

Comptes-rendus des séances de la Société Vaudoise de Chimie

Autor(en): **[s.n.]**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **47 (1911)**

Heft 174

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-287539>

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 VAUDOISE DE CHIMIE

SÉANCE DU 16 JUIN 1910.

M. **Pelet-Jolivet** présente les premiers résultats d'une étude des *combinaisons de la silice avec des sels de fer et cuivre*. En additionnant de silicate de sodium une solution d'une des substances mentionnées, on obtient des précipités présentant le phénomène de « Vor et Nachzone » observé par Teague et Buxton lors de la précipitation d'une matière colorante par une autre de signe inverse.

Les analyses des précipités obtenus mettent en évidence une grande complexité dans la composition de ceux-ci, et la variation continue de leur composition permet de classer ces corps dans les combinaisons d'adsorption.

SÉANCE DU 11 NOVEMBRE 1910.

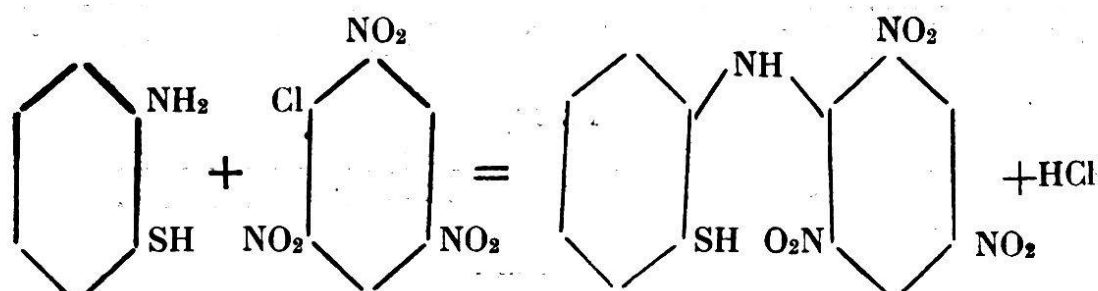
Dans une intéressante conférence, M. **P. Dutoit** expose *les derniers travaux de Cohen-Utrecht, sur les maladies des métaux*.

M. **J. Amann** a étudié un cas de *maladie de métal* par écrouissage dont un câble de funiculaire avait été atteint. Le câble en acier localement atteint par des acides organiques faibles avait subi une modification complexe de la structure moléculaire qui s'étendait aussi sur les parties non corrodées et qui causait une réduction de la résistivité à la traction telle que le câble rompit sous une charge insignifiante.

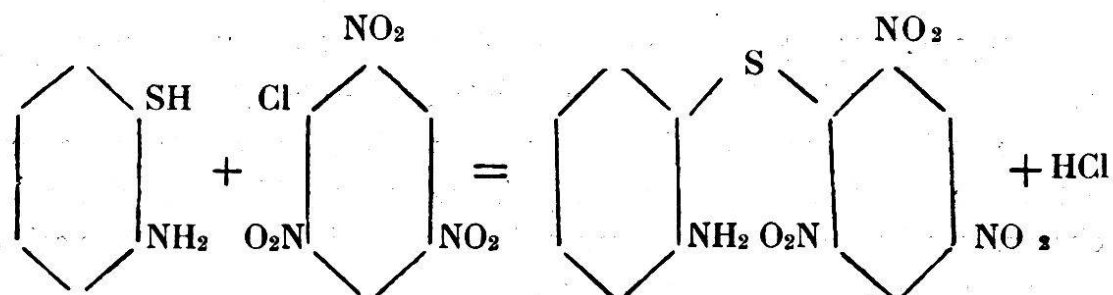
SÉANCE DU 13 DÉCEMBRE 1910.

MM. **Kehrmann** et **Steinberg** constatent que la réaction entre le chlorure de picryle et l'o-aminothiophénol se passe bien suivant la formule antérieurement établie ¹.

