Contribution à l'analyse des carbolinéums «solubles»

Autor(en): **Deshusses, L.-A. / Corbaz, J.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **17 (1935)**

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-741615

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

nutes puis poursuivre lentement la distillation sur toile métallique jusqu'à 150° pour les phénols, 90° pour les bases et 82,5° pour les hydrocarbures. S'il s'agit d'hydrocarbures lourds d'huiles anthracèniques, pousser la distillation jusqu'à 100°. Dans ces conditions, l'erreur est au maximum de 1% en poids si l'on part de 50 gr d'huile;

2° Pour ce qui concerne les hydrocarbures d'huiles anthracèniques, on peut chasser l'éther qui n'a pas été éliminé au bain-marie en faisant barboter un courant d'air de 10 lit./h. pendant trois quarts d'heure, le ballon étant plongé dans un thermostat à 50°. Cette technique n'est pas applicable aux autres carbolinéums.

Laboratoire de Chimie agricole, Châtelaine.

L.-A. Deshusses et J. Corbaz. — *Contribution à l'analyse des carbolinéums « solubles ».*

II. *Fractionnement des constituants huileux par distillation.*

La présente note a pour but, d'une part, de mettre en relief l'influence de quelques facteurs expérimentaux sur le fractionnement des huiles neutres et, d'autre part, de proposer un mode opératoire et un appareillage simples assurant un fractionnement suffisant pour juger de la valeur d'un carbolinéum agricole. Les différentes méthodes qui ont été préconisées à cet effet sont en général assez compliquées et les appareils sont coûteux.

Nous avons fractionné, dans diverses conditions, les deux types de carbolinéums bruts dont nous avons indiqué l'analyse dans la note précédente. Le carbolinéum léger ainsi que le carbolinéum lourd que nous avons étudiés n'ont pas été privés des phénols et des bases étant donné que les essais préliminaires nous ont fourni des résultats analogues, que l'huile contienne ou non des bases et des phénols.

Après quelques tâtonnements, nous avons adopté l'appareillage et les conditions opératoires les plus simples qui s'inspirent des méthodes appliquées dans les grandes raffineries américaines.

L'appareil que nous appelons « standard » comprend: un ballon Engler normal de 100 cm³, un thermomètre contrôlé, un réfrigérant à air de 12 mm de diamètre extérieur et de 60 cm de longueur, un cylindre gradué de 100 cm³. Le ballon repose sur une plaque d'amiante carrée (15 × 15 × 0,6 cm) perçée au centre d'un trou circulaire de 5 cm de diamètre (un trou plus petit ne convenant pas pour les fractions supérieures à 250°).

Pour le fractionnement dans les conditions dites « standard », on opère sur 100 gr. de carbolinéum anhydre à une vitesse de 1-2 gouttes par seconde, le début de la distillation se produisant après 5-10 minutes de chauffage. Le réfrigérant est réchauffé dès que le thermomètre marque 220°. Le volume du distillat est noté de 10 en 10 degrés.

Contrôle de la méthode.

Nous avons distillé trois ou quatre fois selon cette technique, les deux huiles de goudron afin de contrôler la précision de la méthode. Voici les conclusions de cette étude.

a) Le point d'ébullition initial varie au maximum de 2° pour l'huile moyenne et de 5° pour l'huile légère. Cette constante n'offre pas d'intérêt pour l'appréciation des carbolinéums agricoles;

b) Les pertes par distillation varient de 0,03 à 0,21 % et sont pratiquement négligeables;

c) Si on distille trois ou quatre fois le même carbolinéum, les courbes de distillation coïncident assez bien. L'écart sur le volume des fractions est maximum vers 180°, il est au plus de 2%. En deçà et au delà de 180°, cet écart est de beaucoup inférieur. La précision de la méthode, sans être très grande, est suffisante;

d) L'addition de porcelaine poreuse ne permet pas d'éviter les surchauffes, elle provoque un décalage régulier de la courbe vers le bas. Nous n'avons donc pas utilisé de porcelaine poreuse.

Influence du poids de la prise d'essai.

