

Compte rendu des séances de la société de chimie de Genève

Objekttyp: **Group**

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

Band (Jahr): **41 (1916)**

PDF erstellt am: **14.08.2024**

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.

COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

Séance du 9 décembre 1915.

A. Bach. Nouvelle réaction de l'urine. — A. Brun. Décomposition du péri-dot par la vapeur d'eau. — L. Reutter. Analyses de résines d'embaumement des Incas. — E. Noelting et A. Kregcy. Nitration de la diéthylbenzylamine.

M. A. BACH rappelle qu'il a établi que l'agent réducteur des tissus animaux est constitué par un *ferment* (enzyme de Schar-dinger ou perhydridase) et un *coferment*. Il a trouvé ce dernier dans les extraits des tissus, dans la peptone du commerce, dans l'éreptone; il n'exerce par lui-même aucune action réductrice, mais, associé au ferment du lait (qui isolément est aussi inactif), il transforme les nitrates en nitrites et les colorants en leurs leucobases.

L'auteur a trouvé que l'urine normale contient des quantités importantes de ce même coferment. Pour l'y doser on mélange 45 cm³ d'urine avec 10 cm³ de lait frais et non bouilli et 4 gr. de nitrate de soude, on laisse reposer 30 minutes à 60°, puis on agite avec 4 gr. d'acétate basique de plomb finement pulvérisé et on jette sur un filtre sec. On prélève 20 cm³ du filtrat et on y dose le nitrite qui s'y est formé.

Pour préparer les liqueurs de contrôle, on fait de la même manière un mélange de lait et d'urine, mais sans y ajouter de nitrate.

M. A. BRUN expose ses recherches sur la réaction qui se passe lorsqu'on attaque les *péridots* et les *silicates ferreux* par l'eau à haute température. Il a construit un appareil en quartz fondu, doublé de platine, qui permet de porter la roche à la température voulue et de faire agir sur elle, à ce moment-là, une quantité déterminée de vapeur d'eau. Dans ses expériences, la température pouvait varier de 750 à 1300°, et la pression de la vapeur de 47 à 770 mm.

Il a constaté que la vapeur d'eau oxyde le silicate ferreux. Le péridot, qui contient toujours un peu de bitume, fournit d'abord de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique, puis il se dégage régulièrement de l'hydrogène pur; la réaction est d'autant plus vive et plus complète que la pression et la température sont plus élevées. A la pression de 770 mm et à la température de 1300° le péridot en poudre fine est complètement oxydé.

M. L. REUTTER a analysé deux *masses résineuses* ayant servi aux Incas de l'Amérique du Sud à embaumer leurs morts. La première, qui lui a été remise par M. le Dr Schumacher-Kopp, de Lucerne, est une poudre jaune brunâtre, entourant des fragments ligneux provenant de plantes de la famille des Légumineuses. M. Reutter l'a trouvée constituée :

- 1° De débris végétaux riches en menthol, en coumarine et en essence de cannelle, provenant sans doute du *Dicypellium caryophyllum*, seule Laurinée croissant dans ces régions,
- 2° de bromures, chlorures et sulfates de calcium, de sodium et de potassium,
- 3° de mucilage, tanin, saponine et alcaloïdes,
- 4° de baume de tolu,
- 5° de résines non déterminées.

La seconde masse résineuse, soumise à l'auteur par le professeur Weissberger, de Paris, est formée de morceaux brunâtres adhérents entre eux et de fragments ligneux. A côté des substances indiquées plus haut, elle contient de la cinnaméine.

Les recherches actuelles et antérieures de M. Reutter lui ont permis d'établir que les Egyptiens embaumaient leurs morts avec du bitume de Judée, du styrax, du natron, des oléorésines ou des gommes-résines et de l'essence de cèdre; que les Carthaginois utilisaient le bitume, le styrax, les oléorésines, les gommes-résines et les végétaux riches en menthol et en thymol. Les deux peuples faisaient macérer les résines dans du vin. On ne retrouve pas cette coutume chez les Incas; ceux-ci utilisaient, comme les précédents, les baumes riches en acide cinnamique et en vanilline, mais ils employaient le sel marin au lieu du natron et le tanin au lieu du bitume de Judée.

Il serait agréable à l'auteur de pouvoir analyser les masses semblables ayant servi aux Chinois et aux Hindous, car il est très probable que l'on pourrait y déceler le benjoin.

M. le prof. NOELTING communique les résultats de recherches qu'il a faites avec M. A. KRAGCY, sur la *nitration de la diéthylbenzylamine*. On sait que la nitration de l'aniline en solution

sulfurique fournit des quantités considérables, jusqu'à 50 %, de *m*-nitraniline, tandis que l'acétanilide donne surtout le dérivé *para* (à côté d'un peu de dérivé *ortho*). En revanche, la diméthylaniline et la diéthylaniline sont converties en un mélange des dérivés *para* et *méta*.

