

**Zeitschrift:** Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft =  
Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della  
Società Elvetica di Scienze Naturali

**Herausgeber:** Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

**Band:** 69 (1886)

**Vereinsnachrichten:** Chimie

**Autor:** Marignac / Graebe / Claparède, Alex.

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.04.2025

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

**Chimie.**

*Président honoraire* : M. le prof. MARIGNAC, de Genève.

*Président* : M. le prof. GRÆBE, de Genève.

*Secrétaire* : M. Alex. CLAPARÈDE, de Genève.

Hugo Schiff et A. Piutti. Un isomère dextrogyre de l'asparagine. — Schumacher-Kopp. Observations faites au laboratoire de chimie analytique du canton de Lucerne. — F. Urech. Influence de la masse sur la vitesse de bromuration des acides gras. — Græbe et Fehr. Constitution de l'euxanthone. — Græbe et Julliard. Acide diphtalylique. — Græbe et Racine. Acide aldéhydrophtalique. — O. Billeter et Steiner. Transformation des diamines aromatiques en pseudothiocyanates. — P.-T. Cleve et Söderbaum. Isomérisation de l'acide platocalique. — H. Schiff. Nouvelle lampe microchimique et nouveau réfrigérant à boules. — H. Schiff. Les bases colorantes dérivées du furfurol.

M. le prof. Hugo SCHIFF, de Florence, présente *une nouvelle asparagine* qui a été découverte dernièrement dans son laboratoire et examinée par M. A. PIUTTI. Cette asparagine est dextrogyre, porte une facette hémiedrique à droite et est douée d'une saveur sucrée. Pour le reste, elle ressemble à l'asparagine ordinaire lévogyre et donne les mêmes dérivés. Les dérivés des deux espèces, s'ils sont actifs, conservent la rotation en sens contraire ; il en est ainsi, par exemple, des dérivés uriques obtenus au moyen de l'urée ou du cyanate potassique, ainsi que des deux acides malique et aspartique. Si l'on réunit en solution aqueuse, à quantités équimoléculaires, les deux acides aspartiques actifs provenant des deux asparagines, on obtient des cristaux d'un acide aspartique inactif qui a été appelé acide asparacémique. Les cristaux de ce dernier ressemblent beaucoup aux cristaux d'un acide

inactif qu'on obtient en chauffant les acides actifs à 180-190° en présence d'un peu d'eau.

Les deux asparagines, réunies dans les mêmes conditions, ne s'unissent en aucune manière, et jusqu'à présent il n'a pu être obtenu d'asparagine inactive. Vu cette circonstance et la saveur sucrée de la nouvelle asparagine, M. Schiff admet que celle-ci a une constitution chimique différente de celle de l'asparagine ordinaire lévogyre.

Dans la fabrique de M. G. Parenti, à Sienne, on prépare l'asparagine au moyen des vesces qui croissent dans les fentes, assez profondes, dont est sillonné le sous-sol de la ville. 6500 kilogrammes de vesces fraîches de 35 à 40 centimètres de hauteur donnent à peu près 20 kilogr, d'asparagine ordinaire et seulement 100 à 120 grammes d'asparagine dextrogyre.

Ces recherches seront continuées par M. A. Piutti. Les déterminations cristallographiques ont déjà été en partie exécutées par M. Grattarola.

M. le Dr SCHUMACHER-KOPP communique quelques observations qu'il a eu l'occasion de faire dernièrement en qualité de chimiste cantonal de Lucerne : 1° Empoisonnement (dû à la malveillance) des eaux du Righi-Staffel au moyen d'eaux d'égoût et de lavoir de cuisine, en août 1885. 2° Empoisonnement d'un enfant de trois ans avec de l'acide carbolique à 90 % donné par erreur comme médicament ; la mort s'en suivit dans l'espace de 12 minutes. 3° Empoisonnement de bétail à Kremsen (canton de Lucerne) ayant causé la mort de 9 vaches ; l'enquête n'est pas terminée, mais on l'attribue à la présence d'ivraie enivrante (*Lolium temulentum*) dans le fourrage.

