

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

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 97 (1915)

Vereinsnachrichten: Section de Chimie

Autor: [s.n.]

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: 07.01.2026

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

III

Section de Chimie

(et Séance de la Société suisse de chimie)

Mardi 14 septembre 1915

Introducteur: M. Fréd. REVERDIN (Genève)

Président: M. le Prof. L. PELET (Lausanne).

Secrétaire: M. le Dr. G. von WEISSE (Lausanne).

1. Frédéric REVERDIN (Genève). — *Notes biographiques.*

L'auteur, à l'occasion du centenaire de la Société helvétique des Sciences naturelles, rappelle la mémoire des savants qui ont pris part à la fondation de la Société. Vu son étendue cette communication est insérée à part (voir page 279).

2. E. NOELTING et A. KEMPF (Mulhouse). — *Sur quelques réactions colorées des dérivés triphénylméthaniques.*

D'après les travaux de von Baeyer et Villiger, le triphénylcarbinol se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune-orangé intense. Cela est dû évidemment à la formation d'un sel, le groupement triphénylcarbinolique $\text{HO}-\text{C}\equiv(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, possédant des propriétés basiques, faibles il est vrai, mais incontestables et donnant lieu à un phénomène d'*halochromie*. Par contre, le groupement triphénylméthanique $\text{H}-\text{C}\equiv(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ semble dénué de caractère basique. Dans tous les cas, le triphénylméthane et ses homologues se dissolvent dans l'acide sulfurique sans aucune coloration, ne montrant pas trace d'*halochromie*.

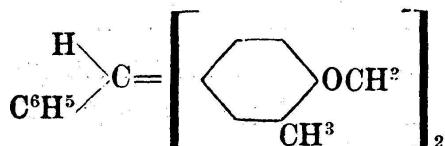
Si dans le triphénylcarbinol on introduit des groupes hydro-

xyle OH, ou méthoxyle OCH_3 , la coloration dans l'acide sulfrique concentré augmente en intensité et les propriétés basiques du complexe sont accentuées. Ainsi l'on sait depuis longtemps, par les travaux de Dale et Schorlemmer, que l'acide rosolique $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, donne avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfrique des sels bien caractérisés, que l'eau ne dissocie pas. Nous avons constaté qu'il se forme aussi un picrate cristallisant facilement. Von Baeyer et Villiger ont trouvé que le trianisylcarbinol, $\text{HO}-\text{C}\equiv(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, forme un sulfate et un nitrate colorés en rouge, mais dissociables par l'eau, ainsi qu'un picrate très bien cristallisé. Le groupe OCH_3 augmente donc aussi le caractère basique du complexe triphénylcarbinolique, mais à un degré moindre que le groupe OH.

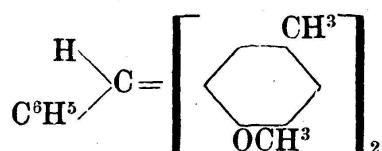
L'acide rosolique est connu depuis longtemps comme colorant substantif pour la soie et la laine qu'il teint en orangé, mais il n'a aucune affinité pour le coton mordancé. Nous avons trouvé, par contre, qu'il teint très fortement le coton traité au tannin émétique. Il fonctionne donc comme un colorant basique. Son dérivé hexaméthoxylique, l'acide eupittonique se comporte d'une manière analogue. Il en est de même du trianisylcarbinol, $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$; ce corps, incolore en lui-même, par opposition à l'acide rosolique, $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, coloré en orangé, se fixe sur coton tanné avec une coloration intense comme l'acide rosolique. Un demi pour cent du poids du coton donne une teinte moyenne, un pour cent une teinte très nourrie. Sur soie et laine le trianisylcarbinol se fixe en bain neutre sans coloration, mais la fibre devient jaune orangé par un traitement ultérieur à l'acide. Il en est de même si l'on effectue la teinture en présence d'un fort excès d'acide minéral.

Le trianisylméthane, $\text{H}-\text{C}\equiv(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ se dissout, comme l'ont constaté von Baeyer et Villiger, dans l'acide sulfrique en orangé; par addition d'eau la coloration disparaît et le carbone est précipité à l'état d'un corps blanc. Feuerstein et Lipp (Berichte 35 3252 (1912) au Laboratoire de Mulhouse, ont constaté simultanément le même phénomène pour le phényl-dianisylméthane.

Ils ont trouvé en outre que le phényl-diorthométhoxycrésyl-méthane



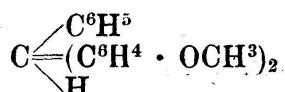
se dissout dans l'acide sulfurique en orangé, tandis que le dérivé isomère du paracrésol,



donne une coloration violette très prononcée. Tous ces leucodérivés ne teignent en aucune façon le coton tanné.

Feuerstein et Lipp n'ont pas préparé les carbinols correspondants. Nous les avons obtenus en oxydant les leucodérivés par le bioxyde de plomb en solution acétique, d'après le procédé de Baeyer et Villiger. Le dérivé de l'orthocrésol se dissout dans l'acide sulfurique en rouge, celui du paracrésol en rouge bordeaux. Le premier teint le coton tanné en rouge intense, le second par contre ne le teint absolument pas.

Le dianisylphényl-carbinol



se comporte à peu près comme le trianisylcarbinol, mais teint le coton tanné en orangé beaucoup plus rouge.

Von Baeyer et Villiger envisagent la possibilité que les colorations des dérivés méthaniques avec l'acide sulfurique pourraient provenir de la formation de carbinols, dûe à l'action oxydante de l'acide sulfurique. Cette hypothèse ne nous paraît pas soutenable, car si l'on verse la solution sulfurique du méthane dans l'eau et qu'on détermine le point de fusion du produit qui se sépare, on trouve qu'il n'est pas changé. En outre, et cela nous semble prouver d'une manière absolue, qu'il n'y a pas formation de carbinol, les solutions versées dans l'eau

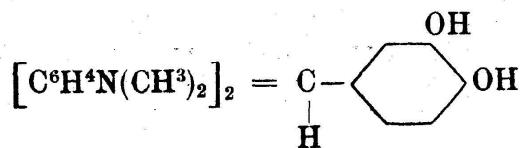
et neutralisées jusqu'à réaction faiblement acide ne teignent nullement le coton tanné, ce qu'elles feraient s'il s'était produit une oxydation.

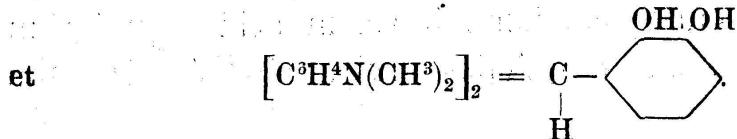
Si l'on introduit des groupes amino dans le triphénylcarbinol en para par rapport à l'hydroxyle fondamental, on obtient des carbinols basiques tels que ceux du vert malachite, de la fuchsine, du violet cristallisé, et autres. Avec une molécule d'acide ces carbinols forment des sels fortement colorés en vert, rouge, violet, etc., teignant la soie, la laine et le coton tanné en nuances correspondantes.