Les auteurs ont voulu savoir si le groupe $N(C_2H_5)_2$ oriente aussi en *méta* lorsqu'il n'est pas lié directement au noyau benzénique, mais qu'il est attaché à une chaîne latérale. Dans ce but, ils ont étudié la nitration de la diéthylbenzylamine en solution sulfurique.

Mais, pour pouvoir mieux caractériser les produits de cette opération, ils ont tenu à déterminer auparavant les propriétés des trois *nitro-diéthyl-benzylamines* isomériques, $C_6H_4(NO_2)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. On les obtient facilement en faisant agir la diéthylamine sur les trois chlorures de nitrobenzyle. Ce sont des liquides incolores, distillant sans décomposition dans le vide. Sous 42 mm. de pression, le dérivé *ortho* bout à 175-177°, le *méta* à 200-208°, le *para* à 210-221°.

Ces points d'ébullition sont assez distants les uns des autres pour qu'il soit possible de séparer les trois isomères par distillation fractionnée, à condition que l'on ait entre les mains une quantité un peu considérable de leur mélange. Mais les auteurs ont trouvé un procédé plus commode de séparation; il réside dans la cristallisation fractionnée des picrates. Les solubilités des trois picrates *m*, *p* et *o* sont dans le rapport 1 : 2,4 : 5,8.

En se servant de ce procédé, on trouve que les quantités des picrates obtenus avec le produit brut de nitration de la diéthylbenzylamine sont :

<i>méta</i>	38 %
<i>para</i> environ	43 %
<i>ortho</i> »	49 %

ce qui correspond assez exactement au rapport 2 : 2 : 4.

Séance du 13 janvier 1916.

E. Noelting. Développement de la chimie de l'antraquinone. — A. Brun.
Le problème du fer métallique dans les roches. — E. Rothlin et
A. Kaufmann. Nouvelle synthèse de la damascénine.

M. le Prof. NOELTING entretient la Société des progrès récents accomplis dans l'industrie des *colorants de l'antraquinone*. Découvert en 1832 par Dumas et Laurent, l'antracène ne

s'introduisit dans l'industrie qu'en 1869, à la suite de la célèbre synthèse de l'*alizarine*, réalisée par Graebe et Liebermann. La découverte de l'alizarine et de la purpurine artificielles fut suivie d'assez près par celle de divers autres colorants teignant sur mordants et particulièrement appropriés à la teinture de la laine, tels que la nitro-alizarine, l'amino-alizarine, le bleu d'alizarine et l'acide alizarine-sulfonique.

Dans les années 1888-1890, R. Bohn d'un côté, Robert E. Schmidt de l'autre, trouvèrent la méthode d'oxydation de de l'antraquinone et de ses dérivés au moyen de l'acide sulfurique fumant, et produisirent par ce procédé toute une série de couleurs à mordants pour coton et pour laine. En 1891 on inaugura la fabrication d'acides sulfoniques pouvant teindre la laine mordancée, mais susceptibles aussi d'être fixés par teinture directe sur laine non préparée et traitement ultérieur par des mordants. En 1894, R. S. Schmidt fit la découverte extrêmement intéressante d'acides sulfoniques de la série de l'antraquinone teignant directement la laine en nuances à la fois très brillantes et très solides : vert d'alizarine-cyanine, alizarine-saphirol, alizarine-rubinol, etc.

En 1904 s'ouvre une nouvelle ère dans la chimie et l'industrie de l'antraquinone, celle des *couleurs à cuve*, dont l'essor est loin d'avoir pris fin, et, à partir de 1906-1907, on commença à préparer aussi des *couleurs soufrées* de la même série. Ces colorants se distinguent par une beauté et une solidité dépassant de beaucoup tout ce qu'on connaissait jusqu'alors. Leur nombre est déjà très considérable. M. Noelting cite parmi les couleurs à cuve : les indanthrènes, les algols, les acridones, les dérivés mixtes appartenant à la fois à la série de l'antraquinone et à celle de l'indigo ; et parmi les couleurs soufrées : les olives d'anthracène et les cibanonnes. Dans les couleurs à cuve, toutes les nuances sont déjà représentées et dans les couleurs au soufre nous avons des jaunes, des orangés, des verts et des noirs.

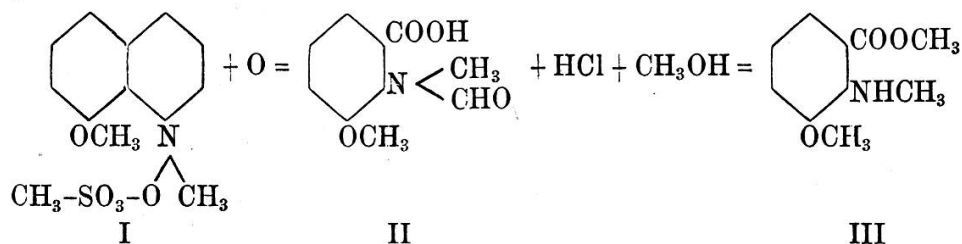
L'anthracène a ainsi fourni des colorants de presque toutes les classes : colorants à mordants pour coton et pour laine, colorants directs pour laine et pour soie, colorants à cuve pour coton, colorants à cuve soufrés. En revanche, on ne connaît que fort peu de colorants basiques de cette série, et aucun d'eux n'a encore trouvé d'application pratique. On obtient bien des bases en introduisant le groupe aminogène dans la molécule de l'antraquinone, mais elles sont si faibles, que leurs sels sont déjà décomposés par l'eau, et on ne peut les faire servir à l'obtention de colorants.

