Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 42 (1906)
Heft: 157

Vereinsnachrichten: Comptes-rendus des séances de la Société de Chimie

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

COMPTES-RENDUS

DES

Séances de la Société de Chimie

SÉANCE DU 14 JANVIER 1906.

M. **A. Bach** (Genève) présente, sous forme de conférence, un intéressant résumé de ses travaux sur les phénomènes d'oxydation dans la cellule vivante.

MM. **P. Dutoit** et **L. Gagnaux** ont étudié la transformation de la thiourée en sulfocyanure d'ammonium en solution aqueuse. La réaction a été examinée à différentes températures comprises entre 120° et 188°, elle est complète et du premier ordre. Son coefficient de température est de 2.8. Les bases et les acides faibles n'influencent pas la vitesse de réaction; les acides forts par contre provoquent la transformation inverse: sulfocyanure-thiourée.

SÉANCE DU 5 FÉVRIER 1906.

M. **H. Russenberger** (Paris) fait une communication sur l'influence de la température sur la floculation des fausses solutions.

SÉANCE DU 5 MARS 1906.

M. le Dr **J. Amann** fait une communication sur la *réfraction des liquides physiologiques*, principalement l'urine. On trouvera l'exposé des conclusions auxquelles le travail a conduit M. J. Amann dans le compte-rendu de la Société suisse de chimie, du 24 février 1906. M. Amann complète cet exposé par quelques renseignements nouveaux.

MM. **E. Gillièron** et **Pelet** ont examiné l'action de *l'iodure de potassium ioduré et de l'iode naissant sur quelques matières colorantes basiques.*

Les diverses matières colorantes examinées fixent de 3 à 7 atomes d'iode en général comme produits d'addition.

SÉANCE DU 2 AVRIL 1906.

MM. **P. Dutoit** et **E. Gyr** ont étudié les conductibilités moléculaires *limites dans l'anhydride sulfureux* à —5°.

Les déterminations ont été effectuées à l'obscurité sur du SO^2 liquéfié

parfaitement sec et en l'absence d'air (atmosphère d'azote). Dans ces conditions la conductibilité des sels arrive à un volume limité aux grandes dilutions (1 mol. gr. dans 5000 à 200 000 litres). Les mêmes limites sont $\mu_{\infty} = 200$ environ à -150.

MM. **Nicollier** et **P. Dutoit** ont cherché quelle était l'*influence de la lumière sur la conductibilité des solutions d'iodures alcalins dans des dissolvants organiques.*

La lumière agit sur les solutions d'iodure et de bromure dans un grand nombre de dissolvants organiques et provoque une diminution de la conductibilité électrique. A l'obscurité les conductibilités reprennent leur valeur primitive.

Chaque somme de lumière conduit à un équilibre stable; pour une lumière donnée la quantité de sel transformée est constante et dépend de la concentration.

La diminution de la conductibilité est donc d'autant plus grande que la solution est plus diluée, elle est fonction :

1° De la nature du dissolvant;

2° De la nature du sel dissous;

3° De la longueur d'onde, croissante quand la longueur d'onde diminue.

Ces réactions photochimiques expliquent les valeurs anormales obtenues par différents observateurs pour les conductibilités de solutions diluées dans quelques dissolvants (méthylacétone, éther, etc.).

COMPTES-RENDUS

DES

Séances de la Société de Chimie

SÉANCE DU 4 JUIN 1906.

M. E. **Mallet** présente une communication sur *l'application du calcul des probabilités à la critique des déterminations des poids atomiques.*

Ces déterminations des poids atomiques offrent d'autant plus de garanties que les écarts sur la moyenne des résultats suivent mieux la loi des grands nombres. M. Mallet illustre le développement théorique par de nombreux exemples.

