Recherches dans la région limitrophe entre l'isomérie et la polymorphie

Autor(en): **Pfeffer, Paul**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **42 (1916)**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-743313

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

directes de contact de l'hydrogène et de l'azote, puis d'extraction de l'azote de la cyanamide, l'auteur est arrivé à une méthode nouvelle qui n'attend que la sanction industrielle, les essais de laboratoire étant terminés, et les réactions étant de l'ordre quantitatif.

Voici le cycle des réactions de ce procédé :

Le magnésium est transformé en azoture.

L'azoture de magnésium est soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré, l'azote libéré est transformé en sulfure d'ammonium, et le magnésium passe à l'état de sulfure.

Ce sulfure est soumis à l'électrolyse avec du chlorure de magnésium afin d'obtenir le magnésium métallique pour reprendre le cycle des opérations.

L'avidité du magnésium pour l'azote est surprenante, la réaction est même violente. La facilité avec laquelle l'azoture de magnésium abandonne totalement son azote sous forme ammoniacale est encourageante. Ces constatations établies, il faut donc du magnésium préparé par un procédé pratique. L'électrolyse du mélange : chlorure de magnésium additionné de sulfure, est d'une grande simplicité, et permet d'obtenir le magnésium fondu directement dans le bain électrolytique sans diaphragme et sans fondant. Le cycle des réactions est maintenant parfait.

Les quelques formules suivantes illustrent la succession des réactions de ce procédé :

$$9Mg + 3N_2 = 3Mg_3N_2 \;;$$

$$3Mg_3N_2 + 12SH_2 = 9MgS + 3S(NH_4)_2 \;;$$

$$9MgS + 3MgCl_2 = 3Cl_2S_2 + 3S + 12Mg \;;$$

$$12Mg \rightarrow \left\{\begin{matrix} 3Mg \\ 9Mg \end{matrix}\right\} \text{cycle.}$$

La formation du chlorure de soufre est immédiate, et ce composé est condensé de suite à la sortie du bain électrolytique. Comme il n'a aucune action sur le magnésium, le diaphragme est inutile et le rendement est bon.

La formation de sulfure d'ammonium est intéressante au point de la préparation de la soude.

Paul Pfeiffer (Zurich). — *Recherches dans la région limitrophe entre l'isomérie et la polymorphie.*

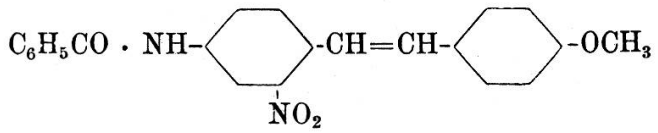
Les nitrométhoxystilbènes se rencontrent souvent sous deux formes différentes : l'une est jaune, l'autre orange. Les recherches ont démontré que c'est là un phénomène typique de transition entre la véritable isomérie chimique et la polymorphie et que ni

la chimie structurale, ni la stéréochimie, dans leurs formes actuelles, ne suffisent pour interpréter les faits expérimentaux. Peut-être pourrait-on considérer la forme jaune et la forme orange comme isomères énergétiques.

Les formes jaune et orange des nitrométhoxystilbènes ne peuvent exister qu'à l'état solide; leurs solutions sont complètement identiques, mais leurs couleurs varient d'une manière caractéristique avec la nature chimique du dissolvant. A température élevée, la forme labile est transformée en forme stable, de sorte qu'un seul point de fusion peut être observé. Il appartient, suivant le cas, soit à la forme jaune, soit à la forme orange.

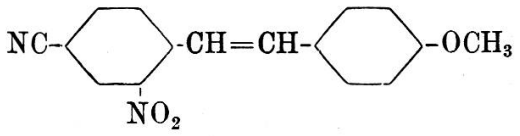
A propos des différences chimiques des deux formes, l'auteur a fait les constatations suivantes :

1° Du benzoyl-amino-nitro-méthoxystilbène



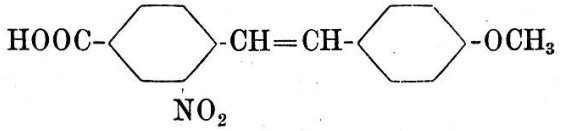
dérive une combinaison jaune avec l'acide acétique, orange avec l'acide trichloracétique. Après chauffage, le résidu de la combinaison jaune de l'acide acétique est le corps stilbénique *orange,* alors que la combinaison orange de l'acide trichloracétique donne naissance à la modification *jaune.*

2° Le cyano-nitro-méthoxystilbène



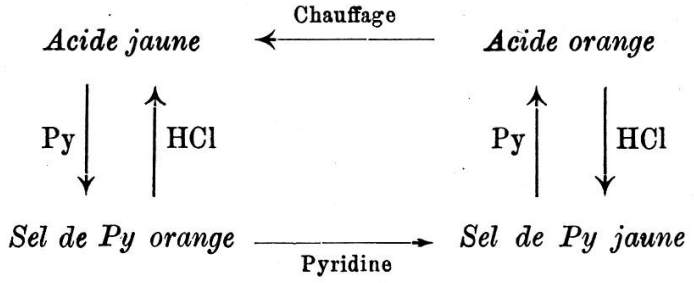
donne une combinaison jaune avec le benzène, orange avec le tétrachlorure d'étain. La première, en perdant le benzène, donne naissance au corps stilbénique orange, la seconde, sous l'influence d'acide chlorhydrique dilué, passe à la modification jaune qui est cependant toujours mélangée à une petite quantité de la forme orange stable.

3° L'acide nitro-méthoxystilbène-carbonique



se rencontre sous forme jaune et orange. De même que le sel de pyridine de cet acide peut être préparé dans les deux formes à couleur différente. Les relations suivantes sont uniformément

valables entre les deux modifications de l'acide et celles du sel de pyridine :



Le changement de couleur au passage de l'acide libre à l'état de de sel et vice-versa, est particulièrement frappant, il concorde aux observations mentionnées sous 1° et 2°.