

Der intellektuellen Ehrlichkeit von Dr. B. J. RANSIL in seinem 1960 veröffentlichten Artikel über zweiatomige Molekeln verdanke ich das Thema dieser Arbeit. Dr. RANSIL hat mir zudem alle für BeO notwendigen Integrale in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Aufrichtigen Dank an Commissaire Général FRANÇOIS MASSE für seine grosszügige Unterstützung.

#### SUMMARY

The self consistent wavefunctions of the BeO molecule could not possibly be computed with the usual SCF ROOTHAAN's procedure, because the SCF calculations failed to converge in this case. This is why we tried to treat this molecule with the SCF methode of J. L. MASSE, which exhibits a quadratic convergence. The calculation were performed on BULL-Gamma 60 computer and show a very good convergence.

In this work we restrained the basis SLATER-type orbitals to the simple «minimal set» with usual exponents.

The total energy is found to be  $-89.075$  a. u., the first singlet-singlet and singlet-triplet excitation energies respectively  $0.090$  a. u. and  $0.025$  a. u. So the ground state is found a singlet one, as was expected from the spectroscopic measurements. The computed correlation energy is  $-0.880$  a. u. =  $-23.94$  eV and the dipole moment (O-Be<sup>+</sup>)  $1.48$  a. u. =  $3.76$  D.

Laboratoire de Physique M.G.P. de la Faculté des sciences de Lyon  
43, Bd. de l'Hippodrome, Villeurbanne (Rhône, France)

## 325. Contribution à l'analyse des chromates du ciment

par R. Brun

(3 X 63)

*Introduction.* L'analyse des chromates du ciment a commencé à prendre une certaine importance au moment où PIRILÄ & KILPIÖ<sup>1)</sup>, de même que JAEGER & PELLONI<sup>2)</sup> ont observé que le majorité des maçons qui souffraient d'un eczéma au ciment présentaient une hypersensibilité de contact (eczémateuse) au chrome hexavalent.

L'hypersensibilité de contact est démontrée lorsque l'application sur la peau de la substance incriminée, diluée convenablement, est suivie de l'apparition, après 24 h ou 48 h d'un eczéma localisé à l'endroit de contact.

On a alors recherché et effectivement trouvé des chromates dans certains ciments, mais les quantités mises en évidence sont très faibles et souvent en-dessous du seuil de sensibilité de ces malades. Ainsi, il arrive fréquemment que le test d'hypersensibilité avec la solution de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> soit positif, tandis que le test d'hypersensibilité au ciment est négatif. Enfin, chez certains malades chez qui le test au ciment (mélange de ciment et d'eau) est positif, on remarque assez souvent qu'exécuté uniquement avec le filtrat aqueux de ce mélange (filtrat contenant en principe les chromates), le test est négatif. Ces constatations font que de nombreux auteurs, tout en reconnaissant le parallélisme entre hypersensibilité au chrome hexavalent et eczéma au ciment, se demandent si les chromates sont réellement à l'origine de la maladie. Cette dernière présente sur

<sup>1)</sup> V. PIRILÄ & O. KILPIÖ, Acta dermat.-vener. 29, 550 (1949).

<sup>2)</sup> H. JAEGER & E. PELLONI, Dermatologica 100, 207 (1950).

le plan économique et social une importance non négligeable, comme l'a souligné JADASSOHN<sup>3</sup>). Certains auteurs, ainsi que diverses instances, se demandent même s'il ne faudrait pas éliminer les chromates des ciments, mais alors on devrait auparavant prouver que l'agent nocif du ciment est bien le chrome hexavalent.

Au cours d'analyses de divers ciments par le procédé classique, certains phénomènes curieux a priori, nous sont apparus. Nous avons pensé utile de rechercher les causes de ces phénomènes. Ceci nous a d'une part amené à mettre au point un nouveau procédé d'analyse, et d'autre part permis d'élucider certains points encore obscurs du problème de l'eczéma au ciment (voir BRUN<sup>4</sup>).

