**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles
**Herausgeber:** Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
**Band:** 4 (1922)

**Artikel:** Sur l'entrainement de l'arsenic et de l'antimoine par l'acool méthylique
**Autor:** Duparc, L. / Ramadier, L.
**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-742025

**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:** 13.07.2025

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

hémato-encéphalique a paru augmentée dans un certain nombre de cas. Dans aucun cas on n'a constaté de diminution de cette résistance.

2. L'administration prolongée d'alcool a produit dans tous les cas examinés une augmentation nette de la résistance de la barrière hémato-encéphalique.

3. L'arsenic administré sous forme d'arséniate de Na a produit dans quelques cas une augmentation de la résistance. Dans aucun cas il ne s'est manifesté de diminution.

4. Le phosphore a provoqué une diminution notable de la résistance normale de la barrière hémato-encéphalique. Toutefois les expériences sont trop peu nombreuses pour qu'on puisse se prononcer sur la nature même de cette altération.

En résumé, les quelques poisons pour lesquels peut s'établir l'accoutumance ont paru produire une augmentation de la résistance que la barrière hémato-encéphalique oppose à la pénétration de certains corps dans le liquide céphalo-rachidien et par conséquent à leur action directe sur les centres nerveux.

Par contre, les toxines bactériennes diphtérique, tétanique et la tuberculine affaiblissent nettement la fonction protectrice de la barrière hémato-encéphalique.

L. Duparc et L. Ramadier. — *Sur l'entraînement de l'arsenic et de l'antimoine par l'alcool méthylique.*

En 1905 l'un de nous montrait qu'en présence d'acide chlorhydrique concentré et d'alcool méthylique, l'arsenic au minimum pouvait être entraîné à la température ordinaire, par un simple courant d'air dirigé dans le ballon contenant la solution, sans barbottage à travers le liquide. En 1912 ces expériences ont été reprises par Moser et Perjatel qui proposèrent la méthode, pour la séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine et autres métaux du groupe. En février dernier, Moser et Ehrlich ont appliqué la même méthode pour la séparation de l'arsenic

[1] L. Duparc, H. Cantoni et Chautemps. Arch des Sc. phys, et nat., t. 19, p. 506, 1905

[2] L. Moser et F. Perjatel. Monatsefte für Chemie. 33, p. 797, 1912.

[3] L. Moser et Ehrlich. Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., N° 2, p. 430 et 437, 1922.

d'avec le molybdène, le wolfram, le vanadium, etc., et ont cherché à expliquer l'origine de l'entraînement de l'arsenic. Nous-mêmes, en 1921, avons repris nos anciennes expériences, ignorant que les auteurs cités travaillaient parallèlement sur le même sujet. Nos résultats sont un peu différents de ceux auxquels ils sont parvenus, notre travail ayant été orienté dans une autre direction. Nous avons tout d'abord répété nos anciennes expériences, en dissolvant $As_2O_3$ dans l'acide chlorhydrique concentré, et en introduisant la solution dans un ballon avec une quantité déterminée d'alcool méthylique. Le ballon communiquait avec un réfrigérant, connecté par une rallonge recourbée avec un Erlenmeyer, dont la tubulure était reliée avec un absorbeur de Winkler. L'appareil était étanche, les deux absorbeurs contenaient une solution de soude. On faisait varier la température en plongeant le ballon dans un bain d'eau, que l'on chauffait, puis on dirigeait par aspiration dans le ballon, un courant d'air qui arrivait par un tube dont l'extrémité restait à 2 centimètres environ au-dessus de la surface du liquide. Les premiers résultats obtenus figurent ci-dessous:

| $A_2sO_3$ pesé | HCl | Alcool | Tempér. | Durée | $As_2O_3$ passé, en % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1259 | 10 cc | 50 cc | 18° | 6 h 30 | 7.42 |
| 0,1272 | 8 cc | 50 cc | 18° | 8 h | 15.72 |

A la température ordinaire, l'entraînement est donc très faible, et exigerait probablement pour être total un temps considérable.

