

Sur l'entraînement de l'arsenic et de l'antimoine par l'acool méthylique

Autor(en): **Duparc, L. / Ramadier, L.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **4 (1922)**

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742025>

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.

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'arséniat 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 I. 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 barbotage 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 :

As_2O_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 ₂ O ₃ pesé	HCl	Alcool	Tempér.	Durée	As ₂ O 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.

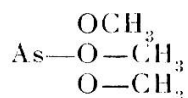
Nous avons tout naturellement répété ces expériences avec Sb₂O₃ qu'on *dissolvait directement dans l'alcool saturé d'acide chlorhydrique* et distillait en présence d'un courant d'air. Les résultats obtenus sont consignés ci-dessous:

As ₂ O ₃ pesé	HCl	Alcool	Tempér.	Durée	As ₂ O 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 Sb₂O₃ 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 ₂ O ₃	HCl	H ₂ O	Alcool	Temp.	Durée	As ₂ O 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 ₂ O ₃						Sb ₂ O 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



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