Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 1

Artikel: Utilisation des mouillants cationiques en micropaléontologie
Autor: Verniory, René
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738695

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: 13.07.2025

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

lature striée ou sur son système nerveux moteur (curarisants, hypotonifiants). Ce test a l'avantage de se faire sur l'animal entier, il est ainsi plus proche de l'observation clinique.

Université de Genève.
Institut de Thérapeutique expérimentale.

BIBLIOGRAPHIE

1. FLEURY, C., « Nouvelle technique pour mesurer l'effort musculaire de la Souris, dite test de l'agrippement ». *Arch. Sci., Genève, 10*, 107-112, 1957.
2. FLEURY, C. et E. FROMMEL, « Effet du méprobamate sur le tonus musculaire, mesuré par le test de l'agrippement de la Souris ». *Arch. Sci., Genève, 10*, 112-114, 1957.

Séance du 7 mars 1957

René Verniory. — *Utilisation des mouillants cationiques en micropaléontologie.*

Généralités.

Dernièrement, j'ai signalé [1] l'action intéressante des mouillants sur les roches poreuses (marnes et marno-calcaires).

Il est actuellement possible d'apporter des précisions sur les substances les plus actives ainsi que sur les valeurs relatives de quelques autres (importantes seulement du point de vue théorique).

Avant de passer aux données numériques et techniques, il est indispensable de préciser un certain nombre de notions nécessaires à la lecture du tableau.

a) Les mouillants expérimentés sont classés en quatre groupes [2, 3]:

1° Mouillants anioniques;
2° » cationiques;
3° » non ioniques;
4° Savons ampholytes.

b) Dans l'étude de l'action des mouillants, on peut considérer:

1° L'action totale possible, soit le pourcentage de gangue éliminée;

2° La durée nécessaire à cette action;

3° L'efficacité relative en un temps donné (1 h);

4° L'effet de la concentration.

c) L'action des corps les plus actifs est prise pour base (100%) (cette action est étudiée plus loin de façon détaillée).

d) Tous les essais ont été faits sur des marno-calcaires du Séquanien inférieur des Préalpes externes (château de Faucigny, Haute-Savoie).

D'autres terrains ont été étudiés [1] et ont montré que les actions relatives demeurent sensiblement constantes.

Remarques générales concernant l'emploi des « mouillants » cationiques.

Le tableau montre que la rapidité et le degré d'action totale sont fonctions de la concentration.

Cette dernière doit être très élevée: $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{20}$ (alors que les mouillants déploient habituellement leur effet à des concentrations variant de $\frac{1}{10^3}$ à $\frac{1}{10^5}$).

[C'est peut-être à une concentration insuffisante $\left(\frac{1}{500}\right)$, due au manque de solubilité, qu'il faut attribuer l'action très faible (5%) de l'Aérosol OT. En effet, le Bradosol, qui est le plus actif des corps étudiés n'a, lui aussi, à la concentration de $\frac{1}{200}$ qu'une efficacité de 5% en 20 h.]

Dans certains cas (Désogène, par exemple), il est possible, par une prolongation de la durée, de compenser au moins partiellement le moindre effet résultant d'une dilution plus étendue.

Dans d'autres cas (Sapamine, Bradosol), cette compensation est infime ou tout au moins inutilisable pratiquement.

Une donnée importante concernant les substances actives, est le diamètre des particules désagrégées.

