Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 42 (1916)

Rubrik: Compte rendu des séances de la Société de chimie de Genève

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

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

COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

Séance du 11 mai 1916

A. Bach. Réactions de la peroxydase purifiée. — L. Krall. Les ferments en tannerie. — R. C. Sabot. Méthode de détermination de la radio-activité des minéraux. — A. Pictet et P. Stehelin. Synthèses de bases pyridiques.

M. A. Bach parle des *réactions de la peroxydase* de l'extrait de raifort purifié par ultrafiltration ; ces réactions sont très différentes de celles de l'extrait brut, ce qu'il faut attribuer au fait que l'ultrafiltration éloigne des cristalloïdes de nature acide. L'extrait purifié donne avec l'orcine et avec la benzidine une coloration brun rouge, avec l'aniline une coloration brun jaune, avec la p-phénylène-diamine une coloration rouge ; il est sans action sur la diméthylaniline et la diéthylaniline ; dans les mêmes conditions, l'extrait non purifié colore l'aniline en violet, la benzidine en bleu foncé, la p-phénylène-diamine en violet foncé puis en jaune brun, la diméthyl et la diéthylaniline successivement en jaune, brun, vert et violet ; il ne donne pas de coloration avec l'orcine.

L'extrait ultrafiltré oxyde l'o-crésol et la saligénine en présence de peroxyde d'hydrogène ; il y a formation d'une masse résineuse brune, qui est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et facilement soluble dans l'alcool. L'aldéhyde salicylique n'est pas attaquée par le système oxydant, sauf après addition de phosphate dialcalin ; l'acide salicylique n'est oxydé en aucun cas.

M. L. Krall donne un aperçu de *l'emploi des ferments dans la tannerie*. Cet emploi trouve sa place dans les opérations de nettoyage qui précèdent le tannage proprement dit et qui ont pour but de débarrasser la peau de certaines substances nuisibles à la formation d'un bon cuir. Ces opérations sont plus ou moins compliquées suivant la sorte de cuir que l'on veut obtenir. Dans cer-

tains cas il faut avoir recours à l'action de ferments protéolytiques. Jusqu'à ces dernières années, on se servait exclusivement pour cela des excréments de chiens. Leur action a été étudiée en 1894 par Dood, qui reconnut qu'elle était due au pouvoir à la fois déchaulant et protéolytique qu'ils possèdent. L'auteur passe en revue les différents succédanés qui ont été proposés, ainsi que les essais que l'on a faits pour rendre l'emploi de la fiente plus rationnel.

M. R.-C. Sabot décrit une *nouvelle méthode de détermination de la radio-activité des minéraux*. Au cours d'une étude cristallographique et optique de minéraux des pegmatites de Madagascar, il a eu l'occasion d'examiner plusieurs minéraux radio-actifs : monazite, columbite, euxénite, ampagabéite, ilménite. Pour obtenir des mesures exactes des impressions photographiques, il a placé dans des godets identiques, entourés de feuilles de plomb, des prises de 2 gr. des poudres de chacun de ces minéraux ; ces poudres étaient rigoureusement du même grain. Une même plaque photographique, très sensible, divisée en fragments de 3 $\times$ 3 cm. a été impressionnée par les faisceaux de rayons actifs émis par ces poudres. Les fragments de plaque, exposés pendant des temps variés, ont été développés simultanément, et ont fourni des images d'intensités diverses, qui ont été mesurées au photomètre de Lummer. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux que fournissent, dans les mêmes conditions, la carnotite du Colorado et la pechblende de Joachimstal. Plusieurs prises de ce dernier minéral ont servi aussi à déterminer la courbe établissant la relation qui existe entre l'intensité de l'image et la durée d'exposition. Cette courbe a permis de calculer la durée d'exposition de la pechblende donnant une image d'intensité égale à celle fournie par les autres minéraux ; on a pu établir ainsi la puissance radio-active de chacun d'eux, et on a trouvé que ces valeurs, qui concordent du reste avec celles que fournit le procédé à l'électroscope, sont plus élevées que ne le veut la composition chimique. Le rapport : $\frac{\text{activité par gramme d'uranium dans le minéral}}{\text{activité par gramme d'uranium dans } UO_2}$, que Mme Curie avait trouvé égal à 4,6-4,7 atteint 7,53 pour l'ampangabéite. Cette forte augmentation rend impossible le dosage photométrique des éléments radio-actifs. Elle peut être attribuée à une concentration sur place des éléments actifs, car chez l'euxénite, qui est déjà légèrement décomposée, le rapport est de 5,73, et chez l'ampangabéite, qui n'est autre chose qu'une euxénite très hydratée, il atteint 7,53. Il semble logique, lorsque l'on considère ces chiffres, de supposer que l'euxénite absolument fraîche fournirait un chiffre voisin de 4,7. Cet enrichissement en éléments radio-actifs peut être expliqué,

soit par une absorption de solutions radifères par la masse poreuse, soit par une décomposition de l'euxénite en présence d'eau contenant en dissolution des sels capables d'insolubiliser le radium et le mésothorium.