4° Falsification d'un vinaigre avec de l'acide sulfurique ; coloration de vinaigres avec des couleurs d'aniline. 5° Remarques sur le vin glacier de Sierre et analyse d'un vin remontant à peu près à 1835. 6° Durée des conserves de lait préparées par l'Anglo-Swiss Condensed Milk Co à Cham ; il a été reconnu que les préparations de lait condensé, cacao et lait, café et lait, etc., se conservent très bien 7 ans ; un lait condensé *sans sucre* provenant d'une autre fabrique se décomposa et l'on trouva dans l'intérieur de la boîte de gros cristaux de sucre de lait. 7° Campagne contre les pressions de bière ; cette question qui a occupé le Tribunal fédéral et le Conseil fédéral, a eu pour résultat de faire interdire dans le canton de Lucerne toute pression à air atmosphérique, les pressions à acide carbonique étant seules tolérées maintenant.

M. le Dr F. URECH, professeur à Tubingue, a cherché à établir *la fonction suivant laquelle la masse chimique influe sur la vitesse de bromuration des acides gras.*

On trouve dans la littérature un assez grand nombre de données numériques sur la vitesse des réactions chimiques. Mais ces données n'ont pas encore été toutes formulées d'une façon rationnelle, c'est-à-dire comme fonction de la masse chimique active. Cependant il y a déjà 35 ans que des équations de vitesse pour les cas simples ont été établies, entre autres par Wilhelmy<sup>1</sup>, Berthelot<sup>2</sup>, Guldberg et Waage<sup>3</sup> et d'autres.

Les séries d'expériences sur la vitesse de bromuration

<sup>1</sup> *Annalen der Physik und Chemie*, 81, 413.

<sup>2</sup> *Annales de chimie et de physique*, vol. 85 et suite.

<sup>3</sup> Études sur les affinités chimiques. *Journal für praktische Chemie* (2). 19. 69.



des acides gras que M. Urech<sup>1</sup> a communiquées il y a 7 ans à la Section de chimie de la Société helvétique réunie à Saint-Gall n'ont pas été soumises non plus jusqu'ici à une expression rationnelle des vitesses successives de transformation. Il a été, en ce temps-là, seulement possible de constater des résultats généraux comme, par exemple, le parallélisme entre l'augmentation du poids moléculaire des acides et l'accroissement de la durée totale de réaction; puis la possibilité de distinguer trois périodes dans la durée totale, les périodes initiale et finale présentant une vitesse moindre que la période intermédiaire.

Mais si l'on introduit les valeurs expérimentales dans l'équation de vitesse normale qui paraît au premier abord applicable ici<sup>2</sup>, à savoir :

$$K = \frac{1}{t} \lg \left( \frac{u_0 v}{v_0 u} \right)$$

on n'obtient pas de constantes de vitesse concordantes pour les différentes déterminations d'une même série; la constante, c'est-à-dire le coefficient de transformation, augmente toujours dans le cours de la réaction. Par conséquent M. Urech a tiré les conclusions suivantes :

Il doit y avoir quelque influence accélératrice; or, si la température est maintenue constante, cette influence ne peut résulter que du système en réaction et elle a par conséquent pour cause les changements qui se produisent

<sup>1</sup> *Ber. d. d. ch. G.* XIII, p. 531.

<sup>2</sup> Dans cette équation,  $u_0$  et  $v_0$  désignent les quantités initiales de substances qui participent à la réaction et  $u$  et  $v$  les quantités non transformées au bout du temps  $t$ ;  $K$  est la constante de vitesse.

dans celui-ci. Ces changements consistent en ceci, c'est qu'à la place des substances primitives qui disparaissent (le brome et l'acide gras), il se forme deux nouveaux acides. La quantité d'acide devient donc toujours plus grande pendant la réaction, par rapport à la quantité de substance primitive non transformée; or, l'action accélératrice qu'exercent les acides (ainsi que les sels) sur la vitesse de réaction est un fait connu depuis longtemps <sup>1</sup> et elle a déjà reçu récemment une expression précise <sup>2</sup>. Cette action est de nature dynamique, puisque aucune réaction chimique n'a lieu et on a trouvé déjà pour beaucoup de cas qu'elle est proportionnelle à la conductibilité électrolytique des concentrations respectives <sup>3</sup>.

