

Chimie

Autor(en): **Flückiger, F.-A. / Walther, F.**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **71 (1888)**

PDF erstellt am: **10.07.2024**

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.

Wolfgang Haller de 1545-1576, qui ont été déjà réduites en partie par J.-H. Denzler, ingénieur, et signale les chroniques, non encore utilisées, qui se trouvent dans les archives de la Société économiste de Berne. Les *Beiträge zur Natur-Chronik der Schweiz*, par le prof. Chr.-G. Brügger, méritent une mention toute spéciale pour la longue durée de 100 années (1700-1800) d'observations qui y sont consignées.

M. le directeur D^r BILLWILLER n'a aucun doute sur l'exactitude des résultats obtenus par M. le prof. Brückner.

Chimie.

Président : Prof. D^r F.-A. FLÜCKIGER.

Secrétaire : Prof. F. WALTHER.

D^r Flückiger. Méthode pour reconnaître la présence de l'arsenic. — D^r Flückiger. Appareil à extraction. — D^r Schumacher. Analyse du lait de femme. Plâtrage des vins. — Prof. Schär. Du cyanhydrate de chloral. — Chuard. Composition de la lie vin. — D^r Tafet. Oxydation de la glycérine. — F. Urech. Analyse qualitative et quantitative de l'excrément du *Saturnia Perugi*. — D^r Berlinerblau. Action de l'éther bichloré ou de l'aldéhyde monochlorée sur les amines aromatiques.

A la seconde assemblée générale, M. URECH, prof. à Tubingue, fait une communication *sur la conception actuelle de la notion de l'affinité chimique*.

M. le D^r FLÜCKIGER expose à la section de chimie *une méthode pour reconnaître la présence de l'arsenic*. C'est à Gehlen que l'on doit les premières recherches de ce genre, et, en 1836, Marsh imagina la méthode bien connue qui porte son nom et qui permet de reconnaître encore $\frac{1}{100}$ de milligramme d'acide arsénieux, mais qui a l'inconvénient de prendre beaucoup de temps. Gutzeit a

proposé d'employer une réaction découverte par Lassaigne, la décomposition de l'azotate d'argent en présence d'hydrogène arsénié. Un papier imprégné d'une solution concentrée d'azotate d'argent devient jaune et permet de reconnaître encore sûrement $\frac{1}{1000}$ de milligr. d'acide arsénieux. Les réactifs nécessaires sont du zinc, difficile à trouver suffisamment pur, de l'acide chlorhydrique ($d=1,10$) et une solution saturée de nitrate d'argent acidifiée avec de l'acide nitrique, et dont on imprègne des morceaux de papier à filtre. L'acidité de la solution est très importante, comme l'a montré Reichard.

On laisse l'action durer pendant un quart d'heure. L'expérience est faite sous les yeux de l'assistance, et la présence de l'arsenic révélée dans différents produits, tels que teintures, eaux minérales, etc. Le zinc doit être absolument exempt de soufre; on ne peut employer à sa place le magnésium ou l'aluminium.

La teinture de tournesol permet de reconnaître 4 milligr. d'acide arsénieux dans une goutte d'eau (83 milligr.); au goût, on peut facilement aller jusqu'à 1,649 milligr. La réaction dans la flamme permet d'apprécier 1,5 milligr. de cet acide.

Une autre méthode, dont le principe a été indiqué par Rose, consiste à remplacer le papier imprégné de nitrate d'argent par un papier imbibé de sublimé corrosif; on obtient avec l'hydrogène arsénié une tache jaune inaltérable et qui est, à cet égard, préférable à la réaction du nitrate d'argent.

Dans une seconde communication, M. le Dr FLÜCKIGER attire l'attention *sur un appareil à extraction qu'il a construit* et qui présente certains avantages sur celui de Soxhlet.

Il entretient aussi la Section d'un cas particulier d'isomérisie entre l'esculine et l'acide gelsémique. La première est soluble dans le chloroforme et contient une molécule et demie d'eau de cristallisation. L'acide cristallise sans eau et ne se dissout pas dans le chloroforme. Les points de fusion sont différents, mais les produits de décomposition les mêmes.

Dans la discussion, M. le prof. Schær indique l'analogie de ces phénomènes avec ceux présentés par les alcaloïdes des Solanées et la transformation de l'hyoscyamine en atropine.

M. FLÜCKIGER étudie ensuite l'action qu'exerce la gomme arabique sur la marche de certaines réactions chimiques. Il a observé que lorsqu'on laisse reposer une solution de gomme arabique additionnée de pyrogallol, ce dernier est transformé peu à peu en pyrogalloquinone. La gomme adragante ne produit pas cet effet. De plus, les différentes espèces de gommes, en solution alcaline, se comportent, dans plus d'un cas, comme des aldéhydes.

