

Comptes-rendus des séances de la Société de Chimie

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **43 (1907)**

Heft 161

PDF erstellt am: **22.07.2024**

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.

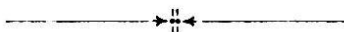
Haftungsausschluss

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.

COMPTES-RENDUS

DES

Séances de la Société de Chimie



SÉANCE DU 30 OCTOBRE 1907.

M. J. Larguier des Bancels expose le résultat de ses recherches sur les conditions de *solubilité de la gélatine*.

1° En présence de divers sels neutres, la gélatine se dissout dans l'eau, à la température ordinaire (16°).

2° Les divers sels neutres manifestent à l'égard de cette substance une puissance de dissolution très différente. A concentrations égales, les sels des métaux bivalents exercent une action plus énergique que les sels des métaux monovalents ; d'autre part, et pour un même métal, les azotates exercent, en général, une action plus énergique que les chlorures. — Il faut ajouter que les sels de calcium exercent une action plus énergique que les sels correspondants des autres métaux bivalents.

3° En présence de divers électrolytes, et, notamment, de ceux que l'on vient d'indiquer, la gélatine se dissout dans les mélanges de certains non-électrolytes et d'eau, par exemple, dans un mélange d'alcool et d'eau ou d'acétone et d'eau. Toutes choses égales d'ailleurs, ces mélanges sont plus favorables à la dissolution de la gélatine que l'eau pure.

4° La gélatine dissoute dans l'eau ou dans des mélanges de non-électrolytes et d'eau peut être aisément récupérée. Il suffit, à cet effet, d'éliminer les sels introduits dans les liqueurs, soit par dialyse, soit par une série de précipitations, à l'aide d'un excès d'alcool ou d'acétone, et de redissolution dans l'eau. La gélatine obtenue dans ces conditions offre le caractère typique de ce corps : elle se présente sous forme de gel à la température ordinaire.

M. L. Pelet communique ses recherches sur la *dissociation des combinaisons de colorants basiques et acides*.

En précipitant un colorant basique par divers colorants acides, on obtient, dans des conditions convenablement choisies, des produits définis que l'on peut considérer comme les combinaisons de la base colorante avec le résidu organique du colorant acide.

Une molécule de jaune naphтол ou de ponceau cristallisé se combinent à deux molécules de fuchsine, bleu de méthylène ou safranine. Ces produits sont très peu solubles dans l'eau.

Si l'on ajoute à la solution aqueuse de ces produits, des substances adsorbantes telles que : la laine, le charbon animal, etc., on observe les phénomènes suivants :

En solution neutre, l'adsorbant dissocie la combinaison de colorants et fixe exclusivement l'élément basique, tandis que le résidu acide reste en solution.

En solution alcaline, on observe les mêmes phénomènes, avec cette différence toutefois que si la concentration de NaOH dépasse certaines limites, le colorant basique subit facilement des phénomènes de réduction.

En solution acide, il y a également dissociation des combinaisons de colorants, mais l'adsorbant fixe l'élément acide, tandis que la solution reste colorée de la nuance du colorant basique.

Ces faits s'interprètent de la manière suivante : en solution neutre, l'adsorbant se charge négativement et par conséquent fixera le colorant positif. En bain alcalin, les ions OH négatifs augmentent la charge de l'adsorbant, il y a toujours fixation du colorant basique. En solution acide, les ions H positifs chargent la laine, le charbon animal, etc. positivement et dans ce cas le colorant négatif est adsorbé.

Cette hypothèse permet non seulement de comprendre les phénomènes de la teinture, mais explique le rôle et l'emploi du double colorant de Romanowsky ou de Giemsa employé par les micrographes et formé d'une combinaison de bleu de méthylène et d'éosine.

Il en est de même pour les réactions cellulaires, éosinophiles, neutrophiles, amphophiles et basophiles décrites par Ehrlich. La neutrophilie et l'amphophilie ne seraient qu'un cas particulier de l'éosinophilie et la théorie exposée ci-dessus permet de comprendre qu'il n'y a pas nécessairement une différence de constitution entre ces substances cellulaires, noyaux et masse protoplasmique, mais que ces diverses colorations sont dues bien plus à un revêtement de ions H ou OH qui donne aux substances protéiques leur caractère positif ou négatif.

MM. **Paul Dutoit** et **Marcel Duboux** exposent un *nouveau procédé pour déterminer l'alcool dans les vins*.

La détermination des températures critiques de dissolution (TCD), qui peut être effectuée rapidement, quoique avec une grande précision, a été appliquée récemment par Crismer pour doser des traces d'eau dans les alcools. Nous avons essayé de l'appliquer au dosage de l'alcool dans le distillat du vin, en utilisant les mélanges suivants : aniline-eau-alcool, nitrobenzène-eau-alcool.

