

Compte rendu des séances de la Société de chimie de Genève

Objekttyp: **Group**

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

Band (Jahr): **44 (1917)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

Séance du 14 décembre 1916.

A. Bach. Recherches sur les ferments réducteurs. — A. Pictet et I. Lerczynska. Action du chlorure d'aluminium sur le pétrole.

M. A. BACH rend compte des recherches qu'il a entreprises pour déterminer l'influence exercée par la nature des aldéhydes sur la *réduction des nitrates* par le système perhydridase + aldéhyde + eau. Il a examiné comparativement la perhydridase du lait frais (enzyme de Schardinger) et celle de la pomme de terre et, d'autre part, les aldéhydes suivantes : chloral, furfurol, citral, citronellal, pipéronal, aldéhydes formique, acétique, valérianique, benzoïque, para- et ortho-oxybenzoïques, méta-nitro- et méta-chlorobenzoïques. Il a observé que la perhydridase du lait n'utilise ni le chloral, ni l'aldéhyde méta-nitrobenzoïque, et n'utilise que peu l'aldéhyde méta-chlorobenzoïque pour la réduction des nitrates, tandis que la perhydridase de la pomme de terre utilise presque indifféremment toutes les aldéhydes examinées. Il en conclut que la perhydridase est adaptée à la fonction aldéhydique ; sa spécificité est d'ordre fonctionnel et est sans relation avec la structure du substratum. L'image de la clef et de la serrure, destinée à illustrer cette relation, n'est donc pas applicable à la perhydridase.

M. le prof. Amé PICTET a étudié, avec M^{me} I. LERCZYNSKA, l'action du chlorure d'aluminium sur le pétrole. Lorsqu'on chauffe légèrement une des fractions supérieures de la distillation des pétroles (huile lampante, huile de graissage ou paraffine) après y avoir introduit une petite quantité (10 % environ) de

chlorure d'aluminium, on voit ce sel se dissoudre en communiquant au liquide une couleur brun foncé. Si l'on soumet ensuite celui-ci à la distillation fractionnée, on recueille d'abord, entre 40 et 140°, une fraction qui possède toutes les propriétés de la benzine de pétrole et peut servir aux mêmes usages. La quantité de cette *benzine artificielle* varie avec la nature et la provenance du produit initial ; l'huile lampante de Galicie en fournit 50 % de son poids, celle de Bakou 40, l'huile de graissage de Bakou 31, la paraffine de Galicie 35, etc.

Si, après avoir recueilli cette première fraction, on poursuit la distillation jusqu'à 400°, on obtient des produits de plus en plus lourds, et il reste finalement un résidu noir et visqueux qui, une fois débarrassé du chlorure d'aluminium par des lavages à l'eau, présente dans toutes ses propriétés une grande analogie avec l'asphalte. Sa quantité varie également (entre 44 et 56 %) avec l'origine du pétrole.

Les auteurs ont surtout étudié la benzine et le résidu solide obtenus à l'aide d'une huile de graissage de Bakou (densité 0,907, point d'ébullition au-dessus de 300°). Ils ont trouvé que la benzine est formée d'un mélange de 35 % d'hydrocarbures saturés de la série grasse (C_6H_{14} et C_7H_{16}) et de 65 % d'hydrocarbures saturés cycliques (C_7H_{14} et C_8H_{16}). Son pouvoir calorifique est plus élevé que celui de la benzine *naturelle*, obtenue par simple distillation du pétrole brut du Caucase (11386 cal. au lieu de 11200). Cette différence provient de ce que la benzine naturelle ne contient que des carbures en C_nH_{2n} , tandis que la benzine artificielle est constituée pour un tiers de carbures aliphatiques en C_nH_{2n+2} . La formation de ces derniers sous l'influence du chlorure d'aluminium est très probablement due à une séparation des chaînes latérales ouvertes qui sont attachées aux noyaux saturés des naphthènes. Ces chaînes entraînent avec elles des atomes d'hydrogène de ces noyaux ; par ce fait, ces noyaux deviennent ceux de carbures aromatiques incomplètement saturés, corps qui, comme on le sait, ont une grande tendance à se polymériser. C'est cette polymérisation qui donnerait naissance au résidu solide dont la formation est concomitante à celle des hydrocarbures légers et dont les propriétés sont très voisines de celles de l'asphalte.

On admet généralement que l'asphalte est un produit de transformation du pétrole ; mais on n'est pas d'accord sur l'agent de cette transformation. La plupart des auteurs le voient dans l'oxygène de l'air ; mais d'autres ont regardé comme plus probable l'intervention d'un catalyseur, de nature du reste inconnue. On voit que les expériences décrites ici sont en faveur de cette dernière hypothèse.

Séance du 25 janvier 1917.

Ph. A. Guye et E. Moles. Sur l'anomalie de Hinrichs. — Ph. A. Guye et Th. Renard. Répartition des écarts dans la détermination des poids atomiques. — A. Bach. Action de l'hydroxylamine sur le ferment réducteur du lait. — S. Reich. Essais relatifs à l'empêchement stérique.