Nous avons alors traité $As_2O_3$ dissous dans HCl par un volume déterminé d'alcool méthylique saturé tout d'abord d'acide chlorhydrique gazeux, à froid, et opéré comme ci-dessus. Les résultats sont alors les suivants:

| $As_2O_3$ pesé | HCl | Alcool | Tempér. | Durée | $As_2O_3$ passé, en % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1041 | 4 cc | 40 cc | 40° | 2 h | 15.3 |
| 0,1041 | 4 cc | 40 cc | 40° | 4 h | 20.6 |
| 0,1041 | 4 cc | 40 cc | 40° | 6 h | 20.6 |

Nous avons ensuite élevé la température, en traitant directement $As_2O_3$ par l'alcool saturé. Cette fois la quasi-totalité de l'arsenic passa comme le montre le tableau suivant:

| $As_2O_3$ pesé | HCl | Alcool | Tempér. | Durée | $As_2O_3$ passé, en % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1062 | —— | 60 cc | 50° | 2 h | 96 |
| 0,1021 | —— | 45 cc | 55° | 1 h | 100 % |

Ainsi à 55°, en une heure, on peut faire passer complètement 0,1 d'arsenic avec 45 cc d'alcool méthylique saturé d'acide chlorhydrique.

Nous avons tout naturellement répété ces expériences avec $Sb_2O_3$ qu'on *dissolvait directement dans l'alcool saturé d'acide chlorhydrique* et distillait en présence d'un courant d'air. Les résultats obtenus sont consignés ci-dessous:

| $As_2O_3$ pesé | HCl | Alcool | Tempér. | Durée | $As_2O_3$ passé, en % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1083 | 30 cc | 18° | 1 h | | nulle. |
| 0,1085 | 45 » | 55° | | 40′ | 13.6 % |
| 0,1085 | 90 » | 55° | 1 h | 50′ | 29.6 |
| 0,1085 | 135 » | 55° | 3 h | 20′ | 37.1 |
| 0,1083 | 45 » | 62° | | 30′ | 29.7 |
| 0,1083 | 90 » | 62° | 1 h | | 58.2 |
| 0,1083 | 135 » | 62° | 1 h | 45′ | 59.2 |

Donc, en 1 h. 45, le 59 % seulement de l'antimoine a passé, et il n'a pas été possible de dépasser cette limite. Nous avons de suite pensé que c'était l'eau formée au cours de la réaction, qui limitait celle-ci, et avons cherché quelle quantité d'eau il fallait introduire pour empêcher totalement le passage de l'antimoine. Nous avons cette fois *dissous $Sb_2O_3$ dans 5 cc d'acide chlorhydrique concentré* et constaté alors, qu'en ajoutant 5 cc d'eau distillée, puis des volumes d'alcool saturé de 40, 80 et 120 cc, et en opérant successivement pendant une, deux et trois heures, il ne passait aucune trace d'antimoine. Nous avons alors de suite vérifié si, dans les mêmes conditions expérimentales, l'arsenic passait, dans sa totalité et ce qu'il advenait quand, dans les mêmes conditions de durée, on faisait varier la quantité d'eau introduite. Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants:

| $As_2O_3$ | HCl | $H_2O$ | Alcool | Temp. | Durée | $As_2O_3$ passé, en % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,0996 | 5 cc | 5 cc | 40 cc | 63° | 1 h | 85.7 |
| 0,0995 | 5 » | 2 » | 40 cc | 63° | 1 h | 99.3 |
| 0,1014 | 5 » | 1 » | 40 cc | 63° | 1 h | 100 % |
| 0,1014 | 5 » | 1 » | 40 cc | 63° | 1 h | 100 % |
| $Sb_2O_3$ | | | | | | $Sb_2O_3$ |
| 0,1012 | 5 » | 1 » | 40 cc | 63° | 1 h | nul |