L'appareillage et la technique étant les mêmes, nous avons fractionné 30, 50 et 100 gr d'huile moyenne. Nous observons que si le poids de la prise décroît, le point d'ébullition initial s'élève (136° pour 100 gr, 144° pour 30 gr), les pertes à la distillation augmentent de 0,06 à 0,21 %. Avec une prise plus faible, l'écart maximum entre plusieurs essais est plus petit.

mais l'allure de la courbe de distillation est altérée, elle se transforme en une sinusoïde de plus en plus accusée. Il est donc préférable de fractionner 100 gr d'huile ou, du moins, 50 gr.

Influence de la longueur du réfrigérant.

La longueur du réfrigérant n'affecte pas l'allure de la courbe de distillation d'une façon systématique. En réduisant de 60 à 38 cm la longueur du tube, les pertes à la distillation augmentent de 0,06 à 0,20%. A l'expérience, un réfrigérant à air de 50 à 60 cm apparaît comme nécessaire et suffisant pour l'analyse des carbolinéums agricoles, même si ces derniers sont riches en fractions légères.

Influence de la vitesse de distillation.

Après de nombreux essais systématiques, nous avons constaté qu'en choisissant une vitesse de distillation comprise entre 1 et 2 gouttes à la seconde, les courbes de distillation sont concordantes. Des irrégularités apparaissent en dessus et en dessous de ces vitesses. Pour l'examen des carbolinéums agricoles, la vitesse de 1 à 2 gouttes-seconde, facile à réaliser et à maintenir, donne aussi les meilleurs résultats.

Comparaison avec quelques méthodes propres à l'industrie gazière.

M. A. Schiess, chimiste à l'Usine à gaz de Genève a eu l'obligeance de fractionner les mêmes huiles selon quatre méthodes en usage dans l'industrie gazière: distillation avec ballon Engler de 150 cm^3, méthode de Kraemer et Spilker avec ballon de cuivre ou de verre, méthode de Schlaepfer. L'examen des chiffres expérimentaux nous a convaincus qu'il n'existe pas d'avantage décisif pour adopter l'une ou l'autre de ces méthodes plutôt que notre méthode simple et notre appareillage. Nous reviendrons d'ailleurs sur cette étude.

Pour compléter ce travail de comparaison, nous avons distillé nos huiles dans des conditions quelconques (ballon à distiller ordinaire de 150 cm^3, toile métallique, etc.). Nous avons

observé un décalage presque systématique des courbes par rapport à nos courbes « standards » et des irrégularités dans le volume des fractions supérieures.

Conclusions.

Pour le fractionnement des huiles et hydrocarbures de carbolinéums par distillation:

a) Il n'est pas nécessaire d'employer un des appareils standards en usage dans l'industrie;

b) L'appareillage et le mode opératoire que nous proposons ont été décrits. On opère sur une prise de 50 ou mieux, de 100 gr d'huile;

c) Dans ces conditions, les courbes de distillation sont reproductibles avec une précision suffisante, l'écart maximum est de 2% en volumes.

Laboratoire de Chimie agricole, Châtelaine.

E. Cherbuliez et A. Mirimanoff. — *Sur le dosage différentiel des albumoses, polypeptides et amino-acides à l'aide de la ninhydrine (tricétohydrindène); son application au sang.*

Tous les amino-acides et polypeptides possèdent en commun le groupement suivant: $RCH(NH_2)—CO—$. Comme l'un de nous l'a montré en collaboration avec Mlle Trusfus et Mme Herzenstein [1], nous possédons dans le dosage de ce groupement à l'aide de la ninhydrine (tricétohydrindène) une méthode rapide, et applicable aux solutions aqueuses très diluées, permettant de déterminer la concentration moléculaire globale de l'ensemble des amino-acides et de leurs dérivés de nature polypeptique. Pour rendre cette méthode utile à l'analyse biochimique, il convient d'examiner le problème suivant: comment obtenir une séparation des corps à doser, des matières

[1] Cherbuliez et Trusfus, C. R. Soc. Physique de Genève, avril-juillet 1933.
Cherbuliez et Herzenstein, Helv. Chim. Acta, vol. 17, p. 1440 (1934).