M. le prof. Ph. A. GUYE a entrepris, avec M. E. MOLES, l'étude systématique de l'*anomalie de Hinrichs*, d'après laquelle la valeur d'un rapport atomique est fonction du poids de substance employé. Les auteurs ont utilisé dans ce but le matériel d'expériences le plus récent, qu'ils subdivisent en trois groupes : déterminations chimiques classiques (dont le type est représenté par la technique de Harvard), déterminations chimiques modernes, déterminations physico-chimiques. Ils ont constaté que les déterminations chimiques classiques présentent l'anomalie de Hinrichs, tandis qu'on ne l'observe pas pour les deux autres groupes de déterminations. Pour les premières, les corps sont pesés dans l'air ; pour les deux autres les pesées se font toujours dans des récipients vides d'air. Ils en concluent que l'anomalie de Hinrichs est due à la condensation superficielle d'une pellicule gazeuse. A l'appui de cette interprétation, ils ont déterminé sur un bloc d'argent (80 grammes) et sur un bloc d'or (29,5 gr.) les variations que peuvent produire ces condensations superficielles, et ils ont reconnu qu'elles sont de l'ordre de 0,6 mgr. pour le premier et de 0,2 mgr. pour le second. S'inspirant, d'autre part, d'expériences faites au laboratoire de M. Le Châtelier sur les altérations des densités des corps pulvérisés du fait de ces condensations, ils ont déterminé la densité d'un échantillon d'oxyde de zinc (technique) privé d'air ou contenant de l'air ; ils ont obtenu les chiffres 5,64 et 5,39. Le poids d'air ainsi retenu par la poudre représente environ 0,00009 % du poids de cette poudre. Les auteurs concluent de leurs diverses constatations que l'on ne peut éviter l'anomalie de Hinrichs dans une détermination de poids atomique qu'en pesant tous les corps dans des récipients vides d'air, ainsi qu'on le pratique dans les laboratoires qui ont adopté la technique expérimentale moderne. De la discussion détaillée des phénomènes résulte également qu'on ne peut apporter aucune correction précise aux déterminations antérieures qui présentent l'anomalie de Hinrichs.

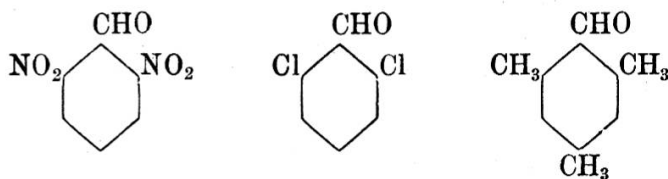
MM. Ph. A. GUYE et Th. RENARD ont repris aussi, au moyen du matériel d'expériences le plus récent en matière de déterminations de poids atomiques, l'étude de la *répartition des écarts* dans une même série d'expériences. MM. Guye et Mallet avaient

déjà constaté en 1904 que dans les meilleures séries de déterminations de poids atomiques alors connues, les écarts sur la moyenne ne suivent pas les lois du calcul des probabilités. MM. Guye et Renard constatent maintenant aussi que le nombre des grands écarts est toujours trop grand par rapport à celui des petits écarts, et cela pour les trois catégories de déterminations considérées dans la communication précédente. On peut encore reconnaître que les lois du calcul des probabilités ne sont pas satisfaites, en comparant, dans une même série, les deux manières de calculer l'erreur probable. On obtient ainsi deux valeurs très différentes. De là résulte que le calcul de l'erreur probable, que l'on trouve à la suite de nombreuses déterminations de poids atomiques, n'a pas grand sens réel. Il serait dès lors plus simple de calculer, à la suite de chaque série : 1° l'écart moyen absolu par rapport à la moyenne, comme mesure de la précision ; 2° l'écart moyen algébrique, comme mesure de la dissymétrie des observations ; 3° l'écart quadratique moyen, comme mesure de leur dispersion.

Les auteurs concluent de cette étude, ou que le nombre des observations d'une série de déterminations de poids atomique est trop petit pour que l'on puisse leur appliquer le calcul des probabilités, ou que ces déterminations recèlent encore une cause d'erreur générale qui a échappé jusqu'à présent aux expérimentateurs.

M. A. BACH fait une communication concernant l'action de l'hydroxylamine sur le ferment réducteur du lait.

M. S. REICH décrit quelques essais relatifs à l'hypothèse de l'empêchement stérique. Dans cette hypothèse, des trois aldéhydes suivantes :



la première devrait réagir plus difficilement que la seconde, et celle-ci que la troisième, vu que le poids des substituants va en diminuant dans la série $\text{NO}_2 \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3$. Or l'expérience a donné à M. Reich un résultat inverse. L'aldéhyde 2,6-dinitrobenzoïque est transformée intégralement en acide dinitrocinnamique lorsqu'on la chauffe avec de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique pendant 2 heures à 140-150°. Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde dichlorobenzoïque ne donne qu'un rendement de 30-40 % en acide dichlorocinnamique, et il faut porter la tempé-

rature à 180° et chauffer pendant 8 heures pour que ce rendement atteigne 80 %. Quant à l'aldéhyde triméthylbenzoïque, il n'a pas été possible de la convertir en acide triméthylcinnamique.

Le pouvoir réactionnel des aldéhydes diortho-substituées soumises à la réaction de Perkin augmente donc avec le poids des groupes situés en ortho, ce qui est contraire à l'hypothèse. Il est probable que l'influence stéréochimique du chlore et du groupe NO_2 est masquée par leur influence purement chimique, qui est de nature à exalter le pouvoir réactionnel du groupe aldéhydique.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur le groupe COOC_2H_5 est considérablement affaiblie lorsque ce groupe est encadré de deux atomes de chlore. En revanche, le groupe CHO , placé dans la même situation, ne perd rien de son pouvoir de réaction : l'aldéhyde 2,6-dichlorobenzoïque est facilement attaquée par le bromure.

Les aldéhydes benzoïques di-ortho-substituées, telles que la 2,6-dinitrobenzaldéhyde, réagissent facilement avec l'aniline, tandis qu'inversément les anilines di-ortho-substituées, telles que la trinitraniline symétrique, ne réagissent pas avec l'aldéhyde benzoïque.

A. P.