Cette action sur la vitesse de réaction se fait particulièrement sentir pour les systèmes dans lesquels la substance primitive et le produit présentent cette propriété dynamique à des degrés très différents d'intensité et dans lesquels la réaction n'est pas affaiblie et égalisée par la présence d'une trop grande quantité de dissolvant. La formule de vitesse normale qui concorde pour des solutions très étendues n'est plus applicable à des solutions très concentrées et anhydres <sup>4</sup>. Comme, dans ce dernier cas, la bromuration, par exemple, l'acide bromhydrique qui a une action particulièrement dynamique augmente toujours en quantité durant la réaction, il doit se pro-

<sup>1</sup> Berthelot, *Annales de Chim. et Phys.*, vol. 85 et suite.

<sup>2</sup> Spohr, *Journal f. prakt. Chem.* (2) Bd. 32, p. 266.

<sup>3</sup> Ostwald, *Journal f. prakt. Chem.* (2) Bd. 31.

<sup>4</sup> La vitesse d'estérification qui obéit cependant, même en système absolument concentré, à la formule normale (Berthelot), n'est pas en contradiction avec cette thèse, car l'influence des produits (eau et ester) sur la vitesse de réaction est à peu près nulle en comparaison des acides.

duire une action accélératrice qui va toujours en croissant; c'est en effet ce que montrent les données expérimentales.

L'auteur a cherché d'abord à établir l'expression mathématique de cette action accélératrice, puis à lier celle-ci à la formule normale

$$K = \frac{1}{t} \lg \left( \frac{u_0 v}{v_0 u} \right).$$

Il a trouvé en premier lieu pour l'acide valérique qu'il faut joindre comme facteur au terme exprimant la relation mutuelle des masses actives dans la formule normale, soit  $\frac{u_0 v}{v_0 u}$ , une puissance  $x$  de la quantité d'acide bromhydrique produit ( $\bar{u}$ ) divisée par la durée correspondante; de sorte qu'on a :

$$K = \frac{u_0 v}{v_0 u} (\bar{u})^x \frac{1}{t}$$

Si, dans cette équation, on introduit les valeurs expérimentales et qu'on suppose  $x=0,5$ , on obtient une concordance suffisante entre les valeurs de  $K$  pour les observations successives de toute la série :

$t = 30'$	$45'$	$65'$	$85'$	$95'$	$99'$	$111'$	$118'$	$130'$
$\lg K = \bar{2},897$	$\bar{2},883$	$\bar{2},853$	$\bar{2},860$	$\bar{2},855$	$\bar{2},866$	$\bar{2},868$	$\bar{2},857$	$\bar{2},856$

Mais, pour les autres acides, la concordance dans les valeurs de  $K$  ne s'observe que pour une partie de la durée totale de réaction. Du reste, un peu de réflexion montre bientôt que la valeur de  $x$ , calculée d'après l'équation ci-dessus,

ne saurait être qu'une valeur approximative et sommaire, car, outre l'acide bromhydrique, l'acide gras bromé doit aussi exercer une influence analogue sur la vitesse de réaction; et cette influence doit être proportionnelle à sa conductibilité électrolytique, celle-ci étant seulement beaucoup plus faible que celle de l'acide bromhydrique. La fonction  $(\bar{u})^x$  doit par conséquent être décomposée en  $(\bar{u})^p(\bar{v})^q$ ; ou bien, comme  $\bar{u}$  est l'équivalent de  $\bar{v}$ , on peut poser  $(\bar{u})^{p+q} = (\bar{u})^x$ .