M. le prof. SCHÆR pense que ce phénomène d'oxydation du pyrogallol doit provenir de la présence dans la gomme de certains ferments (Euzymes).

M. le D^r SCHUMACHER, de Lucerne, donne les résultats de l'analyse du lait d'une femme de 22 ans, qui avait accouché à la fin de 1887, et dont l'enfant fut atteint peu après d'une violente éruption. L'examen du lait, pris quatre heures après l'allaitement, a fourni les résultats suivants :

	Sein gauche.	Sein droit.
Couleur	Bleuâtre	Normale.
Odeur	Normale	Normale.
Goût	A la fois doux et salin	Très doux.
Réaction	Alcaline	Alcaline.
Densité à 15°	1,0345	1,0312
Résidu sec	6,9 %	11,52 %.
Graisse	1,34 %	2,57 %.
Cendres	0,76 %	0,44 %.

Dans une seconde communication, M. Schumacher traite ensuite du plâtrage des vins espagnols et portugais ; quelques dosages d'acide sulfurique lui ont donné les chiffres suivants :

Vin de Porto	0,1549 gr. SO ₂ par litre.
Provenance italienne..	1,4076 » »
Bioja	1,202 (recommandé comme vin de malade).
Cadix (blanc)	4,254 (prétendu non plâtré).

Passant au chapitre des analyses d'eau, il parle ensuite d'une épidémie typhoïde qui a éclaté dans les environs de Sempach. 14 cas ont été constatés, dont un suivi de mort. Cette épidémie a été causée par du petit-lait, dans la préparation duquel on avait employé de l'eau infectée.

L'eau de la vallée de Fiume, dans le Tessin, renferme de grandes quantités de diatomées, ce qui la rend impropre à l'alimentation des chaudières. On évite les incrustations en détachant de temps à autre des pierres du ruisseau la mousse qui les recouvre et d'où proviennent les diatomées.

A propos de l'empoisonnement des chevaux d'un cir-

que à Lucerne, M. Schumacher raconte qu'un cas semblable a été observé chez des cochons. La farine dont on les nourrissait renfermait de la fausse nielle, qui a causé la mort de 11 de ces animaux. La méthode de Bencke doit être recommandée pour l'analyse des farines. Celle de Vogel fournit des données moins positives, sauf en ce qui concerne la présence de l'ergot.

L'orateur parle ensuite des graphites et des explosions qui peuvent se produire pendant leur analyse. Il a trouvé dans un graphite de Rio de la Plata plus de 67 % de cendres, ce qui dépasse le chiffre maximum de 60 % admis jusqu'à présent. Un graphite de Tincanderaga a accusé une teneur de 99,9 % en charbon.

Diverses analyses de chocolat ont montré à M. Schumacher qu'il y a toujours des maisons qui sous la dénomination de chocolat absolument pur, livrent à la consommation des produits renfermant de la farine. Il montre à ce propos un échantillon de chocolat à la saccharine.

Il fait voir également de gros cristaux transparents de sel de Wieliczka, et explique la manière d'en fabriquer différents objets au moyen de l'eau tiède.

Enfin M. Schumacher donne quelques détails sur les expertises d'écritures à l'aide de la photographie. Elles doivent toujours être accompagnées d'une analyse du papier et d'un examen de l'encre par les acides étendus. On peut facilement reconnaître les encres de même nature, mais de concentrations différentes. Il est plus difficile de déterminer la date d'un écrit. Cette question ne peut être résolue que si l'on a à sa disposition un échantillon du même papier et de l'encre employée.

M. le prof. SCHÆR parle du cyanhydrate de chloral, $\text{CCl}_3\text{—CHOH—CN}$. Ce médicament renferme l'acide prussique sous une forme stable qui permet de le doser facilement et exactement. Une méthode de dosage a été établie par MM. Kaiser et Schärger, pharmaciens à Berne. Elle consiste à traiter par un alcali le cyanhydrate de chloral. Celui-ci est décomposé avec formation de cyanure de potassium. La solution est évaporée en présence de thiosulfate de soude, et le résidu traité par l'acide sulfurique. L'acide sulfocyanique mis en liberté est alors précipité par le sulfate de cuivre et dosé sous la forme de sulfocyanate cuivreux. Les auteurs ont trouvé de cette manière 15,17 % CNH dans le cyanhydrate de chloral au lieu de 15,48 qu'exige la théorie. Ce résultat trop faible est expliqué par la facilité avec laquelle le sel cuivreux se transforme en sel cuivrique lorsque l'excès de l'agent réducteur n'est pas suffisant. Pour contrôler la pureté du précipité on se sert de la teinture de gaïac, qui colore en bleu le sel cuivrique, tandis qu'elle est sans action sur le sel cuivreux. On peut par ce réactif constater facilement la présence de 1 ‰ de sel cuivrique.