M. **P. Dutoit** résume ses travaux sur les *conductibilités et les réactions des électrolytes dans les dissociants autres que l'eau.*

Dans tous les dissolvants organiques et inorganiques qu'il a étudiés, la conductibilité moléculaire devient constante aux grandes dilutions. Dans quelques dissolvants comme l'alcool iso-amylique ou l'anhydrique sulfureux, les conductibilités limites ne sont atteintes qu'à partir d'une dilution $^1/_{100\,000}$ à $^1/_{200\,000}$ normales.

Si l'on considère les solutions presque infiniment diluées, on constate qu'elles suivent la loi de Kohlrausch.

La dissociation est également une propriété additive dépendant de l'anion et du cation.

MM. **L. Pelet** et **L. Grand** ont étudié l'*action des sulfures alcalins à froid sur les matières colorantes basiques.*

Par l'action de Na^2S le bleu de méthylène et le violet cristallisé fixent un demi-atome de soufre par molécule. Les dérivés obtenus sont donc sulfhydrates de la forme générale M^2H^2S.

Si l'on fait agir dans les mêmes conditions une solution de K^2S^5 sur diverses matières colorantes basiques on obtient des sulfo-sulfhydrates contenant pour chaque double molécule de matières colorantes 2 atomes de soufre pour le violet cristallisé, 2,5 atomes pour la fuchsine

N, 3 atomes pour le bleu Victoria et l'anisoline, 4 atomes pour le vert malachite et 6 atomes pour le bleu de méthylène.

On peut admettre que la réaction de K^2S^5 sur la matière colorante se passe en deux phases. Dans la première le chlorhydrate se transforme en sulfhydrate, puis le sulfhydrate fixe à son tour un certain nombre d'atomes de soufre.

La formule de constitution de ces dérivés polysulfurés serait alors

$$\begin{matrix} M-H \diagdown \\ M-H \diagup \end{matrix} S \,.\, S^x$$

SÉANCE DU 13 JUILLET 1906.

MM. **Pelet** et **Corni** font une communication sur la *préparation industrielle des nitrites alcalins.*

Ils ont examiné et cherché les meilleures conditions de formation des nitrites au moyen de divers réducteurs capables d'agir sur $NaNo^3$.

Les réducteurs étudiés jusqu'à présent sont le soufre, le charbon, le fer, le sulfure ferreux, la pyrite et l'oxyde ferreux.

Les meilleurs résultats pratiques ont été obtenus en réduisant le nitrate par le coke et par les déchets de fer à 350° en présence de soude caustique.

La réduction par le soufre ou le charbon de bois en poudre ne donnait que de faibles rendements en nitrites et cela grâce aux explosions qui se produisaient.

M. **P. Mercanton** présente quelques échantillons de cléveïte, minerai d'urane fortement radioactif qui dégage l'helium en quantité relativement grande.

A cette occasion M. Mercanton résume en quelques mots les traits essentiels des théories qui font du radium proprement dit un ensemble complexe d'éléments provenant de désintégrations successives de l'atome de radium pur pour aboutir à l'atome de plomb.

COMPTES-RENDUS

DES

Séances de la Société de Chimie

SÉANCE DU 14 NOVEMBRE 1906

M. J. **Larguier des Bancels** fait une communication sur l'*influence des non électrolytes* sur *la précipitation mutuelle des colloïdes de signe électrique opposé.*

Le mélange des deux colloïdes de signe opposé, en présence de non électrolytes, donne lieu, en général, à une précipitation ; cette précipitation, pour une proportion convenable des éléments du couple, est totale.

M. L. **Bourgeois,** ingénieur-chimiste, présente une *contribution à l'étude de la fonction révélatrice.*

L'auteur a étudié les conditions que présentent quelques dérivés des matières colorantes dans lesquels, par réduction ou par tout autre moyen, on peut arriver aux positions que présente la fonction révélatrice, savoir :

Au moins deux groupes oxhydriles ou amidogènes, dans les positions ortho ou para.