Mais il y n'y a aucune raison pour ne pas admettre que les substances qui donnent lieu à la réaction n'exercent, aussi bien que les produits, une influence sur la vitesse. Il faut donc introduire au dénominateur l'expression de cette influence et l'on a :

$$K = \frac{u_0 v}{v_0 u} \cdot \frac{(\bar{u})^x}{u^m v^r} = \frac{1}{t} \quad (\text{I})$$

Lorsque  $u$  est l'équivalent de  $v$ , on peut remplacer cette équation par :

$$K = \frac{u_0 u}{u_0 u} \cdot \frac{(\bar{u})^x}{u^{m+r}} = \frac{(\bar{u})^x}{u^y} \quad (\text{II})$$

Pour trouver la valeur des exposants dans l'équation I qui contient quatre grandeurs inconnues,  $x$ ,  $m$ ,  $r$  et  $K$ , il faut établir trois équations dont chacune exige les valeurs de deux déterminations faites dans des temps différents :

$$1. \quad K = \frac{u_0 v_1}{v_0 u_1} \cdot \frac{(\bar{u})^x}{u_1^m v^r} = \frac{u_0 v_2}{v_0 u_2} \cdot \frac{(\bar{u}_2)^x}{u_2^m v_2^r} = K$$

$$2. \quad K = \frac{u_0 v_3}{v_0 u_3} \cdot \frac{(\bar{u}_3)^x}{u_3^m v_3^r} = \frac{u_0 v_4}{v_0 u_4} \cdot \frac{(\bar{u}_4)^x}{u_4^m v_4^r}$$

$$3. K = \frac{u_0 v_5 \cdot (u_5)^x}{v_0 u_5 \cdot u_5^m v_5^r} = \frac{u_0 v_6 \cdot (u_6)^x}{v_0 u_6 \cdot u_6^m v_6^r}$$

Les expressions pour  $x$ ,  $m$  et  $r$  obtenues algébriquement au moyen de ces trois équations sont très longues.

Elles sont plus simples pour le cas qui correspond à l'équation II ; ici deux équations suffisent pour calculer  $x$  et  $y$ .

En ce qui concerne le cas particulier de la bromuration, les hypothèses sur lesquelles reposent les équations I et II ne sont pas tout à fait justifiées, car le brome n'influence pas la vitesse de réaction comme le font les acides (de même qu'il ne possède pas, comme on sait, de conductibilité électrolytique); il oppose plutôt à la vitesse de réaction une résistance qui diminue à mesure qu'il disparaît. Si on fait donc abstraction du brome, l'équation devient

$$K = \frac{u_0 v}{v_0 u} \cdot \frac{(\bar{u})^x}{u^y} \cdot \frac{1}{t}$$

De cette manière, avec les données de quatre déterminations en série, on calcule pour l'acide valérique :

$$\begin{aligned} x &= 0,521 \\ \text{et} \quad y &= - 0,07 \end{aligned}$$

D'où l'on a :

$$\begin{array}{cccccccc} t = & 30' & | & 45' & | & 65' & | & 85' & | & 99' & | & 111' & | & 118' & | & 130' \\ \lg K = & 0,948 & | & 0,958 & | & 0,987 & | & 0,980 & | & 0,977 & | & 0,980 & | & 0,992 & | & 0,998 \end{array}$$

Pour d'autres acides, la concordance des valeurs de  $K$  entre elles ne s'observe que pour une partie de la durée

totale de réaction. Les raisons en peuvent être les suivantes :

1° La réaction n'est pas si simple que nous l'avons supposée; il se produit plusieurs réactions commençant simultanément ou successivement (dibromuration), et il faudrait pour cela établir des équations de superposition.

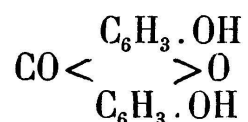
2° De même que la conductibilité électrolytique, l'influence sur la vitesse de réaction est plus compliquée que nous ne l'avons supposée et représentée ci-dessus; il faudrait la rendre à peu près comme suit :

$$1 = \frac{u_0 v}{v_0 u} \cdot \frac{1}{t} \left\{ C_1 \frac{(\bar{u})^x}{u^m v^r} + C_2 \left( \frac{(\bar{u})^x}{u^m v^r} \right)^2 + \dots \right\}$$

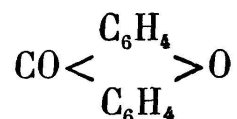
Dans cette formule  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes différentes.

