

**RECHERCHE DES
TRACES DE CHLORE ;
PAR MM. A. VILLIERS ET
M. FAYOLLE**

(Soc. Chim., 1894, 3e série, T. XI, p. 720)

Nous avons indiqué un procédé permettant de caractériser l'acide chlorhydrique, en présence des acides bromhydrique et iodhydrique, fondé sur la formation de produits d'oxydation, par l'action, sur une solution d'acide d'aniline, du chlore mis en liberté à l'aide du permanganate de potasse et de l'acide sulfurique [...].

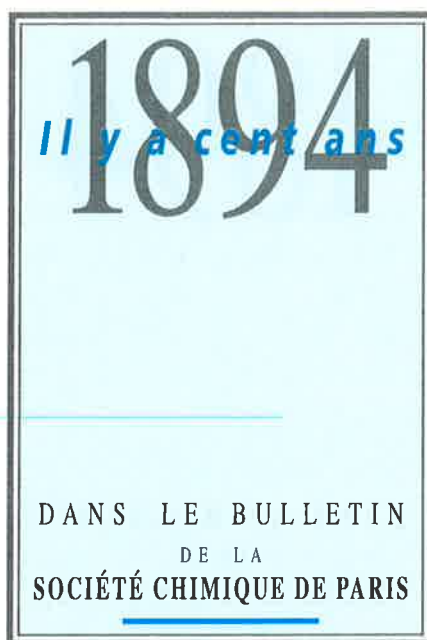
Cette réaction permet [...] de déceler des quantités extrêmement faibles de chlore [...] en employant un réactif contenant à la fois de l'aniline et de l'orthotoluidine, soit :

Solution aqueuse saturée d'aniline incolore	100 cc
Solution aqueuse saturée d'orthotoluidine	20 cc
Acide acétique crystallisable	30 cc

Il ne se forme plus, dans ce cas, si le réactif est en excès (soit environ 5 centimètres cubes pour 1 décigramme du mélange des corps halogènes) de toluidine bromée, mais de l'aniline bromée, stable et parfaitement blanche, en l'absence du chlore, et soit que l'on opère directement, soit que l'on passe par la précipitation à l'état de sels d'argent et le traitement par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, on n'observe jamais de coloration bleue ou rouge dans la liqueur. Ce réactif donnera, d'une manière constante, une indication très nette du chlore, lorsque la proportion de ce dernier sera égale à 1 milligramme et même un dixième de milligramme ; en l'absence du chlore les résultats seront complètement négatifs.

L'action ménagée du chlore sur l'orthotoluidine pure, en solution acide, paraît être un moyen très simple et très rapide de préparer certaines safranines. Les matières colorantes violettes que l'on obtient présentent, en effet, tous les caractères de ces corps. L'addition de l'acide sulfurique concentré les fait passer au bleu puis au vert. Cette dernière liqueur reprend sa couleur primitive, par addition d'eau. La seule différence que l'on constate, c'est l'absence de fluorescence dans les solutions alcooliques.

Inversement, l'action du chlore sur une solution acide d'aniline permet de caractériser rapidement, dans cette dernière, la présence de l'orthotoluidine, lorsque cette dernière y est contenue en proportion assez notable. L'addition de quelques gouttes d'eau de chlore détermine, en effet, une coloration brunâtre, si l'aniline est pure, bleue puis violette, en présence de l'orthotoluidine.



**SUR LA DÉSINFECTION PAR
L'ÉLECTRICITÉ, ÉTUDE
SUR LE PROCÉDÉ HERMITE,
PAR M. A.-A. LAMBERT,
INGÉNIEUR DES ÉTABLISSEMENTS
KUHLMANN, À LILLE**

(Soc. Chim., 1894, 3e série, T. XI, p. 650)

[...] En notre fin de siècle, où tout le monde interroge l'électricité pour lui arracher une foule de solutions économiques, on devait naturellement lui demander aussi si elle ne pouvait faire disparaître la mortalité occasionnée par ces foyers de microbes que sont les égouts de nos villes [...].

