulfates, ni encore les sulfites, ne sont attaqués d'une manière perceptible pendant le laps de temps que comporte toute la succession des opérations. Les thiosulfates (et les sulfites) peuvent alors être titrés, toujours en milieu neutre, par l'iode, sans que l'iodate qui est en excès intervienne le moins du monde. Le titrage des thiosulfates ne comporte pas de formation d'acide:

$$2S_2O_3Na_2 + 2I = S_4O_6Na_2 + 2INa$$
.

S'il s'agit de sulfites, par contre, la solution tendrait à devenir acide (ce qui n'est pas admissible, à cause de l'interaction des ions  $IO_3'$  et I', qui ne sont compatibles qu'en milieu neutre ou alcalin):

$$SO_3Na_2 + 2I + H_2O = SO_4Na_2 + 2IH$$
.

<sup>1</sup> Helv. Chim. Acta, vol. 17, p. 1582 (1934).

Il suffit de tamponner la solution à examiner à environ 7 à l'aide de phosphates pour pouvoir exécuter, selon le schéma indiqué, avec beaucoup de précision le dosage de l'ion  $S_2O_3''$  (éventuellement avec l'ion  $SO_3''$ , dont le titrage différentiel à côté de l'ion  $S_2O_3''$  peut se faire à l'aide de méthodes connues). On peut même réaliser dans cette même opération le dosage global de l'hydrogène sulfuré et du réducteur inconnu: si on opère avec une quantité connue d'iodate, il suffit, après titrage à l'iode des thiosulfates (et sulfites) d'aciduler la solution: l'iode mis en liberté alors indique l'excès d'iode qui n'a pas été consommé au cours de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré et du réducteur inconnu.

Laboratoire de la Direction des Bains de Piestany (Tchécoslovaquie).

Fernand Chodat et P. Brunschwig. — L'oxygène fixé au cours de la mélanogénèse. I. Système: tyrosinase, paracrésol, glycocolle.

Le mécanisme biochimique de la mélanogénèse a été principalement étudié in vitro au moyen du système tyrosinasetyrosine. Les résultats généraux de ces études peuvent être résumés de la manière suivante: le ferment tyrosinase produit, en agissant sur la tyrosine en présence d'oxygène, une substance rouge, premier terme visible de cette réaction. La constitution attribuée à ce corps (Raper) serait celle d'une 5-6-quinone de l'acide di-hydro-indol-carboxylique. A cette première étape enzymatique de la mélanogénèse, succède une seconde phase, strictement chimique, au cours de laquelle, la substance rouge « s'autoréduit » et perd du CO2; de nouvelles substances incolores, très oxydables, se constituent; ce sont, suivant les conditions de la réduction, les 5-6-dihydroxyindol et l'acide 5-6dihydroxyindolcarboxylique, que les chimistes considèrent comme les précurseurs immédiats des mélanines, résultant de leur oxydation. Quelle que soit, en définitive, la structure exacte du corps rouge, il appert qu'il s'agit d'une substance contenant de l'azote et qui s'est enrichie en oxygène aux dépens de l'atmosphère.