M. le prof. GRÆBE communique ses recherches *sur la constitution de l'euxanthone*, corps qui se retire du *jaune indien*; le jaune indien contient, à côté des sels d'acide euxanthique, des quantités plus ou moins grandes d'euxanthone libre. Dans les qualités chères, il n'y en a presque pas, mais on en trouve d'autant plus que le prix est moins élevé.

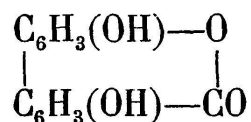
La formule de l'euxanthone donnée par Wichelhaus



est celle qui s'accorde le mieux avec l'étude des réactions; l'euxanthone peut se transformer en une cétone obtenue aussi par l'acide salicylique, le diphenylène-cétone-oxyde :

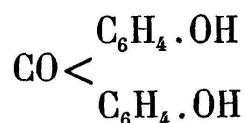


Cependant, d'après les observations de Spiegler, ni l'euxanthone, ni cette k tone ne donnent la réaction de Meyer avec l'hydroxylamine ; il n'y a pas non plus de réaction avec la phénylhydrazine. C'est pour ce motif que Spiegler a proposé pour l'euxanthone une autre formule, non plus celle d'une k tone, mais celle d'une lactone :

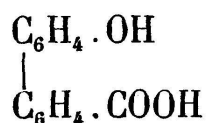


Mais il y a des réactions qui s'opposent à ce qu'on en fasse une lactone ; c'est l'étude de ces réactions qu'a faite M. Gr be, en collaboration avec M. le Dr FEHR, et elle leur a montré que la formule de Wichelhaus est préférable à celle de Spiegler.

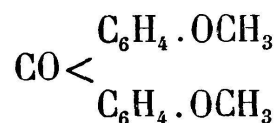
Lorsqu'on chauffe le diphénylène-k tone-oxyde avec la potasse caustique, on a l'addition d'une molécule d'eau ; le corps obtenu a, d'après MM. Gr be et Fehr, la constitution suivante :



Avec la formule de Spiegler, on devrait obtenir un corps dérivant du diphényle :



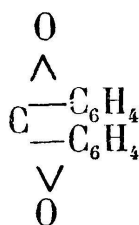
Or, les réactions ne sont pas en faveur de cette dernière formule. On obtient des éthers, comme l'éther méthylique,



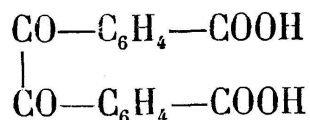
qui se combinent avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine et qui ne sont pas saponifiés lorsqu'on les chauffe avec la potasse caustique. Ils ne peuvent donc pas dériver de la formule de Spiegler.

Ce corps dihydroxylé forme aussi un dérivé diacétylé ; il faut le regarder comme l'orthodioxybenzophénone.

Pour expliquer le fait que le diphenylène-kétone-oxyde ne se combine pas avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine, tandis qu'il se transforme en benzophénone dihydroxylée, on pourrait peut-être attribuer à la première combinaison la formule suivante :

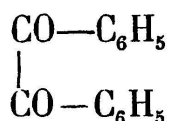


M. GRÆBE expose en outre des recherches *sur l'acide diphtalylique*. La formule la plus vraisemblable pour cet acide est :

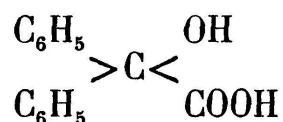


On peut donc le comparer avec le benzile :

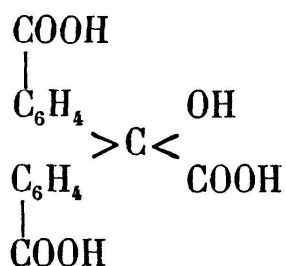




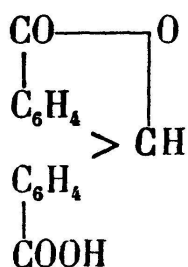
On sait que ce dernier corps se transforme facilement, sous l'action de la potasse caustique, en un acide monobasique :