Si l'on dissout ces monosels dans l'acide sulfurique concentré, il se forme, avec tous les dérivés, des solutions orangées semblables à celles du triphénylcarbinol dans cet acide. Le caractère auxochrome des groupes amino NH_2 ou NR_2 semble annihilé par leur combinaison avec l'acide sulfurique et l'on obtient à peu près la même coloration qu'avec le carbinol non substitué.

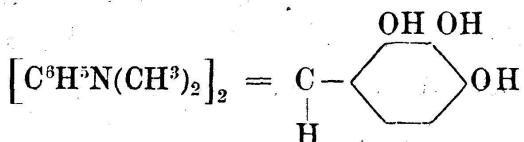
L'introduction de groupes amino, simples ou substitués, NH_2 , NHR , NR_2 , dans le triphénylméthane ne modifie pas sa réaction avec l'acide sulfurique. Nous avons examiné à ce point de vue les leucobases du vert malachite, de la fuchsine, du violet cristallisé, des divers bleus Victoria et d'autres encore. Toutes se dissolvent dans l'acide sulfurique sans coloration aucune.

Les colorants triphénylcarbinoliques contenant uniquement des groupes OH, acide rosolique, benzaurine, etc., se dissolvent aussi dans l'acide sulfurique en jaune orangé, et il en est de même de ceux qui contiennent à la fois des groupes OH et des groupes basiques NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, c'est-à-dire des verts malachite hydroxylés. Les leucobases de tous ces colorants se dissolvent dans l'acide sulfurique sans aucune coloration. Toutefois quand il y a plusieurs hydroxylos dans le même noyau benzénique, une coloration commence à se manifester. Avec les leucobases dérivées de l'aldéhyde protocatéchique et orthoprotocatéchique,





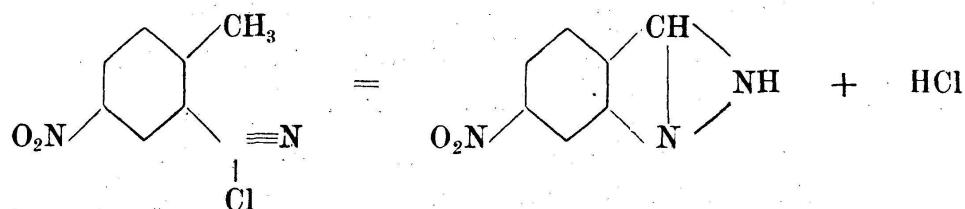
il y a coloration jaune, légère dans le premier cas, un peu plus intense dans le second; enfin la leucobase dérivée de l'aldéhyde pyrogallique



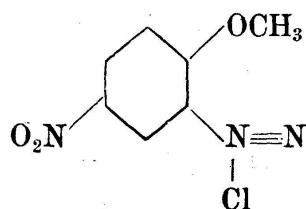
se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune assez prononcée.

3. E. NOELTING et F. STEIMLE (Mulhouse). — *Essai de préparation de corps à chaînes fermées analogues aux indazols au moyen des o-anisidines nitrées et bromo-nitrées.*

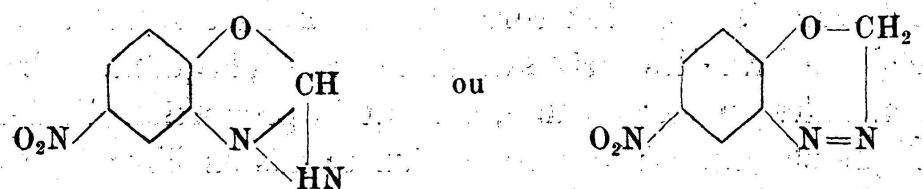
On sait que par élimination des éléments de l'acide ou de l'eau les sels diazoïques et les diazo libres des orthotoluidines substituées, en particulier des orthotoluidines nitrées, bromées et bromonitrées, forment des dérivés à chaîne fermée, les indazols; par exemple:



Il ne paraît pas improbable que l'on puisse obtenir des dérivés analogues, contenant dans la chaîne un atome d'oxygène de plus, en employant les dérivés diazoïques des ortho-anisidines substituées. Par exemple, le diazo de la nitro-ortho-anisidine



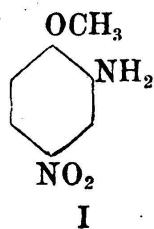
aurait pu donner



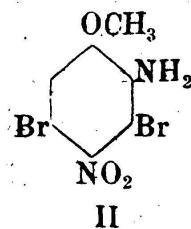
D'autre part, les diazoamino de l'orthotoluidine et surtout des orthotoluidines nitrées donnent des indazols, quand on les chauffe avec l'anhydride acétique, une réaction analogue ne paraît pas exclue avec les orthoanisidines correspondantes.

Prenant comme point de départ ces idées, les auteurs ont institué une série d'expériences qui, il est vrai, n'ont pas conduit aux résultats désirés, mais au cours desquelles ils ont eu l'occasion d'observer quelques réactions qui ne manquent pas d'intérêt.

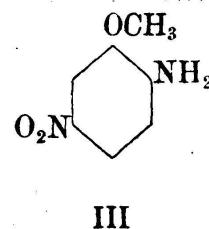
Ils ont étudié la décomposition des dérivés diazoïques des amines suivantes.



P. . 116-117°

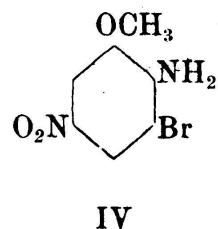


P. f. 102°



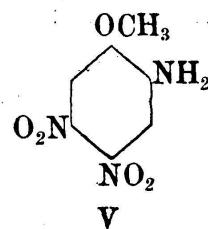
III

P. f. 139-140°



IV

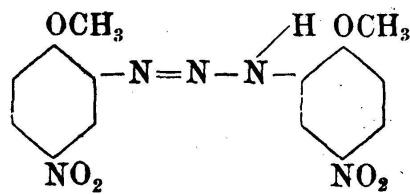
P. f. 140-141°



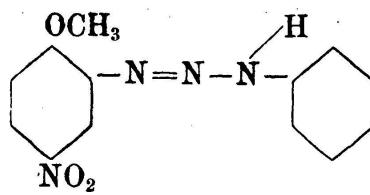
V

P. f. 187-188°

et les deux diazoamino :



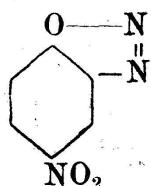
P. f. 205°



P. f. 123°

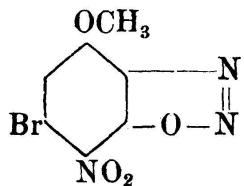
Dans le cas d'une décomposition normale en phénols, la quantité d'azote dégagée doit correspondre à deux atomes, tandis que s'il se forme des dérivés à chaîne fermée, la quantité d'azote est moindre ou même nulle, suivant la proportion du dérivé cyclique obtenu. La mesure de l'azote mis en liberté permet donc de suivre la réaction tout comme cela se fait dans l'étude de la formation des dérivés indazoliques.