M. le prof. A. Pictet a observé, en collaboration avec M. P. Stehelin, quelques cas de *formation de bases pyridiques* par condensation de cétones et d'amides. On sait que l'acétone, soumise à l'action déshydratante de l'acide sulfurique, se convertit en mésitylène. Il était donc probable qu'en remplaçant, dans cette réaction, une partie de l'acétone par de l'acétamide on obtiendrait la *triméthylpyridine symétrique :*

$$\begin{array}{ll} & CH_3 \\ CH_3 & CO—CH_3 \\ CH_3\text{-}CO & NH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ HC{=}C\text{-}CH \\ CH_3\text{-}C{=}N\text{-}C\text{-}CH_3 \end{array} \quad + \quad 3H_2O\ .$$

L'expérience a montré que cette condensation ne peut être réalisée à l'aide de déshydratants (H_2SO_4, P_2O_5, $ZnCl_2$), car ceux-ci exercent tout d'abord leur action sur l'amide et la transforment en nitrile ; mais on arrive au résultat voulu par l'emploi de la chaleur seule. En chauffant à 250°, en tubes scellés, un mélange d'acétamide (1 mol.) et d'acétone (2 mol.), les auteurs ont obtenu, quoique avec un rendement très faible (2-3 %), une base de formule $C_8H_{11}N$, qu'ils ont trouvée identique à la triméthylpyridine symétrique de Hantzsch.

Par une réaction toute semblable, la benzamide et l'acétophénone, chauffées ensemble à 275°, leur ont fourni la *triphénylpyridine*. Ici, le rendement est un peu meilleur (9 %).

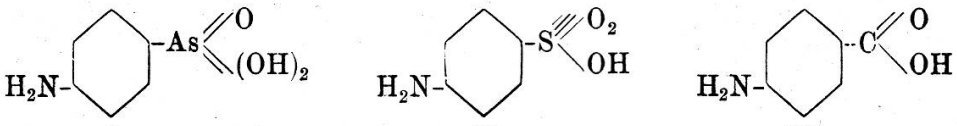
Une synthèse analogue de la pyridine, par condensation de la formamide et de l'aldéhyde acétique, n'a pu être effectuée, à cause du peu de stabilité de la formamide, qui se décompose avant de se condenser. En revanche, MM. Pictet et Stehelin ont obtenu une petite quantité d' *α-picoline* en faisant réagir, à la température de 280°, la paraldéhyde sur l'acétamide.

Séance du 8 juin

E. Noelting. Colorants renfermant de l'arsenic. — S. Posternak. Nouveaux isomères de l'acide stéarolique. — W. Merki et S. Reich. Acide dichloro-azo-benzoïque. — T. Challet. Nouveaux réfrigérants.

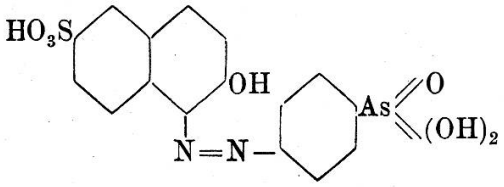
M. le prof. E. Noelting fait une communication sur les *matières colorantes organiques renfermant de l'arsenic*. Les colorants dérivant de l'*acide p-amino-phénylarsinique* (I) sont

analogues par leurs nuances à ceux qui dérivent de l'acide sulfanilique (II) et de l'acide p-aminobenzoïque (III)



I II III

Mais ils s'en distinguent par leur faculté de tirer sur mordants, qui est plus grande que celle des dérivés de l'acide aminobenzoïque, et que les dérivés de l'acide sulfanilique ne possédent pas du tout. Cette faculté est particulièrement prononcée chez le composé que l'acide p-amino-phénylarsinique forme avec l'acide naphtolsulfonique 2.6



Les colorants en question se fixent, en tons orangés, non seulement sur les mordants usuels (Al, Cr, Fe) mais aussi sur Ti, Zr, Th, Y, Be, Sn, Bi (pas sur Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn, Pb, Sb).

Etant donné qu'on ne manque pas de colorants orangés pour mordants, ceux de l'acide p-amino-phénylarsinique ne semblent pas être appelés à une application industrielle, étant assez coûteux et peut-être vénéneux.

L'acide phosphoré correspondant, NH_2-C_6H_4-$PO(OH)_2$, qui a été préparé par Michaelis, se comporterait certainement d'une manière analogue ; mais M. Noelting ne l'a pas encore examiné à ce point de vue.

M. S. Posternak a préparé quelques *nouveaux isomères de l'acide stéarolique*. Des 16 acides isomériques théoriquement possibles de la formule $C_{18}H_{32}O_2$, avec chaîne normale et triple liaison, on ne connaît jusqu'ici que les 4 suivants :

$T_{9,10}$ (Overbeck 1866) ;
$T_{6,7}$ (acide taririque, Arnaud 1900) ;
$T_{10,11}$, $T_{8,9}$ (Arnaud et Posternak 1910).