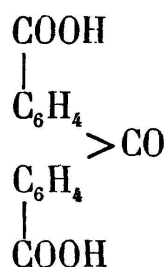
On pouvait donc espérer obtenir avec l'acide diphtalique un acide correspondant. En effet la potasse caustique réagit très facilement ; on devrait obtenir ainsi un acide tribasique :



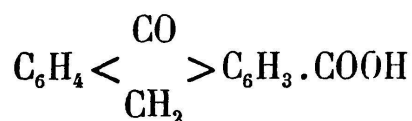
Mais la réaction va plus loin ; il y a immédiatement perte d'eau et d'acide carbonique et l'on obtient un acide bien cristallisé qui est le point de départ d'une série de corps également bien cristallisés ; cet acide a la constitution d'un acide lactonique :



Ce travail, commencé par M. Græbe, a été continué par M. JULLIARD. L'acide est, d'après cette formule, un dérivé du diphenylméthane. Par oxydation, M. Julliard a obtenu un acide bibasique qui a la propriété de se combiner avec la phénylhydrazine :

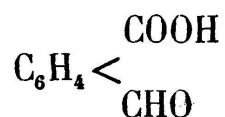


Par réduction avec l'acide iodhydrique et le phosphore, l'acide à constitution lactonique donne un dérivé de l'antracène qui doit être :

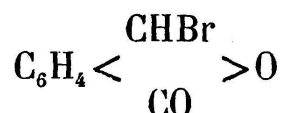


et qui, par oxydation, se transforme en acide anthraquinone-carbonique.

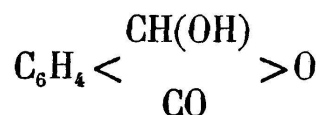
M. GRÆBE fait connaître encore un travail de M. RACINE qui a préparé l'*acide aldéhydophtalique* cherché depuis longtemps :



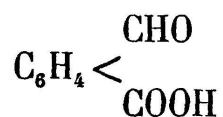
Il l'a obtenu à l'aide de la phtalide, en y introduisant du brome à une température voisine de 150°. On obtient :



En traitant ce corps par l'alcool étendu, le brome n'est pas remplacé par OH. Au lieu du corps :



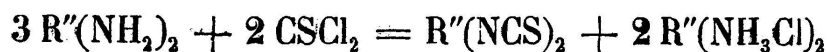
on obtient celui-ci :



Le corps obtenu présente les réactions des aldéhydes, se combine à la phénylhydrazine et à l'hydroxylamine et donne avec l'aniline un produit de condensation.

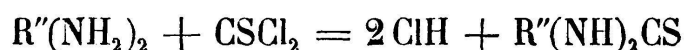
M. le prof. O. BILLETER, de Neuchâtel, communique les principaux résultats d'un travail que M. A. STEINER a fait avec son concours, et dont la première partie a été publiée dans le *Berliner Berichte*, et en résumé dans les *Archives*.

Rathke a démontré que le chlorure de thiocarbonyle,  $\text{CSCl}_2$ , agit sur les monamines primaires en les transformant en *pseudothiocyanates* correspondants. Les auteurs ont appliqué cette réaction aux diamines aromatiques. Mis en présence en solution dans le chloroforme, les ingrédients se décomposent d'après l'équation suivante :



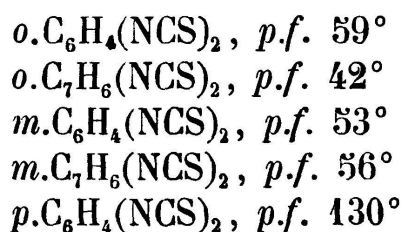
Au lieu de se servir de la base libre, il est beaucoup plus avantageux d'employer la solution aqueuse et diluée de son chlorhydrate, et de la secouer avec la solution du chlorure de thiocarbonyle dans le chloroforme. Le chlorhydrate est peu à peu décomposé par l'eau, la base, mise en liberté, passe dans le chloroforme, où elle subit la réaction indiquée, le chlorhydrate régénéré entrant de nouveau dans la solution aqueuse. A mesure que celle-ci s'acidifie, on la neutralise avec un alcali.