*L'analyse classique du Cr<sup>VI</sup> soluble du ciment.* Quoique variant dans les détails, les méthodes décrites par exemple par FLATT & CUSANI<sup>5</sup>), SPIER & NATZEL<sup>6</sup>) et KEENAN & PERONE<sup>7</sup>) sont basées sur le même principe: extraction du ciment à l'eau, acidification des filtrats, dosage du Cr<sup>VI</sup> par colorimétrie après réaction avec le diphénylcarbazide. L'extraction par des acides doit être écartée, car le ciment peut contenir des sulfures qui dans ce cas provoqueraient la réduction du Cr<sup>VI</sup>. D'après ces auteurs, la colorimétrie par le diphénylcarbazide est la méthode de choix grâce à sa spécificité et à sa sensibilité.

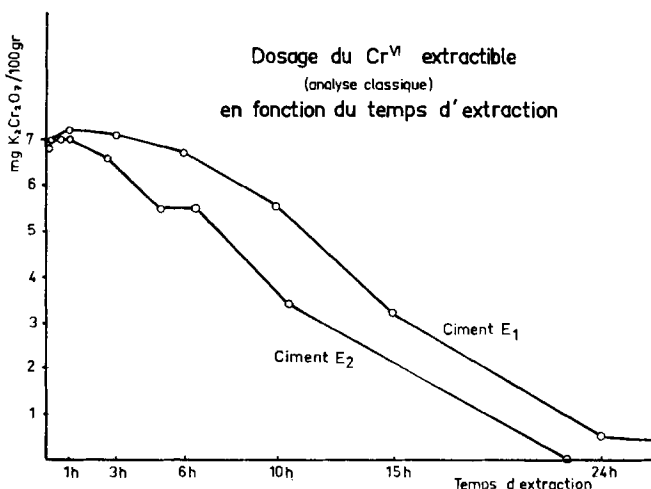


Fig. 1. Cr<sup>VI</sup> extrait par contact de durée variable avec de l'eau

*Extraction prolongée du ciment avec H<sub>2</sub>O.* Nous avons contrôlé la variation du taux d'extraction (avec agitation) du Cr<sup>VI</sup> en fonction du temps (2 min à plus de 24 h) sur deux échantillons de ciment Portland (Eclépens) dont les analyses préliminaires avaient révélé une teneur élevée en Cr<sup>VI</sup> (fig. 1). Le taux d'extraction du Cr<sup>VI</sup> n'augmente pas significativement après 1 h, par contre on est surpris de constater qu'il diminue par la suite. Après 24 h d'agitation on ne trouve plus ou presque plus de

<sup>3</sup>) W. JADASSOHN, 3<sup>e</sup> congrès européen d'allergie, vol. 1. Relazioni e comunicazioni, p. 319, éd. Il Pensiero scientifico, Rome 1956.

<sup>4</sup>) R. BRUN, Dermatologica, sous presse (1964).

<sup>5</sup>) R. FLATT & P. CUSANI, Analyt. chim. Acta 27, 181 (1959).

<sup>6</sup>) H. W. SPIER & R. NATZEL, Arch. Derm. Syph. (Berlin) 193, 537 (1952).

<sup>7</sup>) R. G. KEENAN & V. B. PERONE, Ann. Ind. Hyg. Assoc. Quart. 78, 231 (1957).

$\text{Cr}^{\text{VI}}$  en solution, suivant le ciment (partie exp., § 2). Ainsi, lorsque le ciment est agité en présence d'eau, les chromates passent d'abord dans la phase aqueuse pour disparaître ensuite progressivement.

*L'adsorption de  $\text{CrO}_4^{2-}$  par le ciment, et son élution.* Pour expliquer cette disparition du  $\text{CrO}_4^{2-}$  de la solution on pensera soit à une réduction du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , soit à une adsorption de cet anion par le ciment lorsque ce dernier a atteint un certain degré d'hydratation.