Description du procédé Hermite. - Le procédé Hermite n'est pas, comme on le croit communément, une désinfection par l'électricité : c'est un procédé permettant de préparer des dissolutions analogues à celles d'eau de Javel ou de chlorure de chaux que l'on mélange en plus ou moins grande proportion avec les matières à désinfecter avant d'envoyer le tout à l'égout.

L'appareil consiste en une cuve en fonte galvanisée dans laquelle le liquide à électrolyser circule d'une façon continue ; les électrodes positives, fixes, sont formées par de la toile de platine ; les électrodes négatives sont des disques en zinc montés sur deux arbres animés d'un mouvement de rotation ; des balais spéciaux frottent contre ces disques pour enlever les matières qui pourraient y adhérer par le fait de l'électrolyse même. Toutes les électrodes positives sont réunies entre elles par le haut et communiquent métalliquement avec une barre en cuivre qui amène le courant ; le pôle négatif de la dynamo est par contre en communication avec les disques en zinc par l'intermédiaire de la cuve en fonte et des arbres sur lesquels sont montés ces disques.

Comme liquide à électrolyser, M. Hermite préconise l'eau de mer ou une solution de

composition équivalente : la raison en est qu'il désire obtenir un hypochlorite de magnésie dont les propriétés désinfectantes seraient plus fortes que celles des autres hypochlorites ; en réalité, M. Hermite ne dit rien sur la nature chimique du produit obtenu ; il parle seulement d'un composé oxygéné du chlore en affirmant qu'il serait de même nature que celui qui rentre dans la composition du chlorure de chaux, la magnésie prenant la place de la chaux.

[...] la tension aux bornes de l'électrolyseur doit être de 5 à 6 volts, le rendement étant de 1 gramme de chlore titrant par ampère-heure pour l'allure la plus favorable, soit pour la préparation des solutions contenant 0,5 gr de chlore titrant par litre [...].

**ANALYSE DE TRAVAUX
ÉTRANGERS SUR LES DIFFÉRENTS
MODES D'ACTION QUE
PRÉSENTENT LE CHLORE OU
LE BROME EN SE SUBSTITUANT A
L'HYDROGÈNE DANS LES DÉRIVÉS
DE LA SÉRIE GRASSE.
A.D. HERZFELDER
(D. CH. G., T. 26, P. 2432)**

(Soc. Chim., 1894, 3e série, T. XII, p. 314)

Si on introduit dans un composé monochloré ou monobromé, un second atome d'halogène, celui-ci s'unit à l'atome de carbone voisin de l'atome déjà lié au chlore ou au brome. Dans le cas d'une substitution plus avancée, cette règle ne subsiste que pour le brome, et l'on n'obtient jamais que des corps qui ne renferment qu'un seul atome de brome uni au même atome de carbone. Au contraire, par l'introduction d'un troisième atome de chlore dans un composé dichloré, l'halogène vient le plus souvent s'unir à l'atome de carbone déjà lié au chlore.

[...] Pour obtenir des dérivés chlorés tri- ou polysubstitués, on a traité les composés di- ou trichlorés par le pentachlorure d'antimoine en chauffant, suivant les cas, à des températures comprises entre 100 et 180 °. On obtient ainsi avec divers corps les dérivés suivants :

Corps	Dérivés
CH ³ .CH ² .CHCl ² ,	CH ³ .CHCl.CHCl ² .
CH ² Cl.CH ² .CH ² Cl,	CH ² Cl.CH ² .CHCl ² ,
CH ³ .CHCl.CH ² Cl,	CH ³ .CHCl.CHCl ² ,
CH ³ .CCl ² .CH ³ ,	CH ³ .CCl ² .CH ³ Cl,
CH ² Cl.CHCl.CH ² Cl	CH ² Cl.CHCl.CHCl ² ,
CH ³ .CCl ² .CH ² Cl	CH ² Cl.CCl ² .CH ² Cl,
CH ³ .CHCl.CHCl ² ,	pentachloropropane.

Ces exemples justifient les règles posées au commencement de cet article. Il est intéressant de voir que la tribromhydrique est indifférente à l'action du brome tandis que la trichlorhydrique peut encore s'attaquer par le chlore et donne le dérivé CH²Cl.CHCl.CHCl².