Les méta- et para-diamines peuvent ainsi être transformées quantitativement en pseudothiocyanates. Quant aux orthodiamines, elles ne donnent qu'un rendement très faible, 10 à 20 %, vu que la plus grande partie en est convertie en monothio-urées :



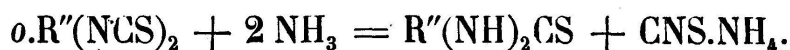
Les pseudothiocyanates de radicaux diatomiques (dithiocarbimides), qui ont été ainsi obtenus, sont tous solides, cristallisant à l'état d'aiguilles plus ou moins longues, blanches ou incolores. Ils sont très facilement solubles dans les dissolvants ordinaires, surtout les ortho- et méta-dérivés.

Les représentants suivants ont été étudiés :

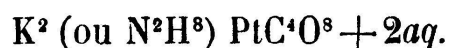


Tandis que les méta- et para-dérivés se combinent avec l'ammoniaque en produisant les dithio-urées correspon-

dantes, les ortho-dithiocarbimides donnent des monothio-urées et du thiocyanate d'ammonium.



M. le prof. P.-T. CLEVE, d'Upsal, a fait une communication sur un *cas d'isomérisie dans la chimie inorganique* découvert par un de ses élèves, M. SÖDERBAUM <sup>1</sup>, et fort difficile à expliquer. L'oxalate de platine (diatomique) donne avec l'oxalate de sodium deux sels doubles, qu'on obtient en dissolvant dans l'acide oxalique le platinate de sodium  $Na^2O, 3PtO^2, 6H^2O$ , produit qui se forme par la fusion du perchlorure de platine avec l'hydrate de sodium. On obtient d'abord des aiguilles minces d'un éclat métallique, rouge de cuivre, d'un sel déjà décrit par Döbereiner, et des eaux-mères un autre sel en aiguilles jaune citron. Tous les deux ont pour composition  $Na^2PtC^4O^8$ . Le premier contient 4 et le sel jaune 5 mol. *aq.* Les sels correspondants de potassium et d'ammonium contiennent le même nombre de molécules d'eau. Les sels foncés comme les sels jaunes ont pour composition



Ceci prouve que la différence ne dépend pas d'un nombre différent de molécules d'eau.

L'acide platocalique,  $H^2PtC^4O^8 + 2H^2O$ , est à l'état sec une masse rouge cuivre et d'un éclat métallique. Il se dissout dans une petite quantité d'eau froide avec une coloration bleue très intense, rappelant celle d'une solution d'indigo. Si l'on chauffe la solution ou si l'on étend

<sup>1</sup> Voyez *Bullet. Soc. chim. de Paris*, XLV, p. 188, 1886.

avec de l'eau, la couleur bleue passe au jaune. En saturant la solution bleue avec un alcali, on obtient un sel foncé. De la solution jaune, on obtient au contraire des sels jaunes.

La seconde partie de la séance a eu lieu dans le grand amphithéâtre de l'École de Chimie.

M. le prof. SCHIFF a présenté et fait fonctionner deux nouveaux appareils de laboratoire :

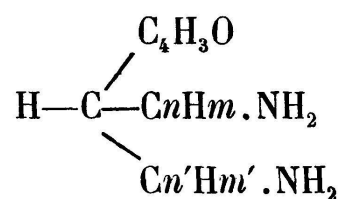
1° Une *lampe microchimique à vis régulatrice*. Le pied de cette lampe est formé par le disque même de la vis qui règle la dimension de la flamme au moyen d'un cône placé au-dessus ; la lampe n'a que 4 cm. de hauteur et porte à sa partie supérieure un cube en cuivre jaune de 15 mill. de côté.

2° Un *réfrigérant à boules*. Cet appareil consiste en un tube à 2, 3 ou 4 élargissements en boule ; le tube est soudé par ses deux extrémités à l'intérieur d'un manchon de verre de 45 à 50 millim. de diamètre. A la partie supérieure de ce manchon est soudé un petit tube à deux branches pour l'entrée et la sortie de l'eau (l'eau qui entre est conduite jusqu'au fond du manchon par un tube en caoutchouc). Cet appareil rend de grands services comme réfrigérant ascendant et peut s'employer aussi très bien dans les distillations fractionnées.