D'après une règle générale, les groupes aminogènes deviennent plus basiques lorsqu'on y introduit des alcoyles. Se souvenant de ce fait, M. Noelting a méthylé la tétra-amino-antraquinone

1.4.5.8 et a obtenu un colorant bleu, faiblement basique, capable de se fixer sur coton mordancé au tanin, mais ne présentant pas d'intérêt pratique. Il a essayé aussi d'obtenir des produits basiques en introduisant des groupes $N(C_2H_5)_2$ dans les méthyles des tolylamino-anthraquinones, $C_{14}H_6O_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. En faisant agir l'aminodiéthylbenzylamine, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ sur la 4.5-dichloranthraquinone $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl$, il a obtenu une matière colorante violet-rouge, faiblement basique, mais ne possédant ni beauté, ni solidité, contrairement à ce que l'on a observé en général chez les dérivés anthraquinoniques. Peut-être certains isomères de ce composé posséderaient-ils de meilleures qualités. Quoiqu'il en soit, le groupe de l'anthraquinone offre encore un vaste champ d'études.

M. A. BRUN parle des difficultés que présentent *la recherche et le dosage du fer métallique* dans les roches basaltiques. Il s'y trouve à l'état de granules disséminés dans la masse vitreuse. Ces granules peuvent être d'une extrême petitesse; ils sont alors si bien englobés, que le broyage le plus fin ne les isole pas et qu'on ne parvient pas à les identifier. Leur dosage présenterait néanmoins un grand intérêt au point de vue vulcanologique; certains basaltes sont si riches en fer non combiné, que la solution de ce problème de chimie rendrait un grand service aux géologues en leur permettant d'élucider certaines questions de génétique.

M. E. ROTHLIN annonce qu'il a réalisé, en collaboration avec M. A. KAUFMANN, une nouvelle *synthèse de la damascénine*. Cet alcaloïde, encore peu étudié, peut être facilement préparé à partir du sulfométhylate d'o-méthoxyquinoléine (I), en passant par les réactions suivantes :



On obtient dans l'oxydation, comme produit secondaire, la *méthoxyméthylisatine*, sous la forme d'aiguilles de couleur rouge carmin, fusibles à 187°.

L'*acide formyldamascénique* (II) cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 194-195°.

La *damascénine synthétique* (III) fond à 25° et possède toutes les propriétés de l'alcaloïde naturel.

Séance du 10 février.

Ph. A. Guye. De la réduction des poids au vide dans la détermination de poids atomiques. — A. Bach. Dédoublément de la phénoloxydase par adsorption différentielle.

M. le Prof. PH. A. GUYE rend compte de divers travaux relatifs à l'*exactitude des pesées en matière de déterminations de poids atomiques*. Il a examiné de nouveau les différentes causes d'erreur provenant de la balance, des poids et des appareils, et conclut que la précision absolue réalisable ne peut dépasser le 10^e de milligramme.

Il communique ensuite les résultats d'expériences faites avec M. TH. RENARD sur la comparaison des *poids réduits au vide*, déterminés par le calcul et par l'expérience. Avec les corps en poudre, on ne peut espérer obtenir par la seconde méthode des résultats d'une précision supérieure à $\pm 1/100000$ ou $\pm 1/200000$ de la quantité de substance pesée.

M. Guye discute enfin les variantes adoptées par les divers expérimentateurs pour la réduction des poids au vide par le calcul. Il conclut de cet exposé que dans la pesée de 1 à 10 gr. de substance — ce qui correspond à une opération courante en matière de détermination de poids atomiques — il suffit amplement de peser au 10^e de mgr près; la pesée au 100^e de mgr est dans la très grande majorité des cas une opération illusoire.

M. A. BACH, poursuivant ses expériences sur la *phénoloxydase* des champignons (*Lactarius vellereus*), l'a soumise à une purification par ultrafiltration. Mais, contrairement à ce qu'il avait observé chez la peroxydase, il a trouvé que son activité est affaiblie par cette opération. Un examen plus attentif lui a montré que, des deux constituants de l'oxydase, la peroxydase est beaucoup plus rapidement adsorbée par l'ultrafiltre que l'oxygénase. Cette dernière reste sur l'ultrafiltre et son pouvoir oxydant primitif peut être rétabli par l'addition de peroxydase du raifort. Le dédoublément de l'oxydase peut donc être réalisé aussi bien par adsorption différentielle que par précipitation fractionnée par l'alcool.

A. P.