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL DE LA SÉANCE DU 25 MAI 1894 DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Soc. Chim., 1894, 3^e série, T. XI, p. 533)

M. Villiers, au nom de M. Fayolle et au sien, indique un procédé de recherche de l'acide chlorhydrique, en présence des acides bromhydrique et iodhydrique. Ce procédé, fondé sur la différence d'action des halogènes sur une solution acide d'aniline, est d'une sensibilité suffisante pour déceler la présence d'un dixième de milligramme de chlore, en présence de 1.000 parties d'un mélange de bromure et d'iodure.

[...] M. Engel communique le résultat de recherches entreprises pour séparer le brome et le chlore, séparation qui n'a pu être réalisée jusqu'ici.

Il a trouvé dans le persulfate d'ammoniaque un oxydant qui dégage le brome des bromures et n'oxyde pas sensiblement les chlorures en solution suffisamment étendue pour que l'acide chlorhydrique, qui peut être mis en liberté dans la réaction, ne puisse exister à l'état anhydre.

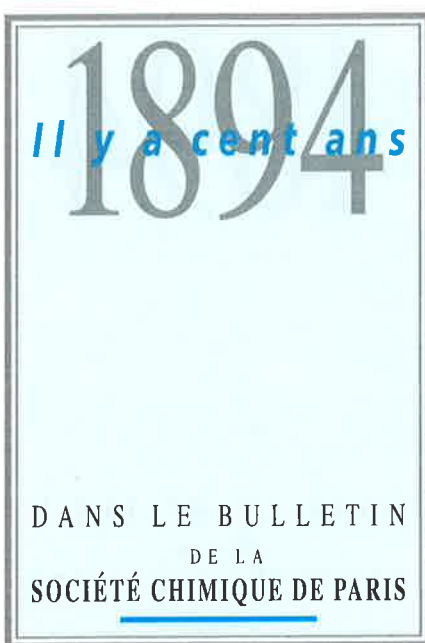
On déplace le brome par un courant d'air à 80-90°. La quantité de persulfate à employer est de 3 à 5 grammes. On opère sur 1 à 2 grammes de substance dissoute dans 150 centimètres cubes d'eau environ.

M. Engel décrit les diverses causes d'erreur réelles ou apparentes et les moyens de les éviter.

ANALYSE DE TRAVAUX ÉTRANGERS SUR L'ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE COMME EXPÉRIENCE DE COURS ; L. MEYER (D. CH. G., T. 27, P. 850)

(Soc. Chim., 1894, 3^e série, T. XII, 773)

Lorsqu'on se sert de l'appareil de Hofmann, on trouve le plus souvent un déficit en chlore, dû à ce que ce gaz est notablement plus soluble que l'hydrogène. L'auteur s'est attaché à perfectionner le tube de Hofmann et décrit un nouvel appareil construit par G. Heerlein à Tübingen [...]. L'acide chlorhydrique concentré subit l'électrolyse dans un petit tube en U ou plutôt en H, à l'aide d'électrodes de charbon qui ne sont pas soudées dans le verre, mais assujetties dans les orifices inférieurs du tube par des bouchons de caoutchouc de section aussi réduite que possible. Les deux gaz dégagés dans chacune des branches du tube se rendent chacun dans un tube mesureur (ou bien à volonté, par le jeu d'un robinet) dans un tube abducteur. L'instrument est du reste formé de deux moitiés absolument symétriques l'une à l'autre. On remplira le tube mesureur et sa cuvette du côté du pôle positif avec une solution saturée de chlore. Grâce au jeu des deux robinets, avant de commencer à recueillir les gaz pour les mesurer, on les dirigera par les tubes abducteurs afin d'en faire voir les propriétés.