TABLEAU COMPARATIF DE L'ACTION DE QUELQUES MOUILLANTS

Produits étudiés	Concentration de la solution	Action totale		Action relative	
		%	Durée	%	Durée
1° Mouillants anioniques.					
Gardinol *Laurylsulfonate de Na.*	Sat.	10	24 h	0	1 h
Duponol C *Laurylsulfate de Na.*	Sat.	10	24 h	0	1 h
Teepol X *Oléines sulfonées.*	20%	0-1	14 h	0	1 h
Sulforicinate de Na	20%	**80**	14 h	6	1 h
Aérosol OT *Dioctyl-sulfosuccinate de Na.*	2 ‰ (sat.)	5	20 h	0	1 h
Invadine BL	10%	1-2	20 h	0-1	1 h
Invadine AR	2%	0	24 h	0	1 h
2° Mouillants cationiques. (Dérivés des bases quaternaires d'ammonium.)					
Fortasept (Wander) *p-lauroyl-phényl-oxyéthyl-benzyl-diméthylammonium (chlorure).*	10%	1	14 h	0	1 h
Cétyltriméthylammonium	10%	30-40	24 h	15-20	1 h
Désogène liquide (Geigy) *Méthyl-phényl-dodécyl-triméthylammonium (méthosulfate)*	10% 1% 1%	**98-100** 50 90	**1 h** 4 h 50 h	**98-100** 10	1 h 1 h
Désogène solide (Geigy) *(dodécanoyl- N'-méthyl-aminoéthyl) (phényl-carbamyl-méthyl) diméthylammonium (chlorure).*	10%	**95**	**18 h**	**85-90**	1 h
Bradosol (Ciba) *β-phénoxyéthyl-diméthyl-dodécylammonium (bromure).*	10% 0,5%	**98-100** 2-5	**¼ h** 24 h	**98-100** 0	**¼ h** 1 h
Sapamine (Ciba) *Sulfométhylate de p- stéaryl-amino-phényl-triméthylammonium.*	15% 1%	**98** 35	36 h 24 h	35 5-8	1 h 1 h
Anabax *Chlorure d'alcyl-diméthyl-benzylammonium + mouillant non ionique.*	10-15%	1-2	24 h	0	1 h
3° Mouillants non ioniques.					
Tween 20	20%	10	24 h	0	1 h
Tween 80	20%	0	18 h	0	1 h
4° Savons ampholytes.					
Natrium dodécyl-diaminoéthyl-glycinat	5%	7-10	24 h	0	1 h
5° Substances non « mouillantes ».					
Acétate d'ammonium	10%	0	24 h	0	1 h
Chlorure d'ammonium	Sat.	0-1	14 h	0	1 h
Sulfate d'ammonium	Sat.	0	24 h	0	1 h
Sulfocyanure d'ammonium	Sat.	0	10 h	0	1 h
Benzoate d'ammonium	Sat.	3	15 h	0-1	1 h
Sulfate acide de potassium	Sat.	**60 ***	2 h	40	1 h
Sulfite acide de sodium	Sat.	30 *	36 h	3-4	1 h

* Action chimique.

Lors d'une action faible de certains mouillants, on voit se détacher quelques gros fragments (d'autres de même taille restant adhérants au fossile).

Au contraire, d'autres corps désagrègent la gangue en particules extraordinairement fines (celles qui pourraient subsister à la surface du microfossile étant de mêmes dimensions). Le nettoyage est alors complet.

En fait, on pourrait comparer l'effet à celui de papiers d'émeri de grains différents, qui permettent des travaux de finesse et de perfection variables.

On a ainsi la possibilité de « dégrossir » le microfossile par un mouillant d'action simple et rapide et de finir le nettoyage au moyen d'un autre mouillant.

Action spécifique de quelques mouillants et technique de leur emploi.

A. *Désogène*[1] *liquide* (Geigy, Bâle).

Formule: Méthosulfate de méthyl-phényl-docécyl-triméthyl-ammonium.

En complément des renseignements déjà publiés [1] et qui se rapportent au Désogène liquide, il y a lieu de considérer plusieurs cas.

1° Les microfossiles partiellement dégagés par $H_2 O_2$ (à 100 vol.) sont immergés dans le Désogène à 10% (solution d'origine):

a) Ils ressortent entièrement nettoyés;
b) Ils gardent des fragments moins poreux qui résistent à un premier traitement;
c) De très petites particules subsistent qui sont, toutefois, gênantes pour l'observation de fins détails.

Les traitements spécifiques sont:

a) Aucun;

[1] Il existe deux produits de formules chimiques différentes: le Désogène liquide et le Désogène solide.

b) On a avantage à laver à l'eau, puis à sécher au trichloréthylène et à renouveler la suite des opérations. Dans un temps donné, l'action totale sera plus marquée qu'avec une seule, longue, immersion.

On peut aussi, après une heure ou deux, laisser évaporer la solution. Les concentrations de plus en plus grandes augmentent l'efficacité du traitement.

c) Dans ce cas, le procédé *b)* demeure sans effet (on est à la limite des possibilités du produit).

