

Comptes-rendus des séances de la société vaudoise de Chimie

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **44 (1908)**

Heft 164

PDF erstellt am: **30.06.2024**

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.

COMPTES-RENDUS DES SÉANCES

DE LA

SOCIÉTÉ VAUDOISE DE CHIMIE

SÉANCE DU 16 JANVIER 1908.

MM. **Dutoit** et **Duperthuis** entretiennent la Société des *relations qui existent entre les conductibilités limites et la viscosité*. Contrairement à l'opinion de Walden, les auteurs démontrent que leurs recherches les ont amenés aux résultats suivants :

Le produit de la conductibilité limite par la viscosité varie :

1° D'un dissolvant à l'autre.

2° Chez un même dissolvant, avec la nature de l'électrolyte et la température.

Ces conclusions résultent de l'étude des conductibilités limites de quelques sels, entre 0° et 80°, dans différents alcools, la pyridine et l'aniline.

M. Th. **Bieler-Chatelan** décrit un cas, peu connu semble-t-il, de *dimorphisme du soufre*.

Les polysulfures alcalins (foies de soufre) en solution alcoolique laissent déposer du soufre qui cristallise sous deux formes différentes : d'abord en longues lamelles *monocliniques*, brillantes, presque incolores ou faiblement jaunâtres, puis, à la longue, en octaèdres *orthorhombiques* d'un jaune franc comme le soufre natif, qui recouvrent parfois les lamelles monocliniques. Ces dernières sont (comme les octaèdres du reste) rapidement et entièrement solubles dans le sulfure de carbone. D'abord transparentes, elles deviennent peu à peu opaques, par suite d'une condensation moléculaire, qui se manifeste aussi par l'augmentation de la réfringence (relief plus accentué). Leur éclat argenté laisse supposer qu'elles constituent une variété analogue au soufre monoclinique dit *nacré*, obtenu par M. Gernez en faisant diffuser l'une dans l'autre des solutions d'hyposulfite de soude et de disulfate de potasse. C'est une question à résoudre par de nouvelles recherches.

M. **Pelet** présente des échantillons de *rouge et écarlate thio-indigo*,

et décrit les propriétés, ainsi que les modes de préparation, de ces colorants, qui dérivent d'un nouveau noyau cyclique sulfuré.

SÉANCE DU 13 FÉVRIER.

MM. **Pelet** et **Wild** ont analysé un certain nombre de *bronzes de l'époque lacustre* et ont trouvé les teneurs suivantes en cuivre, étain et plomb.

	<i>Cu</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>
	‰	‰	‰
Bronze de la station des roseaux à Morges.			
N° 1.	90.06	10.06	—
Echantillons prov. de la station de Corcelettes.			
N° 2.	88.09	11.91	0.4
N° 3.	85.94	9.74	4.60
N° 4.	84.85	9.96	5.32
N° 5.	79.95	9.45	9.93
Echantillons provenant de la station de Cudrefin.			
N° 6.	92.49	6.89	0.41
N° 7.	86.52	12.57	1.12
Bronze de Saint-Triphon (Vaud).			
N° 8.	89.32	9.38	1.11

Le n° 1 date de l'époque la plus ancienne et le n° 8 de l'époque la plus rapprochée de l'âge du fer.

M. P. **Dutoit** expose une *systématique des solutions colloïdales*. C'est un essai de classification basé sur la nature de la différence de potentiel entre les micelles et le liquide intermicellaire.

M. L. **Pelet** montre que l'on peut fixer successivement plusieurs colorants de même nature sur le même textile. Ces *teintures successives* ne prendront naturellement que lorsque la charge du textile sera de signe contraire à celle du colorant. Pour obtenir ce résultat, il suffira de plonger la fibre, à la sortie du bain, dans un acide ou dans une base faible, de manière à charger positivement ou négativement le textile par les ions H ou OH, et à lui donner le signe convenable pour fixer ou ne pas fixer le colorant considéré. De cette façon, on peut, au gré de l'opérateur, obtenir des effets variés. On distinguera suivant le cas : les *remontages acides*, soit l'application successive de colorants acides seuls, les *remontages basiques*, obtenus au moyen de colorants basiques seuls, et

les *remontages neutres*, obtenus par application alternative des uns et des autres.

SÉANCE DU 12 MARS.

M. **Pelet** montre un *appareil ultramicroscopique* et examine un certain nombre de solutions colloïdales caractéristiques.

De l'*examen ultramicroscopique de solutions de matières colorantes*, M. Pelet tire en résumé les conclusions et la classification suivantes :

1. Matières colorantes du groupe des phtaléines, fluorescentes, mais ne présentant pas de micelles à l'ultramicroscope, exemple les rhodamines, éosines, érythrosines, etc.

2. Solutions de matières colorantes dans lesquelles on ne discerne aucune micelle : acide picrique, fuchsine acide et vert malachite.

3. Solutions de matières colorantes dans lesquelles on discerne des micelles en petit nombre, exemples : 1. Colorants acides : jaune naphthol, ponceau cristallisé, vert acide, érioglaurine A, écarlate de Biebrich et vert lumière S. F. bleuâtre. 2. Colorants basiques : chrysoïdine, vésuvine, safranine et auramine.