Le cyanhydrate de chloral fond à 58° ; mis en présence de l'eau il se dissocie, lentement à froid, immédiatement lorsqu'on chauffe.

M. le prof. Schær mentionne ensuite le fait que la recherche toxicologique des alcaloïdes est souvent entravée par la présence d'autres corps qui possèdent les mêmes réactions. Ainsi la cubébine fournit des réactions semblables à celles de la vératrine, de la morphine et de l'aconitine.

M. Schær donne à ce propos quelques détails sur une substance qui se trouve dans la pâte de guarana, remède

employé contre la migraine et qui renferme jusqu'à 6 % de caféine. Extraite par le procédé de Staas-Otto, cette substance encore mal définie passe dans la solution acide; elle présente certaines réactions de la morphine; elle n'est pas enlevée à sa solution alcaline par l'éther ou le chloroforme et réduit les sels ferriques.

M. CHUARD, prof., communique les premiers résultats de ses recherches *sur la composition de la lie de vin*. Depuis longtemps ce produit complexe n'a pas été l'objet d'une étude détaillée. En 1831, Braconnot le soumit à quelques recherches, qui portèrent principalement sur la matière organique azotée et sur les sels minéraux. Braconnot indique, en outre, la présence d'une matière grasseuse verte, qu'il désigne comme chlorophylle et d'une matière blanche, analogue à une cire, mais sans donner d'autres renseignements sur ces corps.

L'auteur s'est proposé, en premier lieu, l'isolement et la caractérisation de ces deux substances, et ensuite l'étude des autres principes immédiats de la lie. Il a isolé la matière verte de Braconnot en épuisant les lies desséchées par l'alcool et traitant le résidu de l'alcool par l'éther anhydre. Cette matière, dont la couleur verte n'a pu encore être définie et n'est due ni à la chlorophylle, ni à des sels de cuivre, est de consistance presque molle, fondant à 28°, partiellement volatile, de réaction neutre, ne renfermant pas d'azote et ne donnant que des traces de cendres blanches. Par saponification avec la potasse caustique et traitement à l'acide chlorhydrique, on en sépare un acide gras fusible à 35°, volatil avec décomposition partielle, qui est très probablement un mélange de plusieurs acides de la série $C_nH_{2n}O_2$. L'absence de la

glycérine dans la substance verte a été constatée; celle-ci n'est donc pas un corps gras proprement dit, un glycéride. Son étude, ainsi que celle des autres principes immédiats de la lie, sera continuée.

M. le Dr TAFEL, de Würtzbourg, communique le résultat de recherches faites en collaboration avec le prof. Emile FISCHER *sur l'oxydation de la glycérine*, et dont une partie a paru dans les *Berichte* de Berlin : Formation de glycérosazone et production d'au moins deux isomères de la glucosazone dans la solution sucrée. Les produits sont ensuite soumis à une nouvelle méthode d'oxydation avec du glycérate de plomb et du brome sec. La substance que l'on obtient est ainsi suffisamment pure.

Pour en déterminer la constitution, on y ajoute, d'après la méthode de Kiliani pour l'étude des sucres, de l'acide cyanhydrique; l'on obtient ainsi deux acides, dont l'un a tous les caractères de l'acide erythroglycérique.

Réduits par le phosphore et l'acide iodhydrique, ils donnent plusieurs acides gras iodés que l'on doit considérer comme des dérivés de l'acide butyrique normal et de l'acide isobutyrique. Ce résultat montre, comme le pensait l'auteur, qu'il y a de la dioxyacétone dans les produits d'oxydation de la glycérine.

M. le Dr F. URECH donne *l'analyse de l'excrément du Saturnia Perugi*, un ver à soie, analyse déjà publiée.

On trouve dans 100 parties séchées à 100° :

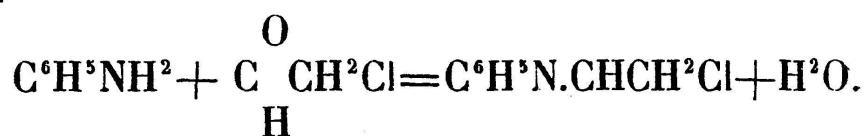
Carbone	49,77.
Hydrogène	6,17.
Azote	1,50.
Cendres	4,91.