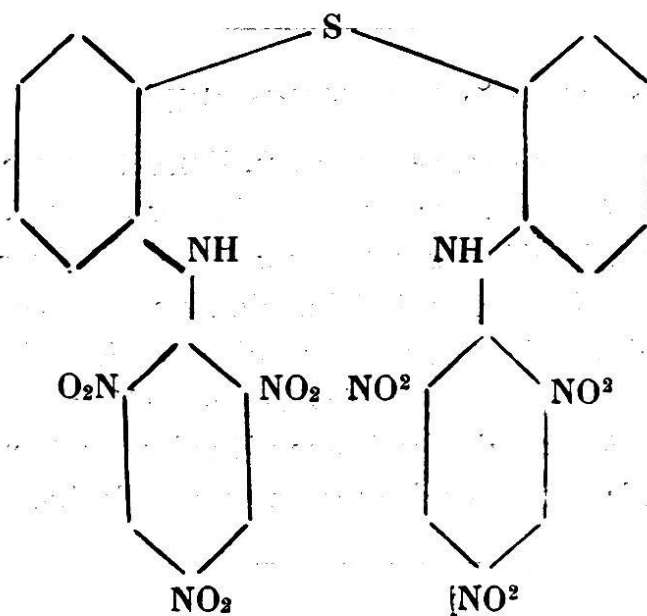
¹ Kehrmann. *Ber. des deutsch. chem. Ges.* 32 2601 (1899).



et que la formule de Mitengi, Beyschlag et Möhlau¹ :



doit être erronée. Les auteurs s'appuient sur le fait que le Di-o-amino-phénolsulfure réagissant avec deux molécules de chlorure de picryle donne naissance au corps :



qui par réduction peut être scindé en deux molécules de picryl-amino-thiophénol identique à celui que l'on obtient par l'autre procédé. Suivant ce dernier mode de formation, on ne peut lui attribuer que la constitution établie par Kehrmann.

¹ *Ber. d. deutschen chem. Ges.* 43. 927 (1910).

M. J. Amann: *Recherches ultramicroscopiques*. Certaines solutions d'iode sont des fausses solutions avec une phase micellaire. L'auteur y a constaté à plusieurs reprises des phénomènes de phototropie et formation d'une photophase nouvelle¹. Ces observations présentent un grand intérêt au point de vue des propriétés physico-chimiques de ces solutions; ainsi, par exemple, pour le poids moléculaire apparent, la courbe des solubilités, la chaleur de dissolution, l'absorption spectrale, etc., etc., l'auteur déduit de ses observations que l'iode se trouve sous les formes suivantes dans ces solutions :

- a) phase ion-disperse : $J, J', J'_3, J'_5, \dots$ et $I O'$ (par hydrolyse) ;
- b) phase molécule-disperse : iode libre J_2 ;
- c) phase molécule-disperse : en forme de combinaison d'adsorption avec le dissolvant ;
- d) phase celloïde-disperse : iode libre ou combinaisons d'addition ou d'adsorption en micelles amicroscopiques et submicroscopiques ;
- e) suspension d'iode en « dispersion spontanée ».

La sensibilité à la lumière est causée par la coïncidence des conditions suivantes :

- a) Présence d'une combinaison d'adsorption de labilité spécifique ;
- β) présence de iode en fine suspension servant de catalyseur pour la photophase de la combinaison d'adsorption ;
- γ) conditions de température et d'effet lumineux qualitatif et quantitatif.

2) L'ultramicroscope est applicable pour compter directement les bactéries de l'eau.

3) L'auteur a réussi de rendre visible sous l'ultramicroscope la cryptokinèse et des mouvements cryptocinétiques entre autre dans des coupes minces de certains minéraux et roches (quartz, granit, gabbro, porphyre).

4) Les solutions aqueuses de ferro et ferricyanure de potassium contiennent de nombreuses micelles n'ayant aucun effet catalytique sur H^3O^2 . C'est cette photophase qui est dans le cas particulier le « catalyseur colloïdal de nature hétérogène » de Kistiakowski et Weigert. Il est probable que la photophase agit déjà catalytiquement à l'état amicroscopique. Il paraît du reste que l'effet catalytique de certains colloïdes dépend de ce que : a) l'énergie superficielle de la phase disperse acquiert

¹ *Journal suisse de Chimie et Pharm. et Zeitschrift für Kolloïden* 1911.

une certaine valeur absolue (par dispersion suffisamment grande et agrandissement de la surface); *b*) que la différence de potentiel qui lui correspond soit de nature mécanique (tension superficielle). Ainsi les phases ion-disperse et molécule-disperse où l'énergie superficielle consiste théoriquement en un potentiel purement électrique ne présentent pas ce phénomène spécifiquement colloïdal catalytique.

