Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 42 (1916)

Artikel: Recherches dans la région limitrophe entre l'isomérie et la polymorphie

Autor: Pfeffer, Paul

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743313

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: 30.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

directes de contact de l'hydrogène et de l'azote, puis d'extraction de l'azote de la cyanamide, l'auteur est arrivé à une méthode nouvelle qui n'attend que la sanction industrielle, les essais de laboratoire étant terminés, et les réactions étant de l'ordre quantitatif.

Voici le cycle des réactions de ce procédé :

Le magnésium est transformé en azoture.

L'azoture de magnésium est soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré, l'azote libéré est transformé en sulfure d'ammonium, et le magnésium passe à l'état de sulfure.

Ce sulfure est soumis à l'électrolyse avec du chlorure de magnésium afin d'obtenir le magnésium métallique pour reprendre

le cycle des opérations.

L'avidité du magnésium pour l'azote est surprenante, la réaction est même violente. La facilité avec laquelle l'azoture de magnésium abandonne totalement son azote sous forme ammoniacale est encourageante. Ces constatations établies, il faut donc du magnésium préparé par un procédé pratique. L'électrolyse du mélange : chlorure de magnésium additionné de sulfure, est d'une grande simplicité, et permet d'obtenir le magnésium fondu directement dans le bain électrolytique sans diaphragme et sans fondant. Le cycle des réactions est maintenant parfait.

Les quelques formules suivantes illustrent la succession des

réactions de ce procédé :

$$\begin{split} 9 \text{Mg} \, + \, 3 \text{N}_2 &= 3 \text{Mg}_3 \text{N}_2 \,\,; \\ 3 \text{Mg}_3 \text{N}_2 \, + \, 12 \text{SH}_2 &= 9 \text{MgS} \, + \, 3 \text{S} (\text{NH}_4)_2 \,\,; \\ 9 \text{MgS} \, + \, 3 \text{MgCl}_2 &= 3 \text{Cl}_2 \text{S}_2 \, + \, 3 \text{S} \, + \, 12 \text{Mg} \,\,; \\ 12 \text{Mg} \, \, \rightarrow \, \, \left\{ \begin{matrix} 3 \text{Mg} \\ 9 \text{Mg} \end{matrix} \right\} \, \text{cycle}. \end{split}$$

La formation du chlorure de soufre est immédiate, et ce composé est condensé de suite à la sortie du bain électrolytique. Comme il n'a aucune action sur le magnésium, le diaphragme est inutile et le rendement est bon.

La formation de sulfure d'ammonium est intéressante au point de la préparation de la soude.

Paul Pfeiffer (Zurich). — Recherches dans la région limitrophe entre l'isomérie et la polymorphie.

Les nitrométhoxystilbènes se rencontrent souvent sous deux formes différentes: l'une est jaune, l'autre orange. Les recherches ont démontré que c'est là un phénomène typique de transition entre la véritable isomérie chimique et la polymorphie et que ni la chimie structurale, ni la stéréochimie, dans leurs formes actuelles, ne suffisent pour interpréter les faits expérimentaux. Peut-être pourrait-on considérer la forme jaune et la forme orange comme isomères énergétiques.

Les formes jaune et orange des nitrométhoxystilbènes ne peuvent exister qu'à l'état solide; leurs solutions sont complètement identiques, mais leurs couleurs varient d'une manière caractéristique avec la nature chimique du dissolvant. A température élevée, la forme labile est transformée en forme stable, de sorte qu'un seul point de fusion peut être observé. Il appartient, suivant le cas, soit à la forme jaune, soit à la forme orange.

A propos des différences chimiques des deux formes, l'auteur a fait les constatations suivantes :

1º Du benzoyl-amino-nitro-méthoxystilbène

$$C_6H_5CO \cdot NH - CH = CH - CH_3$$

dérive une combinaison jaune avec l'acide acétique, orange avec l'acide trichloracétique. Après chauffage, le résidu de la combinaison jaune de l'acide acétique est le corps stilbénique orange, alors que la combinaison orange de l'acide trichloracétique donne naissance à la modification jaune.

2º Le cyano-nitro-méthoxystilbène

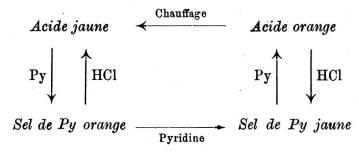
$$NC CH=CH NO_2$$

donne une combinaison jaune avec le benzène, orange avec le tétrachlorure d'étain. La première, en perdant le benzène, donne naissance au corps stilbénique orange, la seconde, sous l'influence d'acide chlorhydrique dilué, passe à la modification jaune qui est cependant toujours mélangée à une petite quantité de la forme orange stable.

3º L'acide nitro-méthoxystilbène-carbonique

$$HOOC CH=CH CH_3$$

se rencontre sous forme jaune et orange. De même que le sel de pyridine de cet acide peut être préparé dans les deux formes à couleur différente. Les relations suivantes sont uniformément valables entre les deux modifications de l'acide et celles du sel de pyridine :



Le changement de couleur au passage de l'acide libre à l'état de de sel et vice-versa, est particulièrement frappant, il concorde aux observations mentionnées sous 1° et 2°.