Ces expériences montrent qu'en présence d'une très petite quantité d'eau ajoutée (et aussi contenue dans l'acide chlorhydrique employé pour la dissolution), l'antimoine ne passe plus tandis que l'arsenic est entraîné dans sa totalité; toutefois en *milieu quasi sec, l'antimoine est partiellement entraîné*, et nous pensons pouvoir séparer successivement l'arsenic et l'antimoine d'autres métaux de leur groupe, en utilisant la propriété indiquée. Les expériences sont en cours et feront l'objet d'une communication ultérieure. Nous avons vérifié que pour que l'entraînement de l'arsenic soit possible, il fallait que celui-ci fût au minimum; avec $As_2O_3$ en effet, il ne passe aucune trace d'arsenic, et il faut le réduire au minimum pour obtenir son déplacement. Quel est maintenant le mécanisme de l'entraînement de l'arsenic ? La première idée qui vient est qu'il se forme un éther

$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ As—O—CH_3 \\ O—CH_3 \end{array}$$

lequel passe totalement avec les vapeurs d'alcool, bien que cet éther distille à 126°. En effet, en traitant en réfrigérant ascendant $As_2O_3$ par HCl en présence d'alcool méthylique, et en distillant ensuite, tout le liquide passe entre 62° et 70°, et il ne reste *dans le ballon que de l'eau*, qui est formée pendant la réaction, car l'alcool lui-même n'en contenait aucune trace, ce que nous avons vérifié. On peut également supposer, comme l'ont dit divers auteurs, qu'il y a réduction d'$As_2O_3$ par l'alcool, et formation d'$AsCl_3$ en présence d'HCl; or le chlorure d'arsenic étant très volatil, serait entraîné alors par les vapeurs d'alcool méthylique. Dans cette éventualité, il se formerait vraisemblablement de la formaldéhyde, dont, pour le moment, nous n'avons pas constaté la présence avec certitude. Pour trancher la question, nous avons répété l'expérience, en éliminant l'acide chlorhydrique, qu'on remplaçait par l'acide sulfurique; nous n'avions plus en présence que les trois corps suivants: $As_2O_3$, $CH_3OH$ et $H_2SO_4$. L'expérience fut concluante, une bonne partie d'arsenic passa, ce qui démontre clairement que c'est l'éther qui se forme, et non le chlorure. Cet éther à 62° est donc complètement entraîné par l'alcool méthylique,

et le phénomène est en somme analogue à celui qu'on observe quand on distille un mélange d'acétal et d'alcool.

Nous poursuivons ces recherches en vue de séparer successivement par la méthode esquissée, les trois éléments bore, antimoine et arsenic.

L. Duparc et S. Franco. — *Sur l'azoturation du calcium industriel.*

Nous avons étudié les conditions dans lesquelles s'azoture le calcium industriel, en opérant avec de l'azote absolument pur et sec et à différentes températures. Le gaz complètement désoxygéné, était dirigé dans un tube contenant la nacelle dans laquelle se trouvait le calcium, le tube était chauffé par un four électrique tubulaire, et la température évaluée par un couple thermo-électrique. Nous avons opéré sur deux calciums industriels contenant respectivement 70.64 et 90.23 de calcium métallique. Nous avons travaillé entre 400° et 800°, et pendant des temps allant de 40 minutes à 1 h. 30'. Les résultats de nos nombreuses expériences ont montré 1° Que l'azoturation commence déjà à 400°, et qu'en opérant pendant assez de temps, elle est déjà presque complète à cette température. 2° Que toutes choses égales, la quantité d'azoture formée augmente avec la température entre 400° et 800°. 3° Que la présence d'impuretés dans le calcium (de carbure notamment) peut restreindre d'une façon notable l'azoturation. 4° Qu'il était quasi impossible d'arriver au rendement théorique en calculant sur 100 % de calcium dans le métal.

Le tableau suivant donne par exemple une série d'expériences faites sur le calcium à 90 % pendant le même temps, mais en faisant varier la température.

| Numéros des essais | Durée | Temp. | Azoture formé en % de la quantité théorique de calcium à 100 % |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 h. 30 | 400° | 86.4 % |
| 2 | | 500° | 88.3 |
| 3 | | 550° | 90.6 |
| 4 | | 600° | 91.3 |
| 5 | | 800° | 94.8 |
| 6 | 40′ | 500° | 78.1 |
| 7 | | 650° | 79.7 |
| 8 | | 800° | 84.9 |