On utilise alors le Bradosol (voir plus loin) dont l'action rapide complète celle du Désogène.

2° Quelques fragments de roche nettoyés à $H_2 O_2$ sont immergés dans le Désogène. L'action est naturellement plus lente qu'en 1° car le volume de gangue est plus important et la surface d'attaque beaucoup plus réduite; cependant, elle se poursuit sans intervention (lavage, etc.) de l'opérateur pendant plusieurs heures (avantage sur le Bradosol).

Dans certains cas, le procédé 1° *b)* peut être utilement appliqué.

B. *Désogène solide* (Geigy).

(Vendu en sachets à l'état cristallisé.)

Formule: Chlorure de (dodécanoyl-N'-méthyl-aminoéthyl) (phényl-carbamyl-méthyl) diméthylammonium.

L'action est sensiblement égale au Désogène liquide mais exige un temps notablement plus long.

Les mêmes procédés sont applicables.

Signalons qu'il n'est guère possible de dépasser la concentration de 10%, sinon la viscosité augmente énormément.

C. *Bradosol* (Ciba).

Formule: Bromure de β-phénoxyéthyl-diméthyl-dodécyl-ammonium.

Concentration d'origine: 10%.

Action. — Elle se manifeste déjà au bout de *quelques secondes* et se poursuit pendant une dizaine de minutes. Mais

la finesse des particules est telle (1 — 3 μ) qu'il en résulte un empâtement bloquant toute action ultérieure. Un lavage ou une intervention avec un pinceau extra-fin devient nécessaire. On doit excepter de cet inconvénient le cas A. 1° *c)* où la faible quantité de matière ne pose plus de problème d'élimination. Cependant, dans certains cas, l'action du pinceau reste nécessaire.

Le séchage est plus compliqué qu'avec le Désogène: après rinçage à l'eau, on doit d'abord traiter à l'acétone, puis, si nécessaire, terminer par le trichloréthylène.

D. *Sapamine* (Ciba).

Formule: Sulfométhylate de p-stéaryl-aminophényl-triméthylammonium.

Action semblable en tous points à celle du Bradosol mais d'une durée considérablement plus longue (36 h).

E. *Anabax.*

Formule: Chlorure d'alcyl-diméthyl-benzyl-ammonium + mouillant non ionique.

Concentration: 10-15%.

Action sensiblement nulle. Cependant, lors de la reprise par un des mouillants précédents, le microfossile se détache d'un bloc de sa gangue.

F. *Sulforicinate de soude* (mouillant anionique).

Formule générale:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CH - O - SO_3 - Na$$

Concentration: 20%.

L'action totale est intéressante (80%), malheureusement trop lente.

Un autre inconvénient (d'ailleurs grave), c'est l'opalescence de la « solution » ou mieux de l'émulsion, qui gêne fortement ou même interdit toute observation en cours de désagrégation.

G. *Mélanges.*

De nombreux essais de mélanges compatibles de mouillants ont été étudiés.

Dans *tous* les cas, l'effet total a été plus faible (ou au plus égal) que celui des composants.

H. *Essais particuliers: Produits non mouillants.*

Sulfate acide de potassium.

Formule: $KH\,SO_4$.

Concentration: Solution saturée.

Action totale: 60%; en 1 h: 40%.

Il s'agit ici d'une action purement chimique avec dégagement de CO_2.

Cependant une constatation doit être signalée: l'attaque est localisée uniquement sur la gangue à l'exclusion de la calcite du micro-organisme. Les phénomènes visibles sont assez semblables à ceux produits par les mouillants (dégagement gazeux excepté): le marno-calcaire blanchit, gonfle et se délite. Mais, défaut grave, les résidus ont perdu la possibilité d'être éliminés par d'autres moyens.

Relations entre l'abaissement de la tension superficielle et le pouvoir mouillant, d'une part, et l'action désagrégeante, d'autre part.

Malgré la diversité des expressions numériques [2, 4, 5] du pouvoir mouillant et les données fragmentaires concernant la tension superficielle, il est possible de conclure qu'il n'existe *aucun rapport* entre ces diverses valeurs et l'action désagrégeante.

Processus d'action des mouillants.