4. Solutions de matières colorantes existant très nettement à l'état colloïdal et contenant un grand nombre de particules micellaires, exemples : 1. Colorants acides : bleu alcalin, violet acide, rouge chromazone, bleu solide R, rocelline et orange II. 2. Colorants directs pour coton : rouge Congo, benzopurpurine, noir violet, rouge d'oxamine, orange pyramine, jaune soleil, bleu indigo. 3. Colorants basiques : fuchsine et violet cristallisé.

SÉANCE DU 30 AVRIL 1908.

M. le prof. J. **Larguier des Bancel**s a fait exécuter un appareil permettant d'étudier le *transport de plusieurs solutions colloïdales*. Il présente cet appareil à la Société et démontre le transport électrique de plusieurs colloïdes.

MM. P. **Dutoit** et M. **Duboux** ont fait une étude théorique sur l'*acidité des vins*. Il ressort de ces recherches avec beaucoup de probabilité que les matières tannantes (tannin, matières colorantes, etc.) jouent le rôle de mordants des ions H et diminuent la concentration de

ces ions (détermination par les différences de potentiel). Si les différents indicateurs ne conduisent pas aux mêmes résultats dans la titration du vin par une base forte, cela ne provient pas de ce que le vin contient des acides très faibles dont les sels seraient hydrolysés, mais plutôt de l'adsorption des ions H_2^+ par le tannin avant le point neutre et de l'adsorption des ions OH après.

M. **Andersen** a observé la formation de *gels de colorants* ; en ajoutant très rapidement une solution de ponceau cristallisé à du bleu de méthylène, il ne se forme pas le précipité du composé des deux colorants, ainsi qu'il se produit en ajoutant les deux réactifs l'un à l'autre.

Lorsque l'addition a été très rapide, on constate après un certain temps, variant de une à quelques heures, la formation d'un gel compact transparent rappelant à s'y méprendre une gelée de confiture. Ces gels se forment dans des limites assez étendues.

SÉANCE DU 14 MAI 1908.

M. le Dr J. **Amann** a examiné à l'*ultramicroscope* un grand nombre de solutions aqueuses d'origine végétale employées en médecine et constaté leur nature colloïdale. Il en est de même d'un grand nombre de solutions salines. L'auteur cite entre autres, comme exemple, le cas du sulfate de cuivre ammoniacal.

M. **Pelet** a étudié, à l'*ultramicroscope*, l'*action des sels sur les colorants*. Il a constaté que la précipitation des colorants suit en général les règles de la coagulation des colloïdes. Il y a toutefois des exceptions dont on doit tenir compte. Dans ces actions on voit quelquefois le micelle passer à l'état de cristal et vice et versa.

MM. Paul **Dutoit** et Marcel **Duboux** ont trouvé une méthode précise pour la *détermination des bases volatiles du vin* qui repose sur la mesure des conductibilités électriques pendant la neutralisation du distillatum basique. Tous les vins naturels (vaudois) contiennent des bases organiques volatiles. mais la teneur en est variable (de 0.6 à 2.5 équivalents — mgr par litre). L'ammoniaque ne forme qu'une faible partie de la basicité volatile du vin normalement fermenté. Sa teneur est assez constante, soit de 0.2 à 0.3, équivalents — mgr par litre.

SÉANCE DU 11 JUIN 1908.

MM. P. Dutoit et H. Duperthuis ont déterminé les *conductibilités moléculaires limites* de l'iodure de sodium dans différents dissolvants de 0° à 80°. Ils ont aussi calculé la chaleur de dissociation Q de ce sel dans les mêmes dissolvants et entre les mêmes limites de température. Pour quelques dissolvants, le produit $\mu_{\infty} \eta$ ($\eta =$ viscosité) est indépendant de la température, pour d'autres il varie rapidement, mais il semble qu'à basse température toutes les valeurs de $\mu_{\infty} \cdot \eta$ tendent à devenir égales (0.5 environ). D'autre part, dans les dissolvants où $\mu_{\infty} \eta$ est constant, Q est constant aussi. L'inverse est aussi vrai : quand Q varie rapidement avec la température, il en est de même de $\mu_{\infty} \eta$.

Ces observations s'interprètent facilement dans l'hypothèse d'une combinaison entre l'ion et le dissolvant. A basse température, les ions seraient, dans les différents liquides, entourés d'une atmosphère de dissolvant combiné. La résistance que rencontre l'ion dans sa migration est due au frottement de l'atmosphère de liquide contre le liquide, $\mu_{\infty} \eta$ est constant. Quand la température s'élève la quantité de dissolvant combiné à l'ion diminue, $\mu_{\infty} \eta$ varie avec la température. Il doit en être de même de Q , car la chaleur de dissociation électrolytique d'un sel, calculée à partir de la dissociation, est la somme des effets thermiques suivants : chaleur de dissociation du sel, + chaleur de combinaison des ions avec le dissolvant, — chaleur de combinaison de la molécule avec le dissolvant.