ANALYSE DE TRAVAUX ÉTRANGERS SUR LES DIFFÉRENTES COMBINAISONS DU CHLORE DANS L'URINE ; A. BERLIOZ ET E. LÉPINOIS [JOURN. DE PHARM. ET DE CHIM. (5), T. 29, P. 288]

(Soc. Chim., 1894, 3^e série, T. XII, p. 592)

L'azotate d'argent ne précipite pas tout le chlore contenu dans l'urine. Une partie qui, dans les expériences faites, a varié en général de 15 à 30 % du chlore total et a atteint dans certaines circonstances 53 %, existe sous forme de combinaison organique qui se perd facilement par volatilisation.

Pour ces analyses, on évaporerait à 100°, d'une part de l'urine seule, d'autre part de l'urine mélangée d'un cinquième de son poids de carbonate de sodium ou de salpêtre. Le titrage à l'azotate d'argent donnait avec la première urine le chlore des chlorures fixes, et avec la seconde, le chlore total.

SUR LA PRÉPARATION AU FOUR ÉLECTRIQUE DE QUELQUES MÉTAUX RÉFRACTAIRES PAR M. H. MOISSAN

(Soc. Chim., 1894, 3^e série, t. XI, p. 857)

Vanadium. - [...] La préparation de la fonte de vanadium est celle qui nous a présenté le plus de difficultés au four électrique. Nous sommes partis du métavanadate d'ammoniaque pur qui, par calcination, nous a fourni un oxyde vanadique d'un brun jaunâtre assez facilement fusible. Cet oxyde était mélangé de charbon de sucre, et lorsqu'on le plaçait à quelques centimètres de l'arc produit par un courant de 350 ampères et 70 volts,

la réduction ne se produisait pas. Il a fallu faire jaillir l'arc au contact de cette poudre, faire durer la chauffe jusqu'à vingt minutes, et dans ces conditions, on obtenait seulement, à la surface du mélange, de petites granules métalliques de la dimension d'une lentille.

Nous avons dû opérer alors avec des tensions beaucoup plus grandes. En employant un arc fourni par une machine de 150 chevaux mesurant 1,200 ampères et 80 à 90 volts, nous avons pu obtenir la réduction complète de l'oxyde et la fusion du carbure en quelques instants [...].

Dans ces conditions, on obtient donc un carbure de vanadium qui renferme jusqu'à 25 O/O de carbone. C'est un fait assez curieux et qui ressort de l'ensemble de nos expériences que, quand la température s'élève, on tend alors vers des carbures métalliques très riches en carbone et dont la composition se rapproche des autres composés binaires de la chimie minérale.

Ce carbure de vanadium a une densité de 5,3.

En résumé, de ces différentes préparations nous pouvons déjà tirer une conclusion intéressante touchant la fusibilité des métaux réfractaires. Le chrome pur est plus infusible que le platine, et au-dessus du chrome, nous placerons le molybdène, l'uranium, le tungstène et enfin le vanadium.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL DE LA SÉANCE DU 22 JUIN 1894 DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Soc. Chimie, 1894, 3^e série, T. XI, p. 674)

M. A. Brochet a étudié l'action du chlore à froid sur l'alcool isobutylique ; il a obtenu ainsi l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique $(\text{CH}^3)_2\text{CCl}$. $\text{CHCl.O.C}^4\text{H}^9$ lequel, traité par l'eau et les alcalis, se décompose en aldéhyde chlorisobutyrique α $(\text{CH}^3)_2\text{CCl.CO.H}$ et en isobutyral diisobutylique chloré $(\text{CH}^3)_2\text{CCl.CH}(\text{OC}^4\text{H}^9)_2$ dont la constitution a été établie par l'action de l'anhydride acétique en tube scellé et par l'uréthane. L'auteur continue l'action du chlore dans certains cas particuliers sur cet alcool isobutylique et sur quelques-uns de ses homologues de la série grasse.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL DE LA SÉANCE DU 27 JUILLET 1894 DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Soc. Chim., 1894, 3^e série, T. XI, p. 822

M. Brochet présente un travail de M. Fort sur l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde formique avec les alcools de la série grasse ; l'auteur a obtenu ainsi une série d'éthers chlorés de la forme $\text{CH}^2\text{Cl.O.R}$. En faisant réagir sur ces composés les alcools correspondants, il obtint la série de formule $\text{RO.CH}^2.\text{OR}'$.