Devant la diversité des constitutions chimiques, la variabilité des phénomènes observés et aussi le petit nombre de mouillants donnant satisfaction, il est pour l'instant impossible de formuler une hypothèse ou une théorie de l'action des mouillants cationiques sur les roches poreuses.

En effet, que l'on envisage la forme de la molécule, la liste des radicaux chimiques de l'ammonium quaternaire ou la charge de l'ion actif, chaque fois on se trouve en présence d'exceptions embarrassantes.

L'expérimentation de nouvelles substances, en augmentant le nombre de produits actifs, permettra à peu près certainement d'établir une théorie vraisemblable de cette action si spéciale des mouillants.

Conclusions.

1° Il ressort du tableau présenté, que seul le groupe des mouillants cationiques renferme des substances intéressantes pour la micropaléontologie;

2° Du point de vue strictement pratique, nous possédons deux produits (le Désogène Geigy et le Bradosol Ciba) doués d'une efficacité sensiblement égale, mais présentant des avantages et des inconvénients respectifs.

Désogène	*Bradosol*
Action de longue durée (plusieurs heures) sans interventions (lavages, etc.).	Action très rapide, mais de courte durée (10 minutes) nécessitant des nettoyages successifs (lavages et pinceau).
Léger reliquat de gangue dans les cavités étroites.	Elimination des fragments de gangue même dans les cavités.

Les deux produits ne se concurrencent pas, mais se complètent utilement.

Il me reste l'agréable devoir de remercier MM. les Professeurs A. Mirimanoff et E. Cherbuliez, ainsi que M. le Dr L. Deshusses, directeur du Laboratoire de chimie agricole, Genève, qui m'ont accueilli avec une grande amabilité et qui m'ont procuré différents produits souvent difficiles à obtenir dans le commerce.

Mes remerciements vont aussi aux firmes GEIGY et CIBA qui m'ont fait parvenir un échantillonnage fort utile.

Que chacun veuille trouver ici l'expression de ma gratitude.

Université de Genève.
Institut de Géologie.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE
(ordre de citation dans le texte)

1. René VERNIORY, « Extraction des microfossiles: une nouvelle méthode rapide ». *Arch. des Sciences, Genève*, 1956, vol. 9, fasc. 4, p. 487.
2. Robert BERTHET, *Etude du pouvoir antiseptique des savons et des mouillants* (Institut de pharmacognosie, Université de Genève. Thèse 1132, Nyon, 1949).
3. M. T. LHOEST (M^lle^) et A. MIRIMANOFF, « Tensioactifs et antiseptiques. Quelques observations sur un savon ampholyte, la dodécyldi(aminoéthyl)glycine ». *Journal suisse de Pharmacie*, 92, pp. 713-719, 1954.
4. A. MIRIMANOFF, « Influence des substances tensioactives sur la cellule végétale. Applications pharmaceutiques ». *Bull. de la Féd. intern. pharmaceutique*, 1949 (23^e^ ann., n° 3. Winschoten, Hollande.
5. Wladimir ENGLER, *Influence des substances tensioactives sur la cellule végétale. Applications pharmaceutiques* (Labor. de pharmacognosie, Prof. A. Mirimanoff. Thèse n° 1149, Genève, 1950).

Ad. Jayet. — *Sur la découverte d'un gisement à* Dryas octopetala *à Veigy (Haute-Savoie, France).* Note préliminaire.

Les travaux de correction de l'Hermance poursuivis en 1956 à la frontière franco-suisse, ont mis à jour une petite série de terrains quaternaires, glaciaire würmien, du retrait glaciaire, formation terreuse d'âge holocène. Une coupe relevée en novembre et décembre en amont de Veigy, dans le lit de l'Hermance, a donné au point 509,4/124,6 alt. 432 m d'après la *Carte nationale suisse*, feuille de Coppet, les indications suivantes relevées de bas en haut:

1. Blocaille d'origine morainique à éléments alpins comprenant une forte proportion d'éléments penniques; elle forme d'une façon discontinue le lit de la rivière.
2. Limon gris sableux, caillouteux par places, épais de quelques centimètres. Ce niveau est étroitement lié au n° 2. Mollusques aquatiques et terrestres, *Pisidium lapponicum* Cless., *Columella columella* v. Mart., *Vertigo parcedentata* (Al. Br.), etc. Débris végétaux.