L'hypothèse de l'adsorption est corroborée par le fait que du ciment mis en contact prolongé avec de l'eau (p. ex. 24 h) non seulement ne cède plus de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  mais est capable d'en adsorber. Il en est de même pour la chaux éteinte et l'alumine hydratée. Nous avons fait des essais d'élution de  $\text{CrO}_4^{2-}$  adsorbé sur alumine hydratée, laquelle se prête mieux que le ciment à ce genre de recherche car elle ne contient pas de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  au départ, ni de produits réducteurs et qu'elle ne présente pas le phénomène de prise du ciment. Il faut chercher un éluant neutre qui ne soit ni oxydant, ni réducteur. Nous avons trouvé qu'une solution à 20% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  élue quantitativement le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé sur alumine hydratée (partie exp., § 3).

Si l'adsorbant est du ciment, la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  élue également  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Ainsi, lorsque du ciment agité 24 h avec de l'eau a atteint sa capacité maximum d'adsorption, il suffit de l'agiter 10 min avec la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour voir les ions  $\text{CrO}_4^{2-}$  repasser en solution (fig. 2). La disparition progressive des ions  $\text{CrO}_4^{2-}$  de la phase aqueuse en contact avec le ciment est donc due à une adsorption.

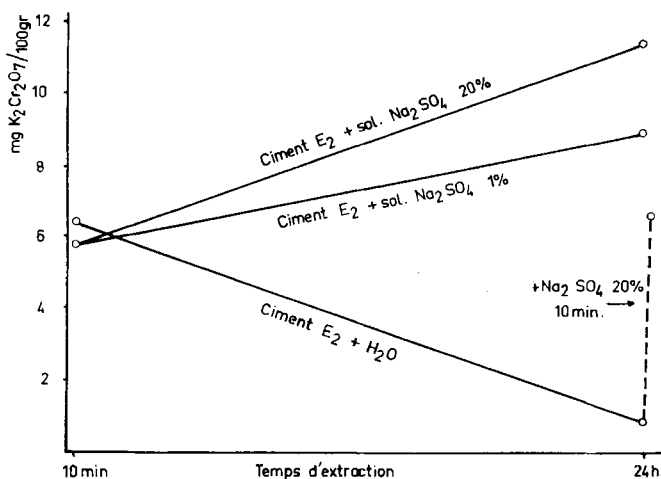


Fig. 2. Taux de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en fonction du temps d'extraction et du solvant utilisé

o---o: Le ciment agité avec  $\text{H}_2\text{O}$  pendant 24 h est repris avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  20% et agité 10 min, ce qui provoque la libération du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé

*Avant d'avoir été hydraté, le ciment contient-il déjà du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé?* Deux expériences montrent que c'est le cas:

a) Si une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est utilisée comme solvant d'extraction à la place de  $\text{H}_2\text{O}$ , le taux de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en solution augmente avec le temps au lieu de diminuer (fig. 2) (partie exp., § 4).

b) Lorsque le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  soluble d'emblée à l'eau est éliminé du ciment par extraction aqueuse rapide (analyse classique) et qu'ensuite on procède à une extraction en présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , une nouvelle quantité notable de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est présente dans l'extrait (partie exp., § 5).

Le ciment au sortir de l'usine contient donc en plus du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  soluble d'emblée dans l'eau (décelé par l'analyse classique), du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé que l'on doit extraire par un procédé spécial.

*Mise au point d'une technique d'extraction du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé.* Si les chromates libres peuvent être extraits du ciment d'une façon satisfaisante au moyen d'une seule extraction à l'eau (analyse classique), il en est autrement des chromates adsorbés, pour lesquels de nombreuses extractions successives avec la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sont nécessaires. Aussi avons-nous opté pour une extraction continue sur colonne à chromatographie. Une colonne spéciale a été étudiée dans ce but (fig. 3), car le ciment a tendance à durcir malgré l'éluion continue, et à la fin de l'opération, il est souvent difficile de le sortir de la colonne. Pour éviter le colmatage, un bouchon filtrant de celite