Cette étude a porté d'abord sur les dérivés obtenus par réduction partielle, puis totale, du trinitrophénol (ac. picrique), c'est-à-dire sur :

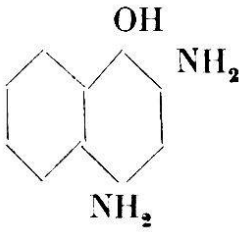
1° Le dinitroamidophénol. (1. 2.) ;
2° Le diamidonitrophénol. (1. 2. 4.) ;
3° Le diamidophénol. (1. 2. 4. 6.).

Ce dernier a été laissé de côté, car il a déjà fait l'objet de plusieurs travaux.

Les résultats au point de vue du pouvoir réducteur ont été nuls avec les deux corps ci-dessus, qu'ils soient employés avec les carbonates alcalins, ou même avec les alcalis caustiques. Il est assez possible que ces résultats nuls sont dus à une action paralysante du groupe NO 2.

Dans le groupe des nitronaphthols, j'ai étudié les deux corps suivants obtenus par réduction :

Le diamidonaphtol 1. 2. 4.



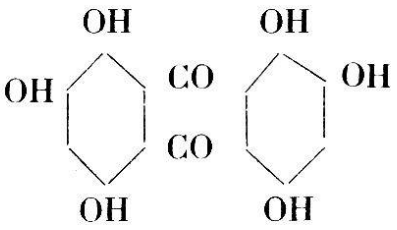
Le diamidonaphtol 1. 2. 4. sulfoné en 6.

Le premier de ces corps a donné d'excellents résultats : comme révélateur, il se comporte très bien. En solution concentrée, il ne possède qn'une faible couleur jaune. En diluant la solution, cette coloration augmente dans de grandes proportions, jusqu'à un maximum, pour diminuer ensuite, si on continue la dilution. M. le prof. P. Dutoit, dans le laboratoire duquel cette étude a été faite, se réserve de la continuer sur ce point.

Le diamidonaphtol sulfoné 1. 2. 4. 6. n'a donné qu'un noircissement complet de la couche sensible, sans qu'on puisse suivre le développement dans l'épaisseur de la couche.

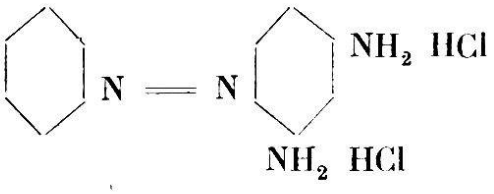
Toute une série de corps se rattachant au groupe des quinones et oxyquinones ont été étudiés ; plusieurs ont donné de bons résultats, entr'autres :

la quinizarine, l'alizarine, et surtout le bleu d'anthracène, qui est une hexaoxyquinone, de formule :

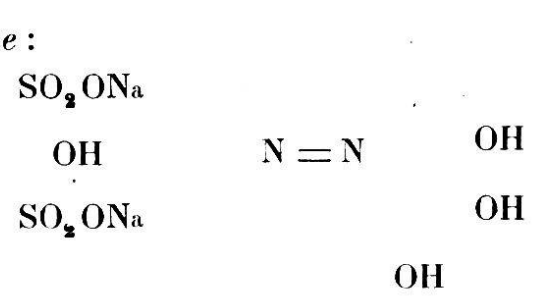


Ce corps développe parfaitement l'image latente, mais il teint fortement la couche de gélatine, ainsi, du reste, que tous les produits de ce groupe.

Dans le groupe nombreux des azoïques, l'auteur s'est occupé des produits dérivant de la *chrysoïdine* (chlorydrate)



du *brun au chrome* :



en outre, des produits dérivés de la tartrazine et du jaune d'alizarine. Le brun au chrome seul m'a donné un résultat excellent au point de vue du développement; les autres corps, ou bien ont donné une réduction très faible, ainsi la tartrazine et le jaune d'alizarine réduits, ou un résultat franchement nul ; la chrysoïdine est dans ce cas.

En résumé, la théorie de la fonction révélatrice a été vérifiée, en tout ou partie, dans la plupart des cas énoncés ci-dessus.