La solution de nitroprussiate de sodium renferme également des micelles nombreuses en même temps qu'elle est très sensible à la lumière. Il paraît que sous l'action de la lumière déjà dans des solutions pures il se forme des traces de $H_2 O_2$ (par oxydation de l'eau) qui se décomposent spontanément en produisant des bulles d'oxygène. L'eau oxygénée même est catalytiquement décomposée par le nitroprussiate dans la lumière.

MM. Paul Dutoit et Pierre Dutoit présentent une série d'échantillons de cendres de charbon colorées par des traces d'or. L'or en très petites quantités contenu dans des solutions de cyanure de potassium (lors du procédé au cyanure pour l'extraction de l'or) peut être trouvé en additionnant de 0,5 gr. de charbon «Entfärbungskohle» un litre de la solution. Après agitation, filtration et incinération les cendres ainsi obtenues sont blanc-jaunâtres les solutions sont exemptes d'or. La moindre trace d'or contenue dans la solution (0,5 mgr. par litre) les colore nettement en rose qui vire au bleâtre avec des plus grandes quantités d'or. En comparant une cendre ainsi obtenue avec une échelle d'échantillons préparés avec des quantités connues d'or on peut facilement apprécier les quantités d'or contenues dans de pareilles solutions.

SÉANCE DU 19 JANVIER 1911.

MM. Chuard et Mellet présentent les premiers résultats d'une étude sur la *nicotine dans les déchets de la culture du tabac*, qui montre que la quantité de cet alcaloïde contenue dans les troncs, bourgeons axillaires, rejets, etc., n'est pas négligeable. Il vaut la peine de l'extraire pour son utilisation en agriculture comme insecticide. Par exemple, un échantillon de rejets de tabac prélevé après la récolte des feuilles en septembre 1910, contient jusqu'à 1,45 gr. de nicotine par kilo de substance verte soit 1,2 % par rapport à la substance sèche. Les auteurs ont constaté que dans ces déchets de la plante de tabac la quantité de

nicotine diminue par dessiccation, comme dans les feuilles employées pour la fabrication des tabacs. L'échantillon précédent, par exemple, après disséction, ne contenait plus que 1,01 gr. de nicotine par kilo de substance verte, soit 0,84 % par rapport à la substance sèche. Il sera donc plus avantageux dans tous les cas d'extraire la nicotine de la plante verte. Les auteurs se proposent d'étudier cette année les variations de la quantité de nicotine aux différentes époques de l'année dans les différentes parties de la plante des tabacs cultivés dans le canton. Pour extraire et titrer la nicotine dans leurs échantillons (verts ou secs) ils ont élaboré une nouvelle méthode, qui permet de déterminer la nicotine avec une exactitude absolue, même dans les mélanges les plus pâteux. Cette méthode sera publiée prochainement.

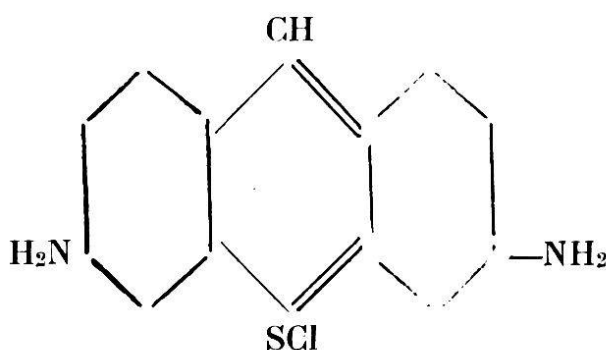
MM. Dutoit et Duboux: *Acidité du vin.* En titrant le vin avec de la soude caustique on obtient deux valeurs différentes pour l'acidité suivant que l'on utilise comme indicateur de fin de réaction le virage coloré du tournesol ou le point d'inflexion de la courbe des conductivités. Dans le dernier cas, la valeur est plus forte. La différence correspond aux acides faibles du vin, notamment aux matières tannantes, au second et au troisième H de l'acide phosphorique, au second de l'acide sulfureux. Pour le dosage des matières tannantes par la méthode des conductivités il faut donc tenir compte de la proportion des phosphates minéraux qui est très forte et très variable dans les vins blancs et qui même dans les vins rouges atteint quelquefois 25 % de la différence mentionnée.