La base I a donné à chaud principalement le phénol correspondant à côté d'un peu de diazonitrophénol :



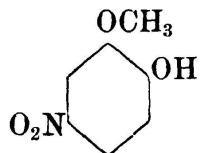
Celui-ci se forme presque exclusivement si l'on abandonne la solution diazoïque à froid. Il y a donc simplement saponification du méthoxyle.

La base II donne à chaud intégralement le phénol, à froid elle fournit le dérivé :



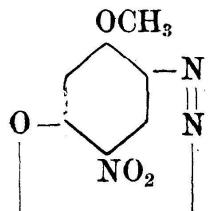
Le méthoxyle est donc conservé intact, mais un atome de brome est remplacé par l'hydroxyle.

La base III ne donne que du nitrogaïacol



ainsi que l'avait observé Freyss. La base IV se comporte de la même manière.

La base V enfin forme le dérivé :

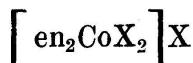


le groupe NO_2 en para par rapport au groupe diazoïque étant remplacé par un hydroxyle.

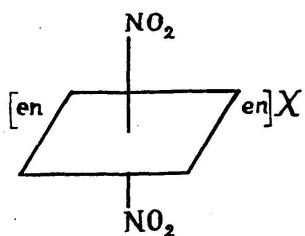
Enfin les deux diazoamino, chauffés avec l'anhydride acétique, ont dégagé quantitativement leur azote. Il n'y a donc ici non plus formation d'aucun dérivé à chaîne azotée fermée.

4. Prof. Dr. A. WERNER (Zürich). — *Ueber eine neue Isomericieart bei Kobaltverbindungen und Kobaltverbindungen mit asymmetrischem Kobalt und Kohlenstoff.*

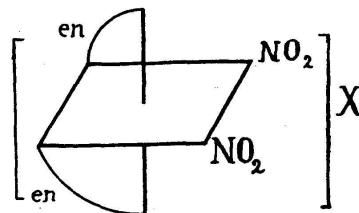
Verbindungen:



bestehen in zwei geometrischen Isomeren, die durch folgende beiden Formeln, in denen die X durch NO_2 ersetzt sind, wiedergegeben werden :

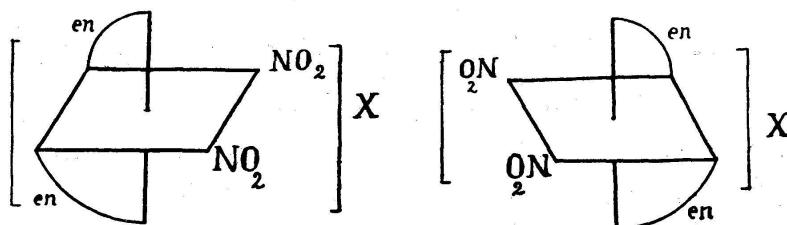


Croceosalze



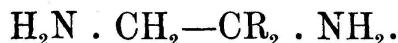
Flavosalze

Die der Konfiguration der Flavosalze entsprechenden Verbindungen können ferner in zwei spiegelbildisomeren Formen auftreten, welche folgenden Formeln entsprechen:

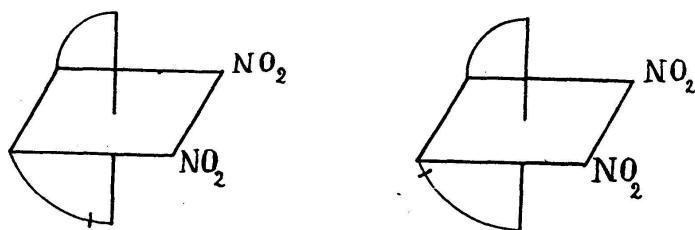


Es stellte sich nun die Frage, welche Isomerieerscheinungen möglich sind, wenn ein Molekül Propylendiamin die Stelle eines Aethylendiaminmoleküls im komplexen Radikal einnimmt. Bei der Erörterung dieser Frage wollen wir zunächst davon absehen, dass das Propylendiaminmolekül ein asymmetrisches Kohlen-

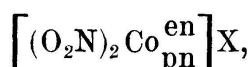
stoffatom enthält, d. h. das Propylendiamin einfach auffassen als unsymmetrisch gebautes Aethylendiamin, was etwa folgendermassen zum Ausdruck gebracht werden kann:



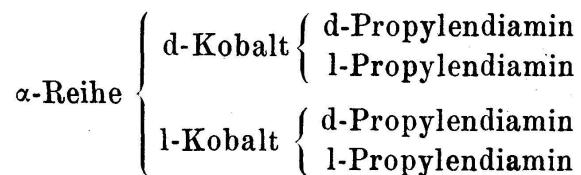
Dieses unsymmetrisch gebaute Molekül kann zu zwei verschiedenen Arten in das komplexe Radikal eintreten, wie folgende Formeln ersehen lassen:

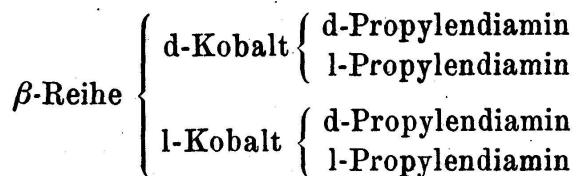


Im ersten Fall ist das den Substituenten tragende Kohlenstoffatom in entfernter Stellung von der Ebene, in der die beiden NO_2 -gruppen gebunden sind, im zweiten dagegen in benachbarter Stellung zu dieser Ebene. Diese Art der Isomerie beruht somit auf der verschiedenen Stellung des Substituenten in einer zum Oktaeder gehörigen Gruppe und kann deshalb als *geometrische Substitutionsisomerie* bezeichnet werden. Es ist eine ganz neuartige Isometrieart, für die eine Analogie bis jetzt fehlt. In den einfachsten Fällen wird sie sich dadurch bemerkbar machen, dass zwei Reihen von Verbindungen bestehen werden, so z. B. zwei Reihen von Flavoverbindungen:

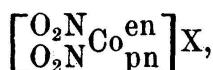


die wir als α - und β -Reihe unterscheiden können. In dem von uns untersuchten speziellen Fall der Aethylendiamin-Propylen-diaminflavosalze enthält das komplexe Radikal ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Es ergeben sich infolgedessen folgende Konfigurationsmöglichkeiten, wenn wir die Kobalt- und Kohlenstoffasymmetrie berücksichtigen.