MM. **P. Dutoit** et **Gagnaux** ont déterminé les *conductibilités de quelques électrolytes binaires dans l'éther acétylacétique, l'alcool isobutylique et isoamylique.* Dans ces trois dissolvants, les conductibilités moléculaires atteignent une valeur limitée à partir de V = 10,000 environ pour le premier, de V = 25 000 pour le second et de V = 80 000 pour le troisième. Les solutions très diluées dans l'éther sont décomposées par la lumière. Dans les trois dissolvants, la loi d'Ostwald est vérifiée pour le cas des solutions très diluées.

MM. **Nicollier** et **P. Dutoit**, complétant leur première communication (voir séance du 2 avril) sur *les Réactions photochimiques,* mentionnent que les dissolvants dans lesquels les solutions diluées d'iodure sont décomposées par la lumière (réactions réversibles à l'obscurité) semblent être ceux dont la fonction acide ou basique n'est pas prononcée; se sont montrés inactifs : pyridine, acides sulfureux, alcools, acide acétique. Se sont montrés actifs : les cétones, nitriles, éthers, chlorures de sulfuryle. Ces derniers dissolvants, exposés purs à la lumière, deviennent capables de transformer l'iodure à l'obscurité, même après plusieurs jours d'induction et de déduction. La réaction impressionne la plaque photographique.

SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1906.

M. **L. Gagnaux** communique quelques *courbes de conductibilité de solutions saturées de chlorure de calcium* dans l'eau et les mélanges eau-alcool, eau-acétone. La résistance de ces solutions à basse tempé-

rature (— 50° à — 10°) devient énorme et tend à être asymptotique à l'axe des résistances. Ces expériences doivent servir pour l'étude de l'électrolyse à basse température.

MM. **L. Grand** et **L. Pelet** ont examiné comparativement les principales méthodes de *dosage volumétrique de l'acide azoteux*. La méthode au permanganate donne les résultats les plus précis. Les méthodes de Volhard et de Raschig donnent des résultats un peu plus forts (1 °/o environ). La méthode par diazotation au moyen du sulfanilate de sodium donne aussi de bons résultats, ce qui justifie son emploi dans l'industrie.

Les analyses de trois solutions de $NaNO_2$ faites avec les principales méthodes connues ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Méthode au $KMnO_4$ . .	6.99	11.28	14.91
» de Volhard . .	7.09	11.36	15.03
» Raschig . . .	6.97	11.51	15.10
» par diazotation .	7.01	11.22	14.98

Ces résultats prouvent que l'on peut employer indifféremment l'une ou l'autre des quatre premières méthodes, si le nitrite à analyser ne contient pas de matières organiques. Si ce n'est pas le cas, les méthodes au $KMnO_4$ et celle de Volhard basées les deux sur l'oxydation de HNO en HNO_3 sous l'action de $KMnO_4$ ne peuvent plus être employées, car le $KMnO_4$ est décomposé par les matières organiques. La méthode de Raschig est basée sur la réaction

$$KNO_2 + KI + H_2SO_4 = K_2SO_4 + NO + I + H_2O.$$

On dose le I mis en liberté par une solution titrée de $Na_2\ S_2\ O_3$. Cette réaction est lente à se produire et elle doit se faire à l'abri de l'air pour éviter l'oxydation de NO. Ces précautions ne rendent pas cette méthode très pratique.

M. le Dr **A. Verda** décrit la formation d'un *mélange liquide de l'acide phosphomolybdique avec l'éther*; lorsque l'on ajoute de l'éther à une solution d'acide phosphomolybdique on constate que pendant que l'éther se sépare de la solution et y surnage, il se forme des gouttelettes de liquide d'une belle couleur jaune qui se séparent au fond du récipient. En agitant plusieurs fois avec des quantités suffisantes d'éther, la solution phosphomolybdique se décolore presque complètement jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus que des traces d'acide phosphomolybdique.

Comptes-rendus de la Société de Chimie

(Suite).

Suite de la SÉANCE DU 12 DÉCEMBRE 1906.