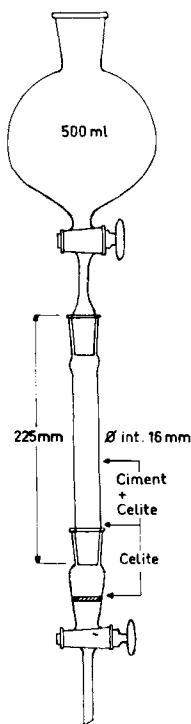


Fig. 3. Colonne pour l'extraction du ciment

est disposé sur la plaque de verre fritté, et en plus l'échantillon de ciment à analyser est mélangé à sec avec de la celite, avant d'être introduit dans la colonne. Le volume de solvant (solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 20%) nécessaire à l'éluion complète est considérable, 500 à 700 ml selon les ciments pour une prise de 1 g, et il peut être avantageux de doser le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dans les portions de 100 ml au fur et à mesure qu'elles sortent de la colonne. Le dosage dans l'éluat se fait par la méthode colorimétrique habituelle au diphénylcarbazine.

Cette technique d'extraction permet de doser la somme des chromates, «libres» et adsorbés.

*Résultats des analyses de divers échantillons de ciment.* Des échantillons de différents ciments nous ont été fournis par la TECHNISCHE STELLE HOLDERBANK (H. 2092 à H. 2695), par l'usine d'Eclépens (Klinkers KL et gypse GY) de même que par des patients travaillant sur des chantiers (EC, VE, VO).

Ces échantillons ont été analysés par la méthode classique (variante FLATT & CUSANI<sup>5</sup>), variante SPIER & NATZEL<sup>6</sup>) de même que par notre méthode d'extraction (voir tableau III).

Les résultats obtenus par les deux variantes de la méthode classique sont du même ordre de grandeur, mais les chiffres trouvés avec la variante de FLATT & CUSANI<sup>5</sup>) sont généralement un peu plus forts, comme ces auteurs l'avaient déjà remarqué. On ne doit pas s'étonner de différences de cet ordre lorsque l'on sait que les chromates «libres» du ciment peuvent être plus ou moins adsorbés selon l'état d'hydratation de ce dernier.

Par contre les valeurs obtenues par la méthode d'extraction continue avec la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (chromates libres + chromates adsorbés) sont de 2 fois à 20 fois plus élevées (tableau III).

*Conclusion.* Le ciment ne contient pas seulement des chromates extractibles à l'eau (libres) mais aussi des chromates adsorbés qu'on peut doser après élution avec une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 20% dans l'eau.

Ce fait a une grande importance du point de vue de l'analyse car la quantité de chromate adsorbé représente généralement la fraction la plus forte des chromates du ciment.

Sur le plan du rapport entre hypersensibilité au chrome hexavalent et eczéma au ciment, les conséquences de l'adsorption des chromates par le ciment et de leur élution sont également importantes (voir BRUN<sup>4</sup>).

### Partie expérimentale

§ 1. Réactifs, appareil, etc. – Eau: déminéralisée,  $R > 1 \text{ M}\Omega$ .

*Sym-diphénylcarbazide*: pro anal. FLUKA, sol. à 1% dans acétone puriss.

*HCl*: 1N HCl puriss.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ : anhydre, puriss. pro anal. (MERCK). Exempt de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et de persulfate (contrôle à la benzidine).

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : pour chromatographie selon BROCKMANN (MERCK).

*Celite 535* (JOHNS-MANVILLE, USA): lavé  $3 \times$  avec sol. 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis  $6 \times$  à l'eau, séchée au four à  $110^\circ$ . Contrôle:  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  négatif.

Colonne à chromatographie avec plaque de verre fritté à la base (voir fig. 3).