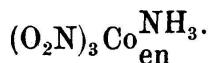
Es sind somit acht optisch-isomere Flavoreihen zu erwarten. Tritt das aktive Propylendiamin in die Croceoreihe ein, so sind zwei optische Spiegelbildisomere möglich, so dass im ganzen zehn isomere Verbindungsreihen:



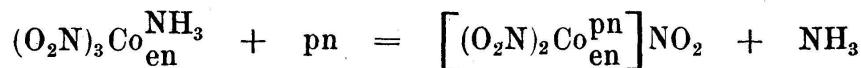
bestehen können.

Um obige, aus der Oktaederformel abgeleiteten Folgerungen zu prüfen, haben wir die Aethylendiamin-Propylendiaminsalze einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Hierbei konnten alle 10 optisch-aktiven Verbindungsreihen dargestellt werden, womit die Theorie eine vollkommene Bestätigung gefunden hat.

Zur Darstellung der verschiedenen Isomeren ist folgender Weg eingeschlagen worden. Als Ausgangsmaterial diente Trinitrotriamminkobalt $(\text{O}_2\text{N})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3$. Durch Einwirkung von Aethylendiamin wurde daraus Trinitro-ammin-aethylendiaminkobalt erhalten:



Aus diesem konnte durch Behandeln mit Propylendiamin das Dinitro-aethylendiamin-propylendiaminkobaltsalz dargestellt werden:



Die Versuche wurden parallel mit d- und l-Propylendiamin durchgeführt. Aus der entstandenen Lösung konnte durch Mischen mit Alkohol das Flavosalz abgeschieden werden und aus der eingegangten Mutterlauge kristallisierte nach eintägigem Stehen ein Niederschlag von Croceosalz aus. Aus 20 g Trinitroammin-aethylendiaminsalz wurden 12 g Flavosalz und 5–6 g Croceosalz erhalten. Das Croceonitrit wurde aus Wasser umkristallisiert, in dem es sehr leicht löslich ist, und dabei in

kleinen, gelben Nadelchen erhalten. Als Drehungsvermögen ergab sich:

$$\begin{array}{ll} \text{d-pn-Reihe } [\alpha]_D = -12^\circ & [\alpha]_E = -22^\circ \\ \text{l-pn-Reihe } [\alpha]_D = +12^\circ & [\alpha]_E = +22^\circ \end{array}$$

Durch vorsichtiges Behandeln mit Salzsäure kann man aus dem Nitrit das Chlorid darstellen.

Die abgeschiedenen Flavonitrite können durch geeigneten Umsatz in verschiedene Salze umgewandelt werden, die beim fraktionierten Kristallisieren stets in zwei Formen erhalten werden, die man nach ihrer Kristallgestalt als Prismen- und Nadelreihe bezeichnen kann. Man erhält somit folgende Salze:

1. Prismen mit d-Propylendiamin.
2. " " l-Propylendiamin.
3. Nadeln " d-Propylendiamin.
4. " " l-Propylendiamin.

Diese vier Salze sind racemisch in bezug auf das Kobalt und können mit Hülfe der Bromkamphersulfonate weiter gespalten werden. Für gewöhnlich wurde die Trennung des Rohmaterials in Prismen und Nadeln nicht vorgenommen, sondern die Spaltung wurde mit dem ganzen Flavosalz aus d-Propylendiamin, resp. l-Propylendiamin ausgeführt. Auf diese Weise wurden sowohl aus dem Flavosalz mit d-Propylendiamin als auch dem Flavosalz mit l-Propylendiamin je vier verschiedene Bromkamphersulfonate erhalten.

d-Bromkamphersulfonate der d-Propylendiaminreihe.

$\frac{1}{2}\%$ ige Lösungen.

Prismenreihe	I	$\alpha_D = +0^\circ,05$;	$[\alpha]_D = + 10^\circ$
	II	$\alpha_E = +0^\circ,5$;	$[\alpha]_E = +100^\circ$
Nadelreihe	III	$\alpha_D = +0^\circ,1$;	$[\alpha]_D = + 20^\circ$
	IV	$\alpha_E = +0^\circ,6$;	$[\alpha]_E = +120^\circ$
	III	$\alpha_E = +0^\circ,45$;	$[\alpha]_E = + 90^\circ$
	IV	$\alpha_D = +0^\circ,3$;	$[\alpha]_D = + 60^\circ$
		$\alpha_D = \pm 0^\circ$	$[\alpha]_D = + 0^\circ$
		$\alpha_E = +0^\circ,70$;	$[\alpha]_E = +140^\circ$

d-Bromkamphersulfonate der l-Propylendiaminreihe.

$\frac{1}{2}\%$ ige Lösungen.

Prismenreihe	I	$\alpha_D = +0^\circ,53$	$[\alpha]_D = +106^\circ$
	II	$\alpha_E = +0^\circ,01$	$[\alpha]_E = + 10^\circ$
Nadelreihe	III	$\alpha_E = +0^\circ,40$	$[\alpha]_E = + 80^\circ$
	IV	$\alpha_D = +0^\circ,31$	$[\alpha]_D = + 62^\circ$
	III	$\alpha_D = +0^\circ,35$	$[\alpha]_D = + 70^\circ$
	IV	$\alpha_E = +0^\circ,45$	$[\alpha]_E = + 90^\circ$
	IV	$\alpha_D = +0^\circ,65$	$[\alpha]_D = +130^\circ$
		$\alpha_E = +0^\circ,07$	$[\alpha]_E = + 14^\circ$

Aus den Bromkamphersulfonaten kann man durch Verreiben mit Bromwasserstoffsäure die Bromide und aus diesen durch doppelten Umsatz andere Salze darstellen. Für die Bromide wurden folgende Drehungsvermögen bestimmt.

		d-pn Reihe		l-pn Reihe	
		d-Co	l-Co	l-Co	d-Co
Prismenreihe	— 30°	— 60°	+ 30°	+ 60°	
	— 6°	— 108°	+ 6°	+ 108°	
Nadelreihe					

Die Salze zeigen ausgesprochene anomale Rotationsdispersion, da mit steigender Wellenlänge die Rotation verschiedene Mal die Drehungsrichtung wechselt. Die Kurven der Rotation sind in der Nadel- und der Prismenreihe in ihrem Verlauf zwar ähnlich, aber in den Einzelheiten ganz verschieden. Stellt man partiell racemische Verbindungen dar, so bleibt bei den in bezug auf Kobalt aktiven, in bezug auf Kohlenstoff racemischen Verbindungen, von denen es zwei Reihen gibt, die anomale Rotationsdispersion bestehen, wird aber viel einfacher, so dass die Rotation nur einmal das Zeichen wechselt. Bei den beiden Ver-

bindungen, welche in bezug auf das Kobalt racemisch, in bezug auf den Kohlenstoff aktiv sind, verschwindet die anomale Rotationsdispersion und man beobachtet ein normales, langsames Ansteigen des Drehungsvermögens.