Ce liquide jaune séparé n'est pas miscible à l'éther, mais il se dissout dans l'eau aussi longtemps que celle-ci n'est pas saturée d'éther.

Avec acide phosphomolybdique pur et séché à l'étuve à 100° et dans l'exsiccateur, et éther anhydre distillé sur sodium, le mélange liquide se forme quand même dans l'éther. On obtient un mélange liquide analogue en prenant, à la place d'éther sulfurique, de l'éther acétique. Le chloroforme, le benzol par contre ne forment pas de mélange liquide avec l'acide phosphomolybdique.

SÉANCE DU 30 JANVIER 1907.

MM. **P. Dutoit** et **Ottiker** résument leurs recherches sur *la dissociation des électrolytes dans l'alcool propylique et la pyridine.* Cette étude est la plus complète qui ait été effectuée sur ces dissolvants. La dissociation suit en solution très diluée la loi d'Ostwald.

Les conductibilités moléculaires limites suivent celle de Kohlrausch. Une généralisation des observations faites au laboratoire de chimie physique de l'Université de Lausanne est présentée, elle sera développée dans un prochain mémoire.

M. **Bieler-Chatelan** présente une couleur vendue sous le nom de *minium* qui se compose en réalité principalement de terre de pipe (environ trois quarts) chargée par un mélange de litharge et de sulfate de plomb (environ un quart). Le tout est habilement teint par une couleur organique orangée soluble dans l'eau (1.5 °/o) qui imite parfaitement la nuance du vrai minium. Mais on est d'emblée averti de la fraude, d'abord par le poids spécifique, beaucoup plus faible que celui du minium (4.8 au lieu de 9), puis par la décoloration complète de ce produit lorsqu'on le soumet à une calcination modérée. La matière colorante étudiée par M. le professeur Pelet a été identifiée avec l'alizarine-sulfonate de sodium.

SÉANCE DU 18 AVRIL 1907.

MM. **H. Demierre** et **M. Duboux** ont étudié la vitesse de réaction du *Sulfocyanure de baryum sur l'acide bromacétique* en solution acétonique. Cette réaction est du second ordre et la vitesse peut en être représentée par l'équation différentielle

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$$

caractéristique des réactions du 2e ordre.

Le coefficient moyen de température est de 2.52. Les constantes de vitesse croissent lorsque la concentration initiale diminue, ce qui semble indiquer que la réaction est ionique.

M. **L. Grand** résume les différentes *théories de la teinture*. Il expose et discute les arguments avancés par les partisans des théories chimiques et physiques. En terminant l'auteur croit pouvoir avancer que la théorie physique de la teinture peut seule expliquer l'ensemble des faits connus. M. Grand appuie ces considérations de preuves extraites d'un travail en cours d'exécution et cite notamment le fait que les colorants basiques sont fixés par les substances minérales telles que la silice, l'alumine et leurs dérivés.

SÉANCE DU 16 MAI 1907.

M. **A. Wild** fait un exposé historique du développement et de l'état actuel de *l'industrie de la teinture et de l'impression* dans le canton de Glaris en particulier et de la Suisse en général. Cette étude est basée sur celle de M. Ad. Jenny-Trümpy, à Ennenda, dont les remarquables travaux historiques dans ce domaine ont été publiés par la Société d'histoire de Glaris. M. Wild accompagne son exposé de la présentation de magnifiques échantillons des procédés d'impression glaronnais pendant le XIXe siècle.

M. **B. Beccari** fait une communication sur l'absorption *du bleu de méthylène et du ponceau cristallisé par le charbon animal*. Les diverses variétés du charbon animal absorbent et fixent le bleu de méthylène et le ponceau cristallisé en quantités égales pour chaque variété. L'ab-

sorption est la plus forte pour le charbon de sang. Cette fixation des matières colorantes par le charbon est un phènomène de même ordre que celui de la teinture des fibres animales et végétales.

SÉANCE DU 12 JUIN 1907.