MM. Dutoit et Weisse. Les *méthodes volumétriques par précipitation* présentent des écarts de la valeur calculée d'autant plus grands que les précipités sont plus adsorbants. Les erreurs systématiques observées lors de la dilution des réactifs sont également des phénomènes d'adsorption. Des considérations théoriques conduisent à une formule $V = V_0 (1 + \beta c^n)$ par laquelle le vrai volume V d'une solution de $K_4 Fe (CN)_6$ pourrait être calculé, qui est nécessaire pour précipiter une certaine quantité de $CuSO_4$ (avec différences de potentiel comme indicateur), si V_0 est le volume lu à la burette, qui correspond au saut de potentiel β la force adsorbante, c la solubilité du $Ca_2 Fe (CN)_6$, n une constante (dans le cas particulier 0.2).

MM. Kehrmann et Löwy. Par l'action du sesquoxyde de soufre¹

¹ Sandmeyer. *D. R. P.* N° 65739. Geigy et Co., Bâle.

sur le diacétyl-diamino-diphénylméthane les auteurs ont préparé la thiopyronine la plus simple.



Le rendement n'est que très faible, une sulfuration plus énergique n'ayant pas pu être évitée. Le chlorure forme des aiguilles vertes d'éclat métallique, solubles dans l'alcool et dans l'eau avec coloration rouge écarlate et fluorescence jaune-orange. Le coton tanné est coloré en rouge écarlate d'un ton clair un peu plus jaunâtre que la coloration obtenue par la phénosafranine. Par élimination d'un groupe amido les auteurs ont obtenu l'apothiopyronine en petite quantité dont la coloration est plutôt bleuâtre et plus trouble que celle du corps diamidé.

SÉANCE DU 2 MARS 1911.

MM. **Paul Dutoit** et **Pierre Dutoit**. En titrant *une solution de sulfate de cuivre par l'hyposulfite de sodium* ou inversement l'hyposulfite par le sel cuivrique, en utilisant successivement les conductivités, les différences de potentiel et le point de congélation comme indicateur de fin de réaction, on constate qu'entre 0° et 50° et pour des concentrations variant de $\frac{N}{5}$ et $\frac{N}{250}$, la courbe représentative de ces titrations ne possède qu'un seul point d'inflexion bien marqué. Ce point correspond à 2 mol. CuSO_4 pour 4,2 à 4,4 mol. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Cela paraît confirmer les vues de Rosenheim et Steinhäuser¹ qui n'admettent que l'existence d'un seul hyposulfite cupro-sodique dont la formule serait $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Les autres produits mentionnés dans la littérature n'étant, à leur avis, que des mélanges ou des solutions solides des deux composants. Pour former $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ il faudrait 2 mol. CuSO_4 pour 4 mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. L'écart existant entre ce chiffre théorique et la

¹ Z. für anorg. Chemie 25, 12.

valeur que les auteurs ont observée peut s'expliquer par la formation de solutions solides, c'est-à-dire de cristaux mixtes renfermant $\text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$. $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$. Le fait que le précipité ne se forme que lentement alors même que la réaction qui lui donne naissance est instantanée, montre que ce produit doit exister en fausse solution. Cela est confirmé par des mesures de conductivité qui reste constante pendant la précipitation. Le passage lent de l'état micellaire à l'état cristallin doit favoriser les formations de cristaux mixtes et par conséquent l'écart entre le point final théorique et le point final observé. $\text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$. $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ se dissout dans un excès de $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ pour former des complexes solubles. La constitution de ceux-ci n'a pas pu être déterminée avec certitude.