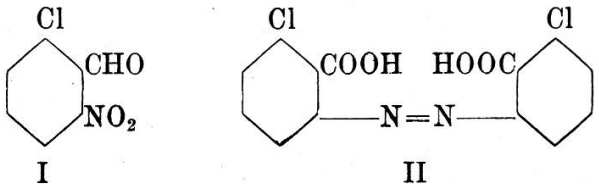
En fixant 2 mol. d'acide iodhydrique sur l'acide taririque, et en faisant agir la potasse alcoolique sur le produit, M. Posternak a obtenu un mélange des acides $T_{7,8}$, $T_{6,7}$ et $T_{5,6}$, qu'il a réussi à séparer.

L'acide $T_{7,8}$ cristallise dans l'alcool en longs prismes transparents, ressemblant à l'acide d'Overbeck et fondant à 49,25°. Son

dérivé diiodé (acide diiodo-élaïdique 7,8) est en paillettes fusibles à 68,25°. L'acide élaïdique 7,8 cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 96,5°. L'acide stéaroxylique 7,8 forme des paillettes jaunâtres et fond à 86,5° ; de son produit d'oxydation par l'acide nitrique fumant on a pu isoler l'acide pimélique.

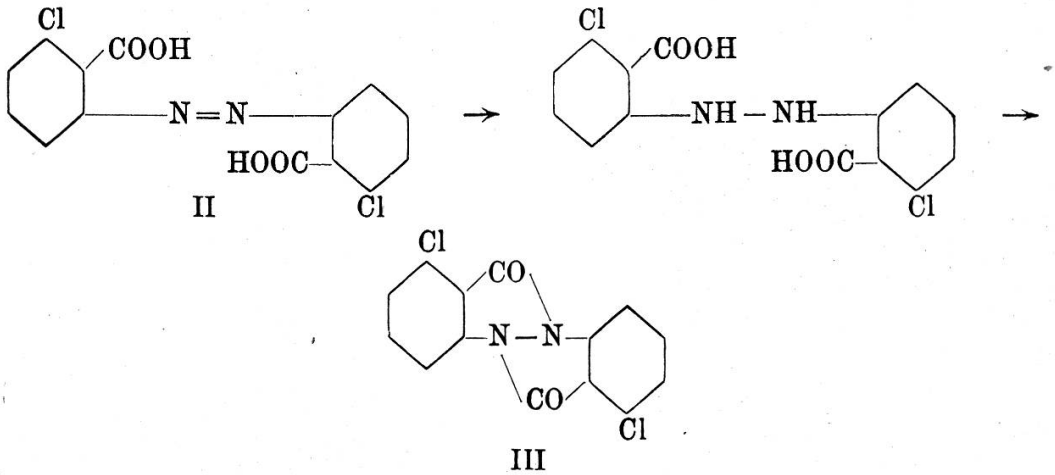
L'acide $T_{5,6}$ se présente sous la forme de paillettes nacrées ; son point de fusion est situé à 52.5°. L'acide diiodo-élaïdique 5,6 se dépose de sa solution alcoolique en fines aiguilles fusibles à 52°. L'acide élaïdique 5,6 fond à 47,5°. L'acide dioxystéarique 5,6 cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à 94°. L'acide stéaroxylique 5,6 est en paillettes jaunâtres, point de fus. 94° ; de son produit d'oxydation au moyen de l'acide nitrique fumant on a pu retirer l'acide tridécylcarbonique.

M. W. Merki communique les observations qu'il a faites, en collaboration avec M. S. Reich, sur un mode de formation de l'*acide dichloro-azo-benzoïque*. Voulant préparer l'acide 2-chloro-6-nitro-amygdalique, les auteurs ont fait agir l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde 2-chloro-6-nitrobenzoïque (I), puis ils ont saponifié le produit au moyen de l'acide chlorhydrique concentré. Chose curieuse, ils n'ont pas obtenu l'acide cherché, mais bien l'*acide dichloro-azobenzoïque* (II) :

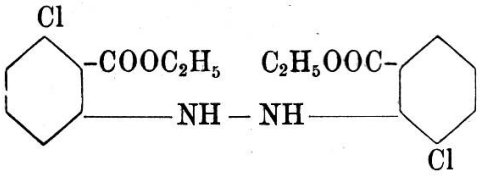


La constitution de ce dernier acide est prouvée par le fait que sa distillation avec la chaux fournit le m-dichloro-azobenzène.

Lorsqu'on le réduit, il subit une cyclisation avec départ de 2 mol. d'eau ; on obtient le composé III, qui est insoluble dans les acides et dans les alcalis, et sublime en belles paillettes jaune pâle :



Lorsqu'on soumet l'éther diéthylique de l'acide II à la réduction au moyen de l'hydrogène et du palladium, on obtient le dérivé hydrazoïque



que l'acide chlorhydrique convertit aussi dans le composé III.

M. T. Challet présente deux *nouveaux réfrigérants* qui possèdent les avantages suivants : grand pouvoir réfrigérant, petites dimensions, facilité de manutention, fragilité minime aux endroits des soudures.

A. P.