MM. **Paul Dutoit** et **H. Rappeport** communiquent les résultats de leurs recherches sur les *conductibilités limites de quelques sels dans l'alcool éthylique*. Ces conductibilités limites prises dans l'alcool à 18° sont les suivantes :

	K	Na	Li	NH_4	Ag
I.	39.2	39.1	31.8	35.6	—
Br.	39.6	—	36.3	36.4	—
CNS.	41.1	41.6	—	38.0	—
$C^2H^3O^2$.	—	31.8	—	—	—
NO^4.	—	—	—	—	35.0

Ces valeurs sont exprimées en unités Siemens, elles diffèrent dans beaucoup de cas des valeurs précédemment obtenues par Völlmer, Jones, etc. Comme on le voit, on peut donc affirmer que la loi de Kohlrausch s'applique aussi aux solutions alcooliques des électrolytes et que les écarts de cette loi, s'ils existent, sont inférieurs aux erreurs d'expérience.

Au point de vue du pouvoir dissociant, l'alcool est parmi tous les dissolvants organiques qui ont été étudiés d'une manière complète au laboratoire de chimie-physique, celui qui se rapproche le plus de l'eau.

MM. **L. Pelet** et **L. Grand** ont étudié la fixation des matières colorantes par diverses substances minérales. Il ressort de ces recherches que les matières colorantes basiques (bleu de méthylène et fuchsine) sont fixées par la silice hydratée ou calcinée, l'alumine, l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer, ainsi que par leurs dérivés, de la même façon que par les fibres animales et végétales ou le charbon animal. La fixation des matières colorantes est un phénomène d'absorption et la teinture est une précipitation de colloïdes sur les fibres ou les substances minérales. Dans le phénomène de teinture, la précipitation des matières colorantes est influencée par les ions positifs ou négatifs de la même façon que les colloïdes.

M **Th. Bieler-Chatelan** fait une communication sur le *dosage rapide de la chaux totale dans les chaux du commerce.*

Le procédé habituel de dosage en solution chlorhydrique est assez long, puisqu'il nécessite une évaporation à sec de la solution pour éliminer la silice, puis une séparation préalable des sesquioxydes. D'autre part l'acide chlorhydrique dissout partiellement la partie *non calcaire* de ces produits, ce qui ne permet pas de l'évaluer exactement, à moins de faire une analyse complète.

On peut simplifier beaucoup l'analyse en dissolvant la chaux dans une solution à 10 °/o de chlorure d'ammonium, laquelle n'attaque pas la partie non calcaire. Ce procédé, dû à M. Diedrich Meyer, a été appliqué par lui à l'extraction de la chaux des terres arables, mais il convient aussi, moyennant quelques modifications, aux analyses industrielles. L'extraction se fait à chaud, dans un matras jaugé, sur le bain-marie ou bien en faisant bouillir la solution, procédé plus expéditif. Pour que l'extraction soit complète, il est prudent de la répéter encore une ou deux fois, en décantant la solution calcique obtenue et en la remplaçant par une nouvelle quantité de solution ammonique à 10 °/o. Finalement on réunit toutes les liqueurs dans le matras, on complète au trait de jauge, on filtre et l'on prélève du filtrat une partie aliquote d'où la chaux peut être précipitée *immédiatement* par l'oxalate d'ammonium après addition de quelques gouttes d'acide acétique. Les dosages de chaux ainsi obtenus concordent à 0.1 °/o près avec ceux fournis par la méthode habituelle (dissolution dans l'acide chlorhydrique). D'autre part, le résidu insoluble dans la solution ammonique à 10 °/o, séparé par filtration, puis lavé, séché et pesé, donne une évaluation à la fois simple, exacte et complète de la partie non calcaire des chaux du commerce (grasses, maigres et hydrauliques).

Par l'emploi du procédé Diedrich Meyer on peut donc séparer facilement et assez vite la partie calcaire de la partie non calcaire, avec une exactitude suffisante pour la pratique courante.