M. J. Amann. — Les solutions des *sulfures et des hyposulfites alcalins* ne présentent pas de phénomènes particuliers sous l'ultramicroscope. Par contre, les solutions aqueuses des polysulfures et des sulfhydrates sont décomposées avec formation d'une photophase micellaire consistant très probablement en S (soufre insoluble). De même, toutes les solutions du Soufre dans CS_2 , CCl_4 , $\text{C}_6 \text{H}_6$ et homologues, alcool amylique, térébenthine, etc., sont très sensibles à l'action actinique et présentent une photophase de S colloïdal. La fixation sur les parois des micelles de photophase par adsorption, est d'autant moindre que la viscosité de la phase liquide est plus considérable.

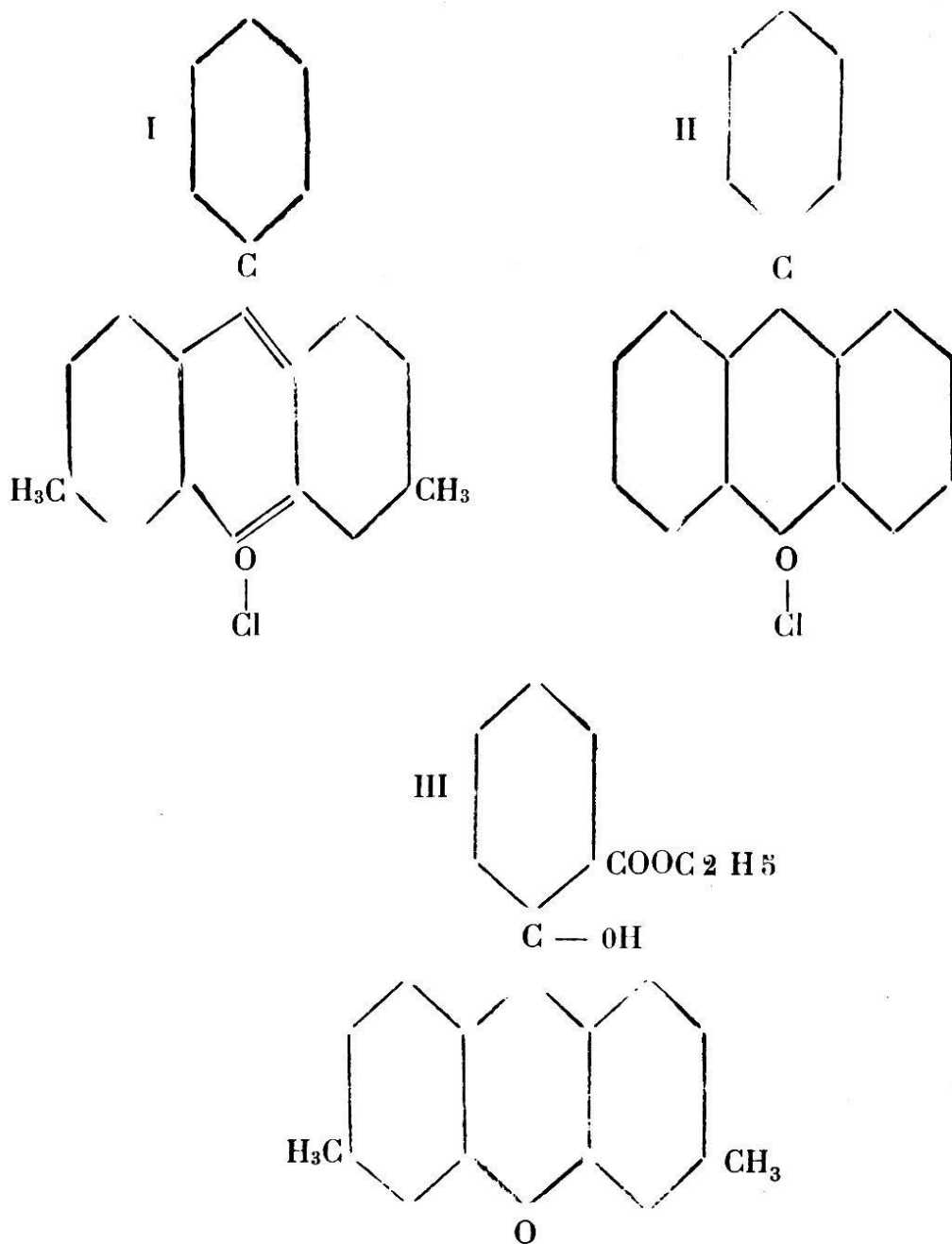
La plupart des solutions d'iodoforme sont décomposées très rapidement par la lumière, même à l'abri de l'air, avec formation d'une photophase micellaire. La sensibilité de ces solutions paraît répondre aux règles suivantes :