MM. Pelet et Wild ont étudié la conductibilité des solutions aqueuses de matières colorantes. Il ressort de ce travail que les colorants acides, basiques ou directs, capables de se fixer sur les fibres, sont des électrolytes. Les différentes valeurs de la conductibilité équivalente obtenues sont de même ordre que celles des électrolytes ordinaires.

SÉANCE DU 12 NOVEMBRE 1908.

M. J. Amann fait une intéressante conférence sur les *rappports mutuels entre les fonctions des organes au point de vue chimique*.

MM. P. Dutoit et P.-B. Mojoiu ont expérimenté une nouvelle méthode de détermination du *poids moléculaire des liquides*. La formule

d'expérience $\log. p = \frac{Ka_2 M}{T} + K'$ dans laquelle p est la tension de vapeur, a_2 la constante de capillarité à la température absolue T , M le poids moléculaire et K, K' deux constantes, permet de calculer le poids moléculaire d'un liquide.

Entre $p = 15$ mm et $p = 1000$ mm, la précision avec laquelle on déduit M est remarquable ; elle est bien supérieure à celle de la formule d'Eötvos-Ramsay et Shields. Les liquides non associés à gros poids moléculaire qui font exception à la loi de Ramsay et Shields ($K > 2,1$) conduisent à des poids moléculaires normaux par la nouvelle formule. L'expérience est ainsi simplifiée ; il suffit d'une détermination d'ascension capillaire à une seule température pour obtenir le poids moléculaire, au lieu de deux déterminations d'ascensions et de deux déterminations de densité à des températures différentes. Les auteurs présentent un appareil simple qui permet d'effectuer simultanément la mesure de a_2 et de p . Ils communiquent les résultats de leurs expériences se rapportant à un grand nombre de liquides : le poids moléculaire calculé coïncide avec le poids moléculaire théorique à 1 — 2 % près. La formule se prête à des transformations intéressantes (calcul de la chaleur de vaporisation, etc.) qui feront l'objet d'une prochaine note.

M. Pelet expose que les *matières colorantes en solution* se trouvent à l'état dissocié, moléculaire, et pour quelques-unes d'entre elles simultanément à l'état colloïdal.

L'addition d'électrolytes augmente en général toujours l'état colloïdal. A des dilutions suffisantes, les colorants sont entièrement dissociés en deux ions, l'un, l'ion inorganique est toujours très petit comparative-ment à l'ion organique, formé du reste de la molécule. L'ion organique est toujours très gros étant donné le poids moléculaire élevé des matières colorantes. Ces ions disparates permettent de différencier les solutions colorantes des solutions d'électrolytes ordinaires d'une part et des solutions colloïdales d'autre part.

L'existence de l'ion organique est prouvée par la cataphorèse et par la détermination du poids moléculaire des combinaisons de colorants acides aux colorants basiques qui fournit des valeurs $1/2$ ou $1/3$ du poids moléculaire normal, ce qui s'explique par une dissociation en deux, respectivement en trois ions.

SÉANCE DU 9 DÉCEMBRE 1908.

MM. **Pelet** et **Siegrist** ont étudié la nature des *combinaisons polyiodées* que forment différentes matières colorantes basiques. Ces produits précédemment décrits par MM. Pelet et Gilliéron, pouvaient être représentés par la formule générale $B. HI. I^x$ où B désigne la molécule d'un colorant basique, bleu de méthylène, fuchsine, safranine, etc. MM. Pelet et Gilliéron ont montré que l'on pouvait obtenir par l'action de KI^3 ou de l'iode naissant, une série de produits d'additions où x varie de 2 à 6. MM. Pelet et Siegrist, en plaçant une quantité constante de colorant basique dans des volumes constants de solutions de différentes concentrations de KI^3 , ont obtenu des adsorptions différentes. A de faibles concentrations, on a une adsorption représentée par la formule $X=BC^n$ où l'exposant n a une valeur 0,3; à des concentrations plus élevées, les quantités adsorbées sont constantes. Ces faits démontrent que l'adsorption est un phénomène précédant la combinaison et qui peut s'expliquer par une action dissociante de l'eau.

D'autres dérivés polyiodés de constitution analogue peuvent être également considérés comme des combinaisons d'adsorption; il est probable qu'il en est de même pour les combinaisons polysulfurées dérivées de K^2S^5 .

MM. **Duboux** et Paul **Dutoit** présentent une nouvelle *méthode de dosage des matières tannantes dans le vin*. Pour contrôler les résultats fournis par la méthode des conductibilités dans l'analyse des vins, les auteurs ont procédé à des analyses directes du flocculat que la baryte provoque lorsqu'elle est ajoutée au vin. Ces analyses sont compliquées par le fait qu'on ne peut pas laver le flocculat qui se dissout partiellement dans l'eau en changeant de composition. En se basant sur le fait que l'alcool n'est pas adsorbé par les gels colloïdaux, on peut déduire le poids du flocculat et le poids du liquide qu'il retient. Ceci connu, l'analyse devient possible.

Les résultats obtenus par cette méthode directe concordent avec les résultats déduits de la courbe de neutralisation.

1908, 402