M. SCHIFF fait en outre une communication sur les *bases colorantes dérivées du furfurol*. Le type de ces composés est la combinaison  $C_5H_4O_2, 2C_6H_7N, HCl$ , analysée en 1869 par Stenhouse. M. Schiff s'est occupé de ces

combinaisons depuis 1878. Le furfurol peut se combiner avec deux bases différentes, soit monamines, soit diamines, amines primaires et secondaires, amines nitrées, etc. Les sels sont colorés en rouge-fuchsine très intense mais ils sont peu stables et leur décomposition ne donne plus naissance ni aux bases primitives, ni au furfurol.

Il a été établi par une longue série d'expériences que le groupe furane  $C_4H_3O$ , du furfurol  $C_4H_3O.CHO$ , ne prend pas part à la formation de ces couleurs rouges, mais que la réaction s'accomplit dans le groupe aldéhydique, par la substitution à l'oxygène de deux restes de molécules de base aromatique. Les rouges furfuroliques sont les sels d'une base ainsi constituée :



c'est-à-dire d'un *diamido-triphénylméthane* dans lequel un noyau phénique est remplacé par le noyau furane  $C_4H_3O$  (analogue au thiophényle  $C_4H_3S$ ).

M. Schiff montre, à l'aide d'une solution concentrée d'acétate d'aniline, que la production de ces matières colorantes très intenses peut facilement servir à déceler la formation de furfurol dans une foule de décompositions. Ce corps se forme en très petite quantité dans beaucoup de réactions, ainsi dans la distillation sèche de  $\frac{1}{100}$  de milligr. de sucre et d'autres hydrates de carbone, dans la fumée du tabac, lors de la cuisson des légumes, de la torréfaction du café, au commencement de la distillation sèche du papier, des glucosides, des acides citrique et tartrique, etc. En revanche, il ne se forme aucune trace

de furfurol ni avec l'acide méconique, ni avec l'acide cholalique; le premier de ces acides ne saurait, par conséquent, être considéré comme un acide furane-tricarbo-  
nique; d'autre part, il n'est nullement probable qu'il existe dans le second un résidu du glycogène du foie uni, par élimination d'eau, à un résidu d'acide oléique.

M. Schiff expose encore sa *méthode de préparation de l'alcool furfurolique* et ses expériences *sur la préparation du dichlorure de furfurol*  $C_4H_3O.CHCl_2$ , qui, jusqu'à présent, n'a pu être séparé de l'oxychlorure de phosphore.

### Géologie.

*Président* : M. le prof. G. CAPELLINI de l'Université de Bologne.

*Secrétaire* : D<sup>r</sup> HANS SCHARDT, à Montreux.

- A. Heim. Déformations subies par les fossiles sous l'action des soulèvements géologiques. — Carl Schmidt. Pétrographie du N. O. des Grisons. — Lory. Cristaux microscopiques dans les roches sédimentaires des Alpes du Dauphiné, etc. — Ed. Greppin. Fossiles de la grande Oolithe. — Edm. de Fellenberg. Tronc d'arbre fossile dans le gneiss du Haslithal. — A. Baltzer. Profil de la Grimsel et tronc d'arbre du gneiss. — Vilanova. Gisement fossilifère de l'éocène d'Alicante. — Henri Golliez. Stratigraphie de l'étage hauterivien de Sainte-Croix. — Hébert. Terrains sédimentaires les plus anciens du N. O. de la France. — E. Renevier. Compte rendu sur les excursions géologiques dans les Alpes vaudoises. — De Sinner. Blocs erratiques à Yverdon. — Hans Schardt. Structure de la chaîne des Dents du Midi. — G. Maillard. Fucoïdes du flisch. — H. de Saussure. Structure de l'isthme de Corinthe. — Steinmann. Structure géologique des Andes de l'Amérique du sud. — Heim. Collections de démonstration. — C. Mœsch. Géologie de la Schwalmern et du Sulegg-grat.

Dans l'assemblée générale du 10 août, M. le prof. Alb. HEIM, de Zurich, a parlé de la *déformation subie par les*