Als Schlussergebnis dieser Untersuchung, bei der ich von Herrn A. Smirnoff vorzüglich unterstützt wurde, sei hervorgehoben, dass diese Untersuchung eine neue, ganz eigenartige Schlussfolgerung der Oktaederformel in vollem Masse bestätigt hat.

5. Prof. Dr. Fr. FICHTER (Basel). — *Vorlesungsversuch über das Verhalten der Borsäure gegen Lackmus.*

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Borsäurelösung wird durch Lackmustinktur rot gefärbt. Verdünnt man mit reinem destilliertem Wasser, so verschiebt sich die Nüance sehr merkbar gegen Blau, weil die absolute Konzentration der Wasseroxydionen in der wenig dissozierten Borsäurelösung unter dem Wert sinkt, der für den Umschlag des Lackmusindikators gegen Rot erforderlich ist.

6. Paul DUTOIT (Lausanne). — *Sur le mécanisme de la formation des précipités.*

La volumétrie physico-chimique, qui utilise les conductibilités électriques comme « indicateur de fin de réaction » se prête particulièrement bien à l'étude du mécanisme des précipitations. On sait que la représentation graphique des titrages effectués par cette méthode se compose, dans les cas les plus simples, de deux droites. Leur intersection fournit le résultat analytique cherché ; elle correspond à la fin de la réaction.

Les recherches exécutées depuis plusieurs années au laboratoire de Lausanne, ont conduit à une observation tout à fait générale, c'est que le point théorique de fin de précipitation ne correspond jamais exactement au point de fin de réaction observé, lors du titrage volumétrique. En d'autres termes, un précipité n'a jamais, au moment de sa formation, la composition qui correspond à sa formule chimique ; il « entraîne » toujours une quantité plus ou moins grande du réactif ou du sel à

doser. Cet entraînement — l'écueil des analyses gravimétriques — peut se produire soit par adsorption, soit par formation de solutions solides, soit enfin par formation de complexes.

1. L'*adsorption* intervient dans tous les cas. Contrairement à l'opinion courante, ce n'est pas un phénomène instantané. Elle est diminuée par élévation de température ou par addition d'alcool. Elle est d'autant plus faible que le précipité est mieux floqué et suit la règle de la valence. Toutes choses égales, elle est d'autant plus forte que le rapport des solubilités du sel absorbé et du précipité est plus faible. La conductibilité d'une solution contenant un précipité adsorbant ne prend pas d'emblée sa valeur définitive.

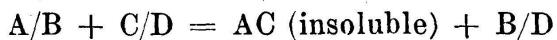
M. Péronne (Thèse, Lausanne, 1915) qui a effectué des titrages de précision (température constante à 0°001, conductibilité mesurée à 1 : 2000^m, etc.), dont les résultats concordaient entre eux à 1 : 10000, a pu établir qu'en opérant suffisamment vite et en faisant floquer le précipité, on supprime pratiquement l'adsorption par les précipités peu adsorbants comme AgBr. Les rapports atomiques KBr/Ag, NaBr/Ag obtenus en tirant les bromures alcalins par AgNO₃ — en présence d'un sel de lanthane qui agit comme flocculateur et charge le précipité positivement — sont aussi exacts que les meilleurs rapports gravimétriques. La volumétrie physico-chimique, appliquée à des précipitations, se prête donc à la fixation des poids atomiques, lorsqu'il y a simplement adsorption par le précipité.

Parmi les cas d'adsorption qui ont été étudiés avec quelque détail, il faut citer celui de l'oxalate de chaux, qui fera l'objet d'une prochaine publication de M. Passayanidès.

2. *La formation de solutions solides* déplace aussi le point de fin de réaction. On peut, dans ce cas, obtenir des écarts très considérables entre le point théorique et le point observé. L'addition d'alcool augmente la concentration des solutions solides ; l'élévation de température la diminue (cas général). La conductibilité prend d'emblée sa valeur définitive. Un exemple intéressant (racémate de Ca) a été étudié par M. Duboux.

3. *La formation successive de complexes* semble être un phé-

nomène fréquent, qui explique le mécanisme de la formation d'un grand nombre de précipités. La réaction générale



entre le sel ionisé à titrer, AB, et le sel réactif, CD, représente les états initiaux et finaux. Elle se passe souvent par stades successifs ; les complexes $(AB)^n$ $(AC)^n$, formés par les premières additions de CD, réagissent ensuite plus ou moins rapidement avec un excès de réactif. Le titrage fournit des résultats qui se rapprochent d'autant plus de la valeur théorique que la durée de l'opération est plus lente. La « courbe de précipitation » peut présenter plusieurs inflexions, caractéristiques de complexes relativement stables. Un cas très intéressant a été publié par Pierre Dutoit (*Journ. de Ch. Phys.*, 1913) ; un autre exemple sera publié prochainement par M. Korsakof : il concerne la précipitation de l'alumine. D'autres exemples, destinés à illustrer les réactions successives qui se passent lors de la formation de précipités de composition simple, comme $BaSO_4$, sont à l'étude actuellement.

7. M. DUBOUX (Lausanne). — *Sur un calorimètre différentiel.*

Alors qu'en calorimétrie ordinaire on mesure directement l'effet thermique produit par la réaction en jeu, en calorimétrie différentielle, au contraire, on rapporte cet effet à un autre de grandeur connue, qu'on choisit comme terme de comparaison. Le calorimètre différentiel que M. Duboux a établi, en collaboration avec M. G. Urbain, permet d'étudier indifféremment les réactions exo- et endothermiques. Dans le premier cas, l'effet thermique de comparaison est obtenu en neutralisant une certaine quantité d'acide chlorhydrique par une solution de soude titrée (chaleur de neutralisation 13,7 cal. par mol. gr.) ; dans le deuxième cas, cet effet est obtenu en dissolvant un poids connu de cristaux de chlorure d'ammonium dans l'eau (chaleur de dissolution = -3,9 cal. par mol. gr.). L'appareil se compose de deux vases de Dewar argentés intérieurement, d'une contenance de 1 litre environ. Dans l'un, A, on produit la réaction dont on veut mesurer l'effet thermique de Δt_A ; dans l'autre, B,

on produit l'effet thermique de comparaison Δt_B , jusqu'à ce qu'on ait l'égalité $\Delta t_A = \Delta t_B$. Pour constater l'identité des deux effets, les auteurs utilisent un thermomètre différentiel à air, dont les deux réservoirs plongent dans les vases Dewar, et qui fonctionne comme instrument de zéro. Le dispositif est complété par deux burettes d'un type spécial contenant les réactifs, et par deux agitateurs mécaniques qui brassent continuellement les solutions à l'intérieur des deux vases Dewar.

Le principal avantage du calorimètre différentiel est de permettre l'étude des réactions dont l'effet thermique est de l'ordre du centième de degré. De fait, la sensibilité du thermomètre est très grande, puisqu'elle atteint facilement le 1/10000 de degré. Toutefois, l'appareil présente encore quelques inconvénients, qui font que la précision des mesures ne dépasse pas 1/3000 de degré. En y apportant certaines modifications, M. Duboux espère obtenir une plus grande exactitude.