La méthode s'est montrée plus sensible que la méthode des densités, en même temps que plus rapide ; elle peut donc remplacer celle-ci avec avantage. On arrive à doser l'alcool dans les vins à 0,05 % près (par comparaison avec les résultats obtenus par la méthode des densités).

A titre d'exemple, nous donnons quelques résultats d'analyse.

Vins	Résultats donnés p. le picnomètre	par les TCD.
Lavaux 1884	9.92 ‰	9.92 ‰
» 1898	10.24	10.30
» 1895	11.09	11.10
Vin genevois 1904	9.30	9.38

SÉANCE DU 28 NOVEMBRE 1907.

M. Bieler-Chatelan. — *Dosage du soufre dans les Polysulfures alcalins (foies de soufre).* — Ce dosage est compliqué par le fait que ces produits n'ont pas une composition définie et qu'ils renferment, à côté des sulfures, des hyposulfites et sulfates alcalins.

La titration iodométrique pure et simple du soufre ne saurait donc donner des résultats précis et ne permet pas de calculer l'analyse. Quant à la détermination gravimétrique du soufre précipité par l'iode, après extraction par le sulfure de carbone (procédé de Mortreux), elle donne des résultats meilleurs, mais trop faibles.

S'il s'agit de doser seulement le soufre des sulfures, le dosage gravimétrique comme BaSO_4 , après oxydation en acide sulfurique au moyen du brome, n'est exact qu'à la condition d'éliminer préalablement les hyposulfites et sulfates alcalins. A cet effet il faut dissoudre le polysulfure à essayer, non pas dans l'eau qui dissout ces sels, mais dans l'alcool (exempt d'acidité!) qui les laisse intacts. L'alcool à 85° est préférable

à l'alcool absolu, dont le pouvoir dissolvant pour les polysulfures est trop faible. Il convient d'opérer rapidement cette dissolution, pour éviter que la solution alcoolique ne se trouble par un précipité cristallin jaunâtre.

Ces manipulations étant longues et délicates, M. Bieler a imaginé un procédé tout aussi exact mais plus rapide qui ne nécessite pas l'élimination des hyposulfites et sulfates et permet par conséquent d'opérer en solution aqueuse. Ce procédé consiste en principe à doser le soufre en le précipitant comme sulfure de cuivre, CuS , au sein d'une solution titrée de sulfate de cuivre rendue ammoniacale.

On peut procéder par voie *purement volumétrique*, en mesurant le volume V de solution de polysulfure nécessaire pour précipiter *tout le cuivre* dans un volume donné W de solution cupro-ammoniacale. On s'assure de la précipitation complète du cuivre par des essais à la touche, avec le ferrocyanure de potassium comme indicateur. Le calcul de l'analyse est des plus simple, étant donné que 1 atome de cuivre correspond à 1 atome de soufre. Ce procédé volumétrique est assez exact, mais il exige une certaine habitude et n'est pas d'une précision rigoureuse.

On obtient des résultats plus sûrs en procédant comme suit : dans un volume W de la solution cupro-ammoniacale (dont on connaît la teneur totale en cuivre), on verse un volume v de la solution de polysulfure tel qu'il ne précipite *qu'une partie* du cuivre. Il ne reste plus qu'à doser gravimétriquement, par électrolyse, la quantité de cuivre non précipitée pour obtenir, *par différence*, le poids du cuivre précipité comme sulfure. Autrement dit, si T représente la quantité totale de cuivre employée et R la fraction non précipitée, la différence $T-R$ fera connaître le poids du cuivre précipité, comme sulfure, et permettra, par suite, de calculer le poids correspondant du soufre employé pour précipiter le cuivre.

MM. **L. Pelet** et **C. Jess** ont cherché les relations entre l'*ascension capillaire et l'adsorption*. En plongeant des bandes de papier à filtrer dans des solutions de matières colorantes de même teneur pendant 3 heures, on constate que les colorants acides qui sont les moins adsorbés, s'élèvent beaucoup plus que les colorants basiques et ces derniers davantage que les colorants directs. Dans des solutions de même colorants à des concentrations différentes, l'ascension est d'autant plus grande que la concentration est plus forte. Dans les solutions de colorants additionnés de sels, les résultats sont moins nets. La méthode de

l'ascension capillaire ne donne pas de résultats très précis, ce phénomène est cependant en relations étroite avec l'adsorption.