1. Les dissolvants violets de l'iode (CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 , etc) donnent des solutions extrêmement photosensibles.
2. Les dissolvants rouges ($\text{C}_6 \text{H}_6$) donnent des solutions moins sensibles.
3. Les dissolvants jaunes et bruns de l'iode donnent des solutions qui sont peu ou pas photosensibles.

Les solutions dans l'essence de térébenthine et de l'alcool amylique, qui agissent comme oxydants, sont très sensibles. La solution amylique présente très nettement le phénomène de la cristallisation instantanée de l'iodoforme par l'action de la lumière.

SÉANCE DU 19 MAI 1911.

MM. **Kehrmann** et **Knop**. — *Sels d'oxonium*. — Les sels du diméthylphénylxanthonium (I) sont beaucoup plus stables que ceux du phénylxanthonium (II)¹



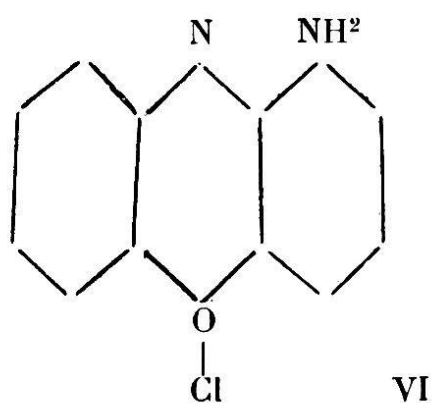
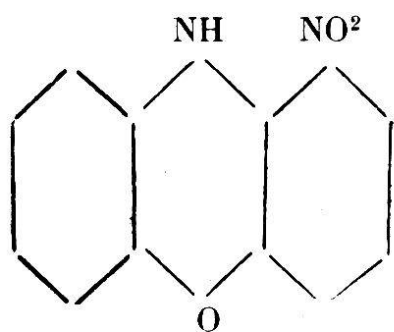
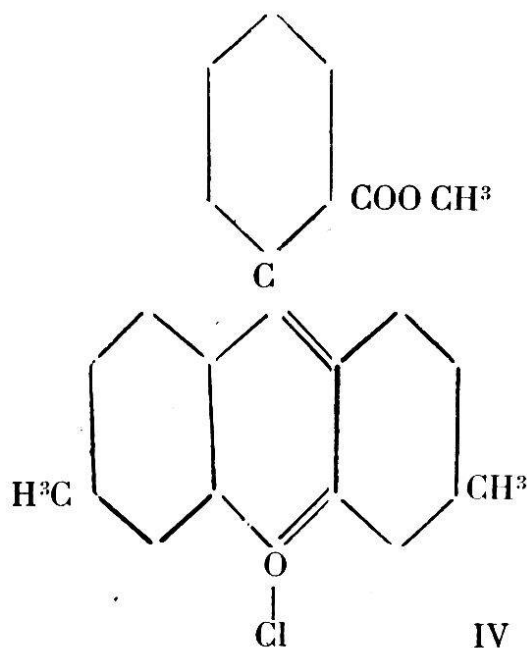
Le chlorure II ne cristallise qu'en combinaison de HCl², tandis que l'iodure et le bromure du dérivé diméthylque précipitent en solution aqueuse acidulée après addition de bromure et iodure de potassium.

¹ Bünzli u. Decker. *Ber. d. chem. Ges.* 37. 2931 (1904).

² *Lieb. Ann.* 370. 159 (1909).