Un second avantage du calorimètre résulte de la disposition symétrique des pièces qui le composent. Toutes choses étant égales, les erreurs qui affectent les mesures sont plus considérables en calorimétrie ordinaire qu'en calorimétrie différentielle ; les pertes ou gains de chaleur par rayonnement, par agitation, etc., sont, en principe tout au moins, les mêmes dans les deux vases de Dewar et se compensent automatiquement.

8. O. BILLETER et G. de MONTMOLLIN (Neuchâtel). — *De l'action du cyanate de benzène-sulfonyle sur certaines combinaisons sulfurées.*

Le cyanate de benzène-sulfonyle pouvant être employé pour le diagnostic du groupe OH (voir Altwegg. Thèse, Neuchâtel, 1910), il a paru intéressant aux auteurs d'examiner si ce produit pouvait aussi être utilisé pour déceler le groupe SH ; son action sur les mercaptans avait déjà été constatée (Altwegg).

— Ce cyanate forme avec la thiocarbamilide une combinaison répondant à la formule $C_6H_5SO_2NH \cdot CO \cdot SCNC_6H_5 \cdot NHC_6H_5$, qui se décompose par la chaleur en dégageant de l'oxysulfure de carbone, d'où l'on peut conclure à la présence du groupe SH. Avec l'acide thioacétique il se produit une combinaison

bien cristallisée répondant à la formule d'un produit d'addition. Ce produit fournit par la chaleur un mélange de $\frac{3}{4}$ de COS avec $\frac{1}{4}$ de CO₂. Ce phénomène ne peut guère s'interpréter qu'en admettant une transposition partielle du produit d'addition précédent la décomposition par la chaleur. Le sens de cette transposition n'est pas encore élucidé. Cette communication a pour but de résERVER le sujet dont l'étude a dû être interrompue.

9. Prof. Dr. KEHRMANN (Lausanne). — *Vorlesungsversuch.*

Der Vortragender zeigt einen Vorlesungsversuch, welcher gestattet, innerhalb 5 Minuten aus Thiodiphenylamin Brom und Dimethylamin das Bromid des Methylenblau's in schön kristallisiertem Zustande darzustellen. Die genaue Beschreibung wird demnächst anderswo gegeben werden.

10. L. REUTTER (Genève). — *Contribution à l'étude chimique de la poudre physiologique de genêt (Sarothamnus Scoparius).*

Cette poudre, très hygroscopique, jaune verdâtre, très soluble dans l'eau, l'alcool étendu, en partie soluble dans le chloroforme, l'éther acétique, insoluble dans l'éther, me fut remise par M. le Prof. Perrot et provenait des laboratoires de Boulangier et Danser de Paris. Elle se dissout avec une coloration rouge foncée dans les alcalis et donne avec l'eau des solutions neutres (donc absence d'acides ou de bases libres) ne faisant pas dévier le plan de la lumière polarisée. Les acides la précipitent en partie, tandis que les réactifs généraux des alcaloïdes n'y produisent aucune réaction spécifique. Ses solutions aqueuses, une fois hydrolysées, ne renfermant pas de sucre : donc absence de glucosides, mais elles se précipitent par addition des réactifs généraux aux bases végétales en donnant des dépôts assez volumineux. Cette poudre renferme, selon les données de M. Rippert (¹) 0,7 % d'une combinaison cristallisée sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 51° formées de scoparine combinée à la spartéine et obtenue en traitant l'extrait physiologique par

¹⁾ Rippert, Thèse de doctorat : Contribution à l'étude physiologique du genêt. Montpellier, 1911.

du chloroforme. Cet auteur admet même que les 15 % de la spartéine totale de cet extrait doivent s'y trouver, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison non encore étudiée, l'autre partie étant probablement combinée à la scoparine qui selon lui est un alcaloïde.

a) Cette poudre soumise à l'extraction successive par le chloroforme, l'acétone, l'éther acétique et l'alcool méthylique abandonne à tous ces dissolvants des combinaisons oléagineuses jaune-brunâtre qui exigent pour 1 gr. de résidu :

3,85 cm ³	de KOHn/10	pour l'extraction chloroformique
12,25 cm ³	»	acétonique
24,6 cm ³	»	à l'éther acétique
12,1 cm ³	»	à l'alcool méthylique

pour mettre la spartéine en liberté. Cela prouve que cette dernière y est toujours combinée et qu'elle se rencontre non seulement dans l'extraction chloroformique mais aussi dans les autres.

b) Ces divers extraits traités par la potasse caustique aqueuse, puis agités avec de l'éther donnent :

1. Une solution éthérée qui, distillée à 40°, abandonne un résidu oléagineux très alcalin distillant à 326°, d'odeur narcotique et de saveur très amère, donnant toutes les réactions caractéristiques des alcaloïdes et de la spartéine. Ce résidu, soumis à l'analyse élémentaire, donne des résultats correspondants à la formule $C^{15}H^{26}N^2$.

Nous pouvons donc admettre être en présence de la spartéine dont la formule est identique à celle-ci et qui bout à 325°.

2. Une solution aqueuse qui, évaporée puis acidifiée, abandonne un résidu jaune-brunâtre. Celui-ci, repris par de l'alcool bouillant, laisse déposer des aiguilles jaunes, fusibles à 203°, sublimant à 210°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool bouillant et dont les résultats de l'analyse élémentaire correspondent à la formule $C^{20}H^{19}N^{10}$.

Le point de fusion, le résultat analytique et les réactions spécifiques à ce corps permettent de conclure que nous nous trouvons en présence de la scoparine.

En conséquence la spartéine est toujours combinée dans ces

résidus extractifs à la scoparine sous la forme d'un liquide sirupeux, soluble non seulement dans le chloroforme mais dans les trois autres dissolvants mentionnés, lesquels extraient la totalité de cette combinaison renfermée dans la poudre physiologique de genêt.

c) Il se dépose, en outre, dans les liqueurs provenant de l'extraction chloroformique, des cristaux blancs non analysables et des aiguilles jaunes, fusibles à 203°, qui purifiées, donnent toutes les réactions de la scoparine, mais qui hydrolysées, ne donnent pas celles de la spartéine.

Cette poudre physiologique renferme 0,875 % de spartéine combinée à la scoparine.

Rappelons que tous les végétaux soumis à la dessication subissent les effets de l'action hydrolytique ou oxydante des fermentations végétales, et que l'on parvient comme suit à les préserver de cette action, parfois néfaste au point de vue de leur valeur thérapeutique, comme c'est le cas pour la digitale, le kola, les graines de cacao, etc., etc.