Tableau I. *Elution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé sur alumine*

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ adsorbé	élution par	$\mu\text{g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
200 $\mu\text{g}$ (2 ml de sol.)	50 ml $\text{H}_2\text{O}$	0
	50 ml $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 20%	$195 \pm 2$
	50 ml $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 20%	$5,6 \pm 0,6$
	50 ml $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 20%	0
100 $\mu\text{g}$ (1 ml de sol.)	35 ml $\text{H}_2\text{O}$	0
	35 ml $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 20%	$99,5 \pm 2$
	35 ml $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 20%	traces

Tableau II. *Effet de l'extraction du ciment par Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%*

Procédé 1	1 <sup>re</sup> extr. H <sub>2</sub> O	177 ± 2 μg	Procédé 2	1 <sup>re</sup> extr. H <sub>2</sub> O	173 ± 2 μg
	2 <sup>e</sup> extr. H <sub>2</sub> O	0 μg		2 <sup>e</sup> extr. H <sub>2</sub> O	0 μg
	3 <sup>e</sup> extr. H <sub>2</sub> O	5 ± 0,5 μg		3 <sup>e</sup> extr. H <sub>2</sub> O	6 ± 0,6 μg
	4 <sup>e</sup> extr. H <sub>2</sub> O	5 ± 0,5 μg		4 <sup>e</sup> extr. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%	54 ± 1 μg

Tableau III. *Taux de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (exprimé en mg K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>/100 g ciment) dans 29 échantillons d'origines diverses*

Ciment	Analyse classique		
	Variante FLATT & CUSANI <sup>5</sup> *)	Variante SPIER & NATZEL <sup>6</sup> )	Analyse par élution avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%
H 2092	1,26	1,18	12,00
H 2093	6,29	6,17	15,18
H 2094	1,55	1,10	8,28
H 2095	0,68	0,74	12,88
H 2096	0,0	<0,05	4,89
H 2097	1,10	0,92	11,82
H 2098	0,39	0,50	11,85
H 2099	2,42	1,71	13,49
H 2100	4,52	3,44	15,50
H 2101	0,04	<0,05	< 0,05
H 2102	0,48	<0,05	10,66
H 2103	0,72	0,82	4,94
H 2104	0,0	<0,05	< 0,05
H 2105	1,35	1,16	2,51
H 2106	0,62	0,49	1,87
H 2107	2,36	2,09	4,41
H 2108	0,23	<0,05	1,44
H 2109	0,0	<0,05	< 0,05
H 2110	0,91	0,85	6,21
H 2111	0,10	0,08	0,54
H 2693	0,68	0,14	8,66
H 2695	0,54	0,24	6,18
KL 1	—	2,69	35,59
KL 2	—	2,73	32,04
KL 3	—	3,20	35,51
GY	—	<0,05	< 0,05
EC	—	6,83	33,11
VE	—	1,04	7,59
VO	—	1,40	8,08

\*) Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à TECHNISCHE STELLE HOLDERBANK qui nous a fourni une grande partie des échantillons de ciment accompagnés des résultats de leur analyse par la méthode de FLATT & CUSANI, (IV), résultats consignés dans cette colonne.

§ 2. *Taux de Cr<sup>VI</sup> en fonction du temps d'extraction.* A 8 prises de 3 g de ciment (Eclépens) placés en flacon de polyéthylène de 50 ml, ajouter 30 ml H<sub>2</sub>O par flacon. Placer sur agitateur. Prélever chaque flacon à temps voulu et analyser de suite selon le procédé suivant : centrifugation, filtration du surnageant, mesure du volume du filtrat (~ 26-27 ml), ajouter 5 ml HCl et compléter à 50 ml avec H<sub>2</sub>O. Prélèvement pour le zéro du photomètre. Ajouter 0,5 ml du réactif au diphenyl-carbazide; après repos de 10 min à l'obscurité, lecture au photomètre à 540 mμ. Résultats voir fig. 1.

§ 3. *Elution de Cr<sup>VI</sup> adsorbé sur alumine* (voir tableau I). Placer sur colonne 8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hydrater et laver par passage de 100 ml H<sub>2</sub>O. On charge avec une quantité connue de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en solution aqueuse (0,1 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/l), lave avec H<sub>2</sub>O et élue avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%.