Une solution de 0,05 gr. de xanthidrol dans 1 cc d'acide sulfurique concentrée, est troublée par 5 gr. d'eau et décolorée par 50 cc d'eau, tandis que l'on peut dissoudre dans 5 litres d'eau une solution analogue de diméthylxanthidrol sans que la base précipite. Nœlting et Leonhardi ont déjà constaté que les sels d'oxonium de l'éther éthylique, de l'acide diméthylxanthidrolcarbonique ne sont guère hydrolysés par l'eau. On obtient facilement à l'état cristallisé les halogénures simples de l'éther méthylique correspondant. Le chlorure cristallisé en aiguilles jaunes facilement solubles dans l'eau, d'un goût amer et qui correspond à la formule IV. Le bromure est jaune orange, l'iodure vert noirâtre, les deux solubles à l'eau avec couleur jaune.

Kherrmann et Lœwy ont réduit en 1-amino-phénoxazine, le 1-nitro-phénoxazine récemment préparé par Ullmann (V). Le produit de la réduction avait été transformé en sels de 1-amino-phénazoxonium moyennant Fe Cl_3 . Ainsi le chlorure VI forme des cristaux vert-noirâtre



¹ *Dissert. Zurich*, Seemann C¹⁸.

² *Lieb. Ann.* 366. 110. (1909).

facilement solubles dans l'eau avec coloration verte. La solution aqueuse neutre ne se maintient que peu de temps à la température ordinaire; la solution acidulée est plus stable.

M. P. Dutoit. — *Volumétrie physicochimique.* — Les méthodes des différences de potentiels avec électrode rotative et polarisation cathodique¹ est susceptible d'une grande généralisation. On obtient les différences de potentiels Cd/Cd " Ni/Ni " (Otéro y Garcia) Zn/Zn " (H Reywska) moyennant des électrodes amalgamées. Dans des solutions de mélanges de Cu, Zu, Cu, Cd, Cu Ni le sulfure de sodium précipitant le cuivre *quantitativement avant les autres* métaux ce réactif peut servir pour effectuer une séparation par une seule opération volumétrique suivie à l'électromètre. Ayant en vue de rendre la méthode des conductivités², utilisable pour la détermination des poids atomiques Guérini opère avec un pont de 5 m. de longueur, des quantités considérables de solutions diluées (2 l.) et en maintenant la température rigoureusement constante. Dans beaucoup de cas Ag Br, Ba SO⁴ en solution alcoolique) l'erreur ne dépasse pas 1/4000. On espère augmenter encore en précision. Les courbes de précipitation permettent de calculer la solubilité des précipités. Dans certains cas la méthode fait défaut à cause des phénomènes d'adsorption qui suivent certaines précipitations.

SÉANCE DU 15 JUIN 1911.

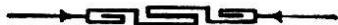
M. J. Amann fait une rectification relative à son travail intitulé : *Etude ultra-microscopique* des solutions d'iode (Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat. XLVII). Le théorème cité p. 46 est celui de Gibbs généralisé par Wo. Ostwald (Grundriss) et étendu par lui aux énergies de toutes espèces, alors que le théorème original de Gibbs ne se rapporte qu'à l'énergie mécanique (tension superficielle) M. Amann fait la démonstration d'un nouveau colorimètre qui permet la comparaison d'épaisseurs variables des liquides étudiés, et qui sera décrit ultérieurement.

M. P. Dutoit. — *Volumétrie physico-chimique.* — Une série d'essais ont prouvé que l'on peut aisément suivre la précipitation des métaux

¹ v. Weisse *Dissert.* Lausanne.

² *Jour. Chim. Phys.* Genève 8, 27, (1909).

lourds à l'état de sulfures par un sulfure alcalin. Les courbes de précipitation présentent toujours un point d'inflexion très net. Les seuls métaux où ce n'est pas le cas sont: le fer, l'arsenic, l'étain. Le cuivre présente la particularité que pour en précipiter une quantité donnée, la quantité de sulfure est de 3 % plus grande que pour précipiter une quantité équivalente d'argent, que ce ne serait nécessaire d'après le titre du sulfure déterminé par l'iode.



1911, 298