Soumettez les parties végétales fraîches à l'action des vapeurs d'alcool dans un autoclave ad hoc et sous pression réduite, jusqu'à ce que tous leurs fermentations soient tuées, puis desséchez-les à l'étuve et reprenez-les par de l'alcool, afin d'obtenir une teinture que vous distillez dans le vide. Reprenez leur résidu par de l'éther, afin de le priver de leurs corps gras et cireux, ainsi que de leur chlorophylle puis desséchez-le et pulvérisez-le; vous obtiendrez de cette manière une poudre dite physiologique, qui possèdera toutes les vertus thérapeutiques des végétaux frais, et qui pourra être conservée indéfiniment à l'abri de l'air et de l'humidité. Ce procédé permet donc d'utiliser pendant des années les feuilles de digitale qui non extraites par de l'alcool peuvent conserver indéfiniment leur action thérapeutique et qui ne devront pas être rejetées après un an de conservation.

11. S. REICH (Genève). — *Nitration de l'acide phénylpropionique.*

L'acide phénylpropiolique peut être nitré sans qu'il se

produise en même temps la moindre oxydation de la chaîne latérale. Cet essai a été entrepris pour constater dans quelle position le groupe $C \equiv C$. COOH orienterait le nouveau substituant. Etant donné que ce groupe est peu saturé et fortement acide, on devrait s'attendre à ce qu'il dirige le groupe nitro en position méta. Cependant l'expérience a donné un résultat différent. En faisant la nitration à une température de -20° on obtient exclusivement de l'acide paranitrophénylpropiolique, et si l'on opère à 0° on obtient un mélange d'acides para- et ortho-nitro-phénylpropioliques dans lequel l'isomère para prédomine. Ce résultat est donc contraire aux prévisions théoriques.

12. E. BRINER (Genève). — *Sur la formation et la décomposition des carbures métalliques.*

L'auteur ajoute quelques mots à ce que l'on trouve au point de vue général dans les monographies consacrées aux carbures métalliques. On a admis l'existence de ce corps sous forme de gisements à l'intérieur de la terre. Mais il y a lieu de leur attribuer un rôle plus général si l'on tient compte des hypothèses actuellement admises sur la nature et la température du noyau terrestre. Comme le démontre la composition des météorites d'origine extra-terrestre, ce noyau contient du carbone libre et combiné, à côté de métaux, fer, nickel, etc. Ces corps, se trouvant en présence à des températures réparties sur une échelle très étendue, donneront lieu à des formations et à des transformations de carbures métalliques. Celles-ci étant réversibles, ainsi que l'auteur a pu le constater sur les carbures étudiés, on leur appliquera le principe de l'équilibre mobile, d'après lequel les carbures endothermiques seront stables aux températures élevées et se décomposeront par refroidissement et les carbures exothermiques subiront des transformations inverses. Il convient donc d'établir, plus méthodiquement qu'on ne l'a fait jusqu'à présent, les conditions de formation des carbures à partir de leurs éléments et de leur décomposition, ainsi que l'action sur eux de différents agents, tels que l'air, l'eau, avec lesquels ils sont appelés à entrer en contact. Les résultats de ces recher-

ches pourront servir aussi aux pétrographes pour l'explication de la genèse de quelques-uns des nombreux corps que l'on rencontre dans l'écorce terrestre. En s'inspirant de ces considérations, l'auteur, en collaboration avec MM. Kuhne et Senglet, a étudié le carbure de calcium (faiblement exothermique), le carbure d'aluminium (fortement exothermique), le carbure de nickel (fortement endothermique) et le système carbone-cuivre.

13. Prof. Dr. Amé PICTET und Otto KAISER (Genf). — *Ueber die Kohlenwasserstoffe der Steinkohle.*

Nachdem man bereits im Benzolextrakt der Steinkohle von Montrambert das Hexahydrofluoren¹ und im Vakuumteer derselben Steinkohle eine Reihe Cyklane² und das Melen isolierte, galten die neuesten Untersuchungen dem *Benzolextrakt der Saarsteinkohle*. In zuvorkommender Weise übernahm es die Firma Hoffmann-La Roche in Basel die Operation des Extrahierens im Grossen durchzuführen.

Der Extrakt, eine dickflüssige, braune Masse vom spez. Gewicht 1,000, wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es resultierten 28% flüchtige Bestandteile, die als ein gelbliches Oel vom spez. Gewicht 0,875 übergingen und eine geringe optische Aktivität besassen ($\alpha_D = -0,13^\circ$, $l = 200 \text{ mm}$).

Mittelst Natrium von Phenolen und Alkoholen befreit, bestand das Oel aus $\frac{4}{5}$ ungesättigten und $\frac{1}{5}$ gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Trennung der erstern von den letztern geschah nach dem Verfahren von Edeleanu mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Zum Studium der *ungesättigten* Verbindungen fraktionierten wir dieselben unter Atmosphärendruck. Die Quantität der Einzeldestillate in Gewichtsprozenten ausgedrückt, ergab uns Maximalfraktionen, die wir näher untersuchten. Die Eigenschaften, der aus diesen isolierten Kohlenwasserstoffe, sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt :

¹ B. 44, 2486 (1911).

² B. 46, 3342 (1913); 48, 926 (1915).

Kohlenwasserstoffe		Siedepunkt	Dichte 20°	Brechungs- index bei 20°
Formel	Name			
C ₇ H ₁₀	Dihydrotoluol	108-110°	0,7970	1,4444
C ₈ H ₁₂	Dihydrometaxytol	135-137°	0,8324	1,4697
C ₉ H ₁₄	Dihydromesitylen	166-168°	0,8454	1,4773
C ₁₀ H ₁₆	—	180-182°	0,8482	1,4850

Diese Kohlenwasserstoffe gehören alle derselben homologen Reihe C_nH_{2n-4} an. Ihre Konstitution wurde vermittelst ihrer Nitro- und Bromderivate bestimmt. Aus den höhern Fraktionen wurden durch Ausfrierenlassen noch zwei feste Körper isoliert. Die Fraktion 210—220° enthielt *Naphtalin* C₁₀H₈ vom Smp. 80°, und aus der Fraktion 251—254° schied sich in der Kältemischung *Dihydrofluoren* C₁₈H₁₂ vom Smp. 109° aus. — Optische Aktivität konnte bei keinem dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden vorerst mit konzentrieter Schwefelsäure gereinigt, fraktioniert und die Maximalfraktionen näher untersucht. Die Elementaranalyse der niedrigsten Fraktionen weist einen zu hohen Wasserstoffgehalt auf, als dass sie als reine Naphtene betrachtet werden könnten. Die zuletzt übergehenden Fraktionen enthielten dagegen reine Naphtene. Es sind dies:

Kohlenwasserstoffe Formel	Siedepunkt	Dichte	Brechungsindex
C ₁₂ H ₂₄	211-212°	0,7865 bei 21°	1,4307 bei 21°
C ₁₃ H ₂₆	227-229°	0,7952 bei 20°	1,4349 bei 20°

Sie gehören der Serie C_nH_{2n} an, stimmen in Dichte und Refraktion mit denjenigen Cyclanen überein, die Pictet und Bouvier¹ aus dem Vakuumteer der Steinkohle von Montrambert isolierten und decken sich in ihren physikalischen Eigenschaften mit den von Mabery² in amerikanischen Erdölen aufgefundenen

¹ B. 48, 928 (1915).