§ 4. *Extraction du ciment par H<sub>2</sub>O et solutions de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. 3 prises de 3 g de ciment (E2) sont agitées 10 min respectivement avec 30 ml H<sub>2</sub>O, 30 ml sol. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% et 30 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%. Centrifuger, filtrer le surnageant, acidifier. Doser Cr<sup>VI</sup> par colorimétrie au diphénylcarbazide.

L'expérience est répétée mais avec agitation de 24 h. Dosage comme ci-dessus. L'échantillon ayant été agité 24 h avec H<sub>2</sub>O est repris avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% et agité 10 min. Dosage du Cr<sup>VI</sup> dans l'extrait comme ci-dessus. Résultats voir fig. 2.

§ 5. *Extraction comparée du ciment par H<sub>2</sub>O et par H<sub>2</sub>O suivi de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%* (voir tableau II). 2 prises de 3 g de ciment (Eclépens) sont agitées chacune avec 30 ml H<sub>2</sub>O (1<sup>re</sup> extraction). Sur ces prises on effectue encore 2 extractions successives avec 30 ml H<sub>2</sub>O. Une 4<sup>e</sup> extraction est faite avec 30 ml H<sub>2</sub>O sur la prise A, et avec 30 ml Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% sur la prise B. Centrifuger, filtrer le surnageant, acidifier. Doser Cr<sup>VI</sup> dans chaque extrait par colorimétrie.

Résultats (Cr<sup>VI</sup> exprimé en µg K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (v. tableau II).

§ 6. *Analyse par élution avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en solution à 20%*. – Réactifs: voir § 1.

*Mode opératoire.* On mélange à sec 1 g de ciment et 2 g de celite. On introduit d'abord dans la colonne (voir fig. 3) 1 g de celite avec un peu d'eau. On laisse la celite former un bouchon filtrant, puis ajoute le mélange ciment/celite en suspension dans 10 à 15 ml de solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%. On laisse le mélange se déposer en agitant lentement avec une baguette de verre pour obtenir une colonne homogène et exempte de bulles d'air. On fait alors passer environ 600 ml de solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% (500 à 800 ml suivant la quantité de Cr<sup>VI</sup>) à la vitesse de 10 gouttes/min env. Si nécessaire, on applique une pression réduite (trompe à eau) à la sortie de la colonne pour maintenir un débit suffisant. On mesure le volume de l'éluat et prélève une partie aliquote à laquelle on ajoute 10% en volume de 1N HCl, contrôle au papier indicateur le pH qui doit être de 1 à 2, puis ajoute 1% en volume de réactif (diphénylcarbazide 1%). On garde une partie de la solution acide sans réactif pour établir le zéro du spectrophotomètre. On laisse 10 min à l'obscurité pour laisser la coloration se développer (important), mesure au spectrophotomètre à 540 mµ et compare avec la courbe étalon établie dans les mêmes conditions (en présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Comme le volume total de l'éluat est assez grand, on peut augmenter la précision du dosage en l'effectuant sur l'éluat par portions successives de 100 ml, jusqu'à ce que la teneur en Cr<sup>VI</sup> tombe à zéro. – Résultats de l'analyse de 29 ciments, voir tableau III.

## RÉSUMÉ

Il est démontré que le ciment contient beaucoup plus de chrome hexavalent qu'on ne le pensait jusqu'à présent. En effet, l'analyse classique basée sur une extraction à l'eau ne permet de doser qu'une partie des chromates (chromates «libres»); en plus de ceux-ci le ciment contient une proportion variable et importante (2 à 20 fois plus) de chromates adsorbés, que l'on peut éluer au moyen de sulfate de sodium à 20%. Les résultats de l'analyse de 29 échantillons de ciment par la nouvelle méthode et la méthode classique sont donnés.

Clinique universitaire de dermatologie  
(Directeur: Prof. W. JADASSOHN), Genève