Ces dernières contiennent des phosphates, des sulfates, du chlore, de la chaux, de la magnésie et des traces de fer. L'auteur a dosé le soufre et la chaux qui en constituent la partie la plus importante. On trouve 0,1 % du premier et 1,05 % de la seconde. La chlorophylle reste inaltérée.

L'auteur fait aussi une communication sur l'analyse des substances qui se transforment successivement dans les chrysalides, communication qu'il a faite plus complète dans la section de zoologie.

M. le D^r BERLINERBLAU, de Berne, parle de *l'action de l'éther bichloré ou de l'aldéhyde monochlorée sur les amines aromatiques*. Il rappelle la méthode de préparation de l'indol au moyen de l'éther bichloré et de l'aniline ou de ses homologues (toluidine, naphtylamine). Quoique le rendement soit peu satisfaisant, on peut utiliser ce procédé pour préparer de petites quantités comme expérience de démonstration. L'éther bichloré sécoué énergiquement avec un volume égal d'eau, se dissout avec élévation marquée de température en donnant de l'aldéhyde monochlorée. La dissolution colore en violet la fuchsine, décolorée par l'acide sulfureux, et donne des produits amorphes de condensation avec les amines.

La production de ces amides peut se représenter par l'équation



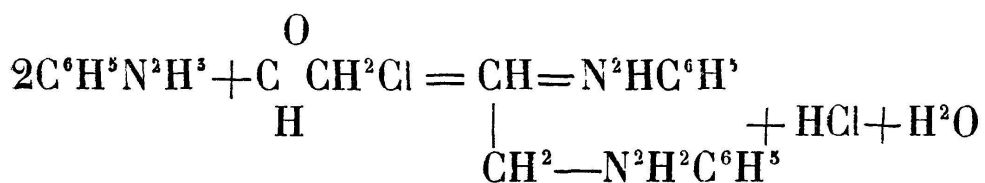
Ce sont des produits amorphes, d'abord incolores, mais qui prennent peu à peu une teinte jaune et même brune, probablement par polymérisation. Fraîchement

préparées, ces substances donnent avec HCl une matière colorante bleue, soluble dans le chloroforme et dans l'éther, tandis que cette transformation ne se produit plus avec les amides dont la couleur a été altérée par la lumière.

L'auteur a fait agir aussi l'aldéhyde monochlorée sur la phénylhydrazine. On obtient suivant les conditions de l'expérience trois produits distincts.

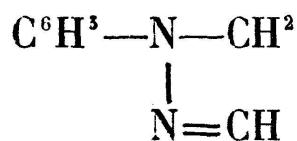
1° En solution aqueuse et en présence d'acétate de sodium, on obtient un précipité amorphe, jaune clair, et qui, purifié par l'alcool, ne contient pas de chlore. Sa formule n'a pas encore été fixée. Fondu avec du chlorure de zinc, il ne donne pas d'indol.

2° En faisant chauffer une solution étherée d'éther bichloré avec une solution alcoolique de phénylhydrazine toujours en présence d'acétate de sodium, on obtient un produit jaune et cristallin, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther, l'alcool et le benzol. Sa formule est $C^{14}H^{16}N^4$; c'est la dihydrazide de l'aldéhyde du glycol, prenant naissance suivant l'équation :

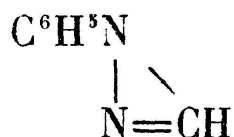


Elle ne donne pas non plus d'indol avec le chlorure de zinc.

3° Si les produits primitifs sont dissous dans la benzine et chauffés, on obtient une huile qui a les caractères d'une pyrazoline et dont la composition est probablement

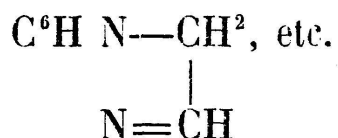


L'auteur remarque que les nouveaux groupes de composés découverts par Knorr, les pyrazols, pyrazolines et pyrazolones, contiennent 3 atomes de charbon reliés à l'azote. Il pourrait se faire que la chaîne formée de 2 atomes d'azote put contenir plus ou moins de 3 atomes de charbon, on aurait ainsi une série homologue dont le premier terme

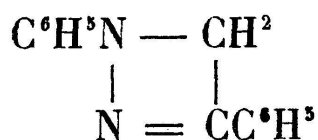


pourrait se nommer phénylméthazoline.

On aurait comme deuxième terme la phényléthazoline



Il serait alors préférable de nommer la pyrazoline de Knorr propazoline. D'après cette nomenclature, le composé étudié par Hess, il y a quelques années, et dont la composition était



serait désigné comme diphényléthazoline.