MM. **P.-B. Mojoiu** et **L. Pelet** ont étudié *l'adsorption de la Safranine, du jaune naphтол S et de l'acide picrique* par différentes substances. Les résultats obtenus concordent avec les valeurs précédemment trouvées pour d'autres colorants par Freundlich et Losev et Pelet et Grand et satisfont à l'équation $x = \beta ce$. En solution aqueuse à 17°, ils ont trouvé pour e et β les valeurs suivantes :

		e	β
Acide picrique .	— Charbon de sang . . .	0,25	138,0
»	— Laine.	0,25	41,8
Jaune naphтол S	— Charbon de sang . . .	0,15	260,0
Safranine	— Charbon de sang . . .	0,15	273,4
»	— Laine	0,15	24,
»	— Silice précipitée calcinée .	0,15	22,3
»	— Terre d'infusoires . . .	0,11	9,5

Les valeurs de e pour l'acide picrique sont également les mêmes que celles trouvées par Walker et Appleyard et Freundlich.

M. Pelet expose *la théorie colloïdale de la teinture*. Les fibres adsorbent les colorants suivant les lois de l'adsorption et d'une façon analogue aux substances amorphes à grande surface telles que le charbon animal, la silice, l'alumine, les gels colloïdaux, etc.

Cette adsorption suit les règles de la précipitation mutuelle des colloïdes de signes opposés. Les ions des électrolytes de signe contraire activent la précipitation des colorants, les ions de même signe la retardent, et cela d'autant plus que la valence est plus élevée. Les ions H et OH ont une action prépondérante. Les fibres adsorbent d'autant plus de colorant basique qu'elles sont plus chargées négativement et inversement.

MM. **P. Dutoit** et **H. Duperthuis** font une communication sur *les conductibilités électriques correspondantes des métaux*. — La notion des températures correspondantes dans les solides cristallisés a conduit Kourbatoff à comparer les conductibilités (électriques et thermiques) des métaux à des mêmes fractions de la température de fusion.

Les conductibilités correspondantes sont sensiblement égales pour tous les métaux sans point de transformation.

MM. Dutoit et Duperthuis montrent que l'expression

$$\log. C - \log. C_F = \frac{(T_F - T)^{0,5}}{T}$$

C conductibilité à la température absolue T

C_F » » » de fusion T_F

représente le phénomène.

En remplaçant la constante unique 0,4 par une valeur spécifique pour chaque métal, qui est comprise entre 0,3 et 0,5 on obtient une formule remarquablement exacte permettant de faire des interpolations de 4 à 500 degrés, ce qui n'est pas possible avec les formules empiriques actuellement en usage.

SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1907.

M. J. Larguier des Bancels étudie les réactions du mordantage qui interviennent dans les opérations de la teinture. Il montre que la chimie des colloïdes fournit une interprétation générale des réactions et qu'elle donne ainsi le moyen de les classer rationnellement.

M. Amann fait une communication sur un nouveau mode d'exploration de la perméabilité rénale au moyen de la *fluorescéine*. L'emploi du colorant usité depuis nombre d'années déjà pour les recherches hydrologiques, présente, sur celui du bleu de méthylène employé jusqu'ici, des avantages assez sérieux.

D'une part, il paraît diffuser au travers des tissus de l'organisme avec plus de facilité et de rapidité que le bleu de méthylène; d'autre part, grâce à sa fluorescence, il peut être décelé à des dilutions beaucoup plus considérables que ce dernier, ce qui permet de l'employer à des doses beaucoup plus faibles. La *fluorescéine* ne présente pas l'inconvénient d'être réduite dans l'organisme comme le bleu de méthylène qui est facilement transformé en un leucodérivé incolore, que l'on doit soumettre à une oxydation, afin de pouvoir le déceler dans l'urine.

La *fluorescéine* s'emploie, prise à l'intérieur, à la dose de 2 à 5 milligrammes (en poudre ou en solution alcoolique). Elle apparaît normalement dans l'urine déjà après demi à une heure environ. Son élimination totale exige environ 12 à 16 heures.

Il résulte des expériences préliminaires faites par M. Amann, que l'élimination de la fluorescéine par le rein présente les mêmes phénomènes que celle du bleu de méthylène. Suivant l'état de perméabilité ou d'imperméabilité relatives du rein, cette élimination se fait suivant des modes caractéristiques. Les courbes d'élimination de la fluorescéine sont semblables à celles obtenues par différents expérimentateurs avec le bleu. L'évaluation des quantités de fluorescéine éliminées se fait assez facilement au moyen d'un *fluoromètre* dont M. Amann présente le modèle.

MM. **Pelet** et **Andersen** présentent une étude sur l'*action des acides et des bases sur la teinture*. — Les acides accélèrent la teinture des colorants acides et retardent celle des colorants basiques. Les bases agissent d'une façon inverse.



1907, 431