² Am. Soc. 19, 470 (1897); 33, 264 (1905).

Naphtenen. Das optische Drehungsvermögen des $C_{13}H_{26}$ $\alpha_D = +0,78^\circ$ ($l = 5$ cm) fällt besonders auf.

Die Resultate dieser Untersuchung beweisen die *Präexistenz der aufgefundenen Kohlenwasserstoffe* in der Steinkohle. Ebenso tritt eine *grosse Analogie* in den Eigenschaften der aus *Steinkohle* isolierten mit denjenigen in gewissen *Erdölen* gefundenen Kohlenwasserstoffen stark hervor.

14. A. PICTET et T. Q. CHOU (Genève). — Formation directe d'alcaloïdes à partir des albumines.

Si l'on admet que les alcaloïdes végétaux sont des produits de désassimilation, qui se forment dans la plante à partir des albumines, il faut expliquer comment il peut se faire que la molécule de beaucoup d'entre eux contienne des noyaux azotés hexagonaux (pyridine, quinoline, isoquinoline) tandis qu'il ne se trouve dans la molécule des albumines que des noyaux pentagonaux (pyrrol, indol). L'un des auteurs a émis l'hypothèse qu'il y a dans les tissus végétaux, passage de l'un des noyaux à l'autre sous l'influence de l'aldéhyde formique, laquelle prend continuellement naissance dans les feuilles. L'élargissement du noyau pentagonal pourrait alors avoir lieu, soit selon le processus étudié par Ciamician, soit par le fait que ce noyau se romprait et que ses deux fragments se condenseraient de nouveau avec une molécule d'aldéhyde formique.

Dans le but de vérifier expérimentalement cette hypothèse, nous avons hydrolysé une certaine quantité de caséine en la chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré, et nous avons fait tomber goutte à goutte du méthylal dans le mélange pendant toute la durée de l'opération. On sait que le méthylal est décomposé par les acides minéraux en alcool méthylique et aldéhyde formique. L'hydrolyse de l'albumine s'effectuait donc en présence d'une source permanente d'aldéhyde formique, c'est-à-dire dans des mêmes conditions que dans la plante.

Le produit de la réaction est très complexe ; il nous aurait fallu beaucoup de temps et de travail pour l'étudier complètement. Nous avons été au plus pressé, qui était d'y déceler l'existence de composés à noyaux hexagonaux. Pour cela nous avons

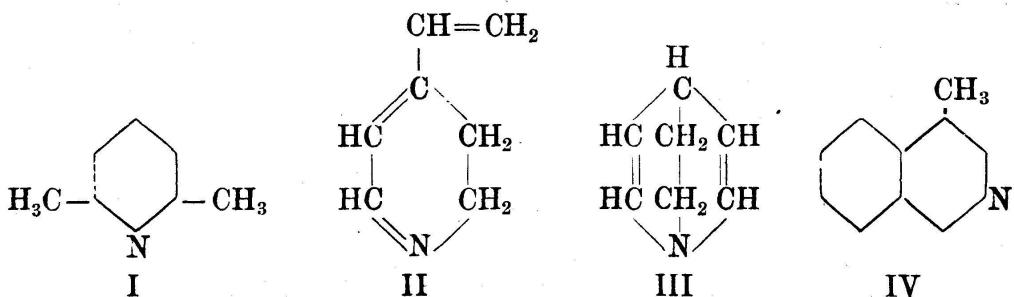
évaporé le liquide à sec et après l'avoir mélangé à de la chaux, nous l'avons soumis à la distillation. Ce traitement élimine les carboxyles, et peut-être certaines chaînes latérales, mais il laisse intacts les noyaux.

Le distillat forme les 9 % de la caséine employée. Il est presque entièrement basique, et renferme des bases primaires, secondaires et tertiaires. Ces dernières seules nous intéressent, nous les avons débarrassées des autres par un traitement au nitrite de soude, puis nous les avons soigneusement fractionnées. Des différentes fractions, nous avons pu retirer et caractériser les bases suivantes :

1. Pyridine (en faible quantité).
2. 2-6 Dyméthylpyridine (formule I).
3. Une base C_7H_9N différente de neuf éthyl- ou diméthylpyridines isomériques, qui sont toutes connues.

Cette base décolore le permanganate à froid ; elle pourrait être une vinyl-dihydro-pyridine (II) ou une quinuclidéine (III). La petite quantité de substance que nous avions à notre disposition ne nous a pas permis de trancher cette question, ce qui aurait facilement pu se faire par une simple réduction. La stabilité de la base, ainsi que les points de fusion très élevés de ses sels, parlent cependant en faveur de la formule III.

4. Isoquinoline (plus de 50 % du mélange).
5. 4-méthylisoquinoline (formule IV).
6. Une base $C_{11}H_{11}N$ (Diméthylisoquinoline?).
7. Une base $C_{12}H_{13}N$.



Chose curieuse, il ne nous a pas été possible d'isoler du mélange basique la moindre trace de quinoline ou de méthylquinoline.

Il va de soi qu'un essai identique au précédent, a été fait sans addition de méthylal ; il n'a fourni aucune des bases précédentes.

15. L. PELET (Lausanne). — *Pouvoir adsorbant de quelques dérivés de la cellulose.*

Dans les mêmes conditions la cellulose du coton (5 gr.) absorbe 40 mmg. de bleu de méthylène, le coton traité par l'acide sulfurique concentré retient jusqu'à 300 mmgr. ; après traitement par l'acide chlorhydrique concentré la cellulose ne possède pas de pouvoir adsorbant. La nitrocellulose fixe 42 mmgr. de bleu de méthylène mais après dénitration ce produit adsorbe jusqu'à 200 mmgr.

Le produit obtenu dans chacun de ces traitements a été lavé à fond jusqu'au moment où l'eau de lavage ne présente aucune augmentation de conductibilité.

Le tanin fixé sur le coton n'est pas retenu solidement, les lavages prolongés l'éliminent complètement ; au contraire le passage en émétique du coton engallé fixe le tanin sous forme insoluble. Il y a lieu de remarquer que l'adsorption du bleu de méthylène prend le caractère d'une combinaison chimique.

Dans le mordançage de la laine par les sels de fer ou d'aluminium, on observe que l'oxyde d'aluminium n'est pas fixé solidement et les lavages prolongés l'éliminent progressivement, tandis que l'oxyde de fer est retenu par la fibre. L'adsorption de colorants acides par la laine mordancée présente à chaud les mêmes caractères que le coton engallé vis-à-vis des colorants basiques ; la quantité de colorant acide fixé ne varie que dans de très faibles limites malgré les différences de concentration du bain.
