Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

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

Band: 2 (1920)

Rubrik: Compte rendu des séances de la Société de chimie de Genève

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: 02.07.2025

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

COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

Séance du 12 mai 1920.

M. le Prof. A. Pictet. Sur la constitution de la cellulose.

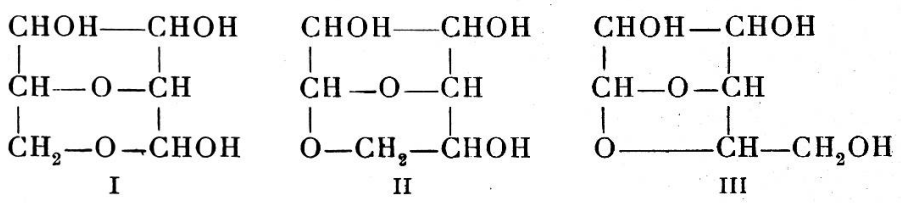
M. le Prof. Pictet résume ce que l'on sait aujourd'hui de la *constitution de la cellulose.* Le peu que nous en connaissons est basé sur les trois réactions suivantes :

1° l'action du gaz bromhydrique qui convertit la cellulose en *bromométhylfurfurol,*

2° l'acétolyse, qui donne naissance à l'octoacétate du *cellobiose,*

et 3e la distillation dans le vide, qui fournit la *lévoglucosane.*

La constitution des deux premiers produits de décomposition a été fixée ; il restait à établir celle de la lévoglucosane. MM. Pictet et Sarasin avaient d'abord cru pouvoir lui attribuer la formule I. De nouvelles recherches ont montré que cette formule devait être abandonnée, et remplacée par une des formules II ou III :



La lévoglucosane est, en effet, l'anhydride du glucose β. Cela résulte d'abord du fait, publié par M. Karrer, qu'elle prend naissance dans la distillation de ce sucre dans le vide, puis de l'observation suivante, due à M. M. Cramer.

Lorsqu'on met en présence, à la température ordinaire, la lévoglucosane et le chlorure d'acétyle, il y a en premier lieu for-

mation d'un triacétate. Mais, si le contact se prolonge, une quatrième molécule de chlorure est fixée, et l'on obtient un dérivé tétra-acétylé et monochloré. Or ce dérivé est l'acétochloroglucose β de Fischer.

L'ensemble de ces résultats tend à montrer que les groupements atomiques $C_6H_{10}O_5$ qui par leur union forment la molécule de la cellulose, ne sont point identiques entre eux. Ils appartiennent à trois types constitutionnels différents, qui sont:

1° des groupements glucosiques β, qui se retrouvent dans la lévoglucosane,

2° des groupements glucosiques α, qui forment avec les premiers le cellobiose,

3° des groupements chitosiques, qui fournissent le bromométhylfurfurol.

La proportion relative suivant laquelle ces trois groupements contribuent à la formation de la molécule cellulosique, peut être déduite approximativement des rendements obtenus dans les trois modes de décomposition. On arrive par ce moyen à la conclusion très probable que, dans la molécule de la cellulose, pour un groupement glucosique α, il y a deux groupements glucosiques β et un groupement chitosique.

Séance du 24 juin 1920.

Prof. A. Pictet, P. Castan et M. Cramer. Sur les anhydrides du glucose. — Prof. E. Briner. Sur l'absorption de gaz nitreux, — L. Reutter. Sur la purification de la cocaïne.

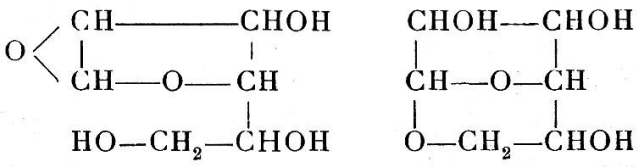
M. le Prof. Amé Pictet fait une communication sur les anhydrides des sucres, la *glucosane* et la *lévoglucosane*, qu'il a étudiés avec MM. M. Cramer et P. Castan.

La glucosane s'obtient à l'état pur et cristallisé en chauffant le glucose ordinaire à 150° dans le vide. Elle forme de petites paillettes fusibles à 108-109°. Elle est caractérisée par la facilité avec laquelle elle fournit, avec les acides, les alcools, l'ammoniaque, les alcalis, le bisulfite de soude, etc., des produits d'addition qui sont des dérivés du glucose α. C'est donc l'anhydride de ce sucre.

La lévoglucosane se prépare le plus aisément en distillant

l'amidon dans le vide. M. Karrer l'a aussi obtenue en soumettant la modification β du glucose à la même opération. Elle constitue donc l'anhydride du glucose β. Elle cristallise en gros prismes fusibles à 180° et ne donne pas de produits d'addition.

La constitution de la glucosane a été établie par sa transformation en un méthylglucose qui ne forme pas d'osazone. Celle de la lévoglucosane a pu être fixée en la convertissant par oxydation en une dicétone. La structure moléculaire de ces deux composés doit très probablement être exprimée par les formules suivantes :



glucosane lévoglucosane

M. Pictet montre en terminant comment, de la constitution des deux glucosanes, on peut déduire la configuration des deux formes du glucose.

Prof. E. Briner, *Sur l'absorption des gaz nitreux.* Le problème de l'absorption des gaz nitreux est un de ceux qui préoccupent particulièrement le chimiste technicien en raison de la valeur de l'azote fixé; il intéresse aussi le chimiste physicien, car il ne peut être résolu qu'avec le concours des lois de la mécanique chimique. Le phénomène fondamental de cette absorption, c'est la peroxydation de l'oxyde d'azote, ce dernier n'étant pas retenu par les absorbants usuels (eau, solutions alcalines, acide sulfurique). La réaction de péroxydation n'est pas si simple qu'elle apparaît au premier abord : les uns, avec Raschig, admettent qu'un composé intermédiaire, l'anhydride N_2O_3, joue le rôle principal ; les autres, avec Lunge, contestent l'intervention de ce corps, dont ils nient l'existence. Les travaux récents de Wourtzel ayant établi la présence de ce composé à la concentration d'équilibre de quelques $^0/_0$, l'absorption sous forme de nitrite d'un mélange $NO + NO_2$ par une liqueur alcaline peut s'expliquer, selon Leblanc, par la réaction sur l'alcali de N_2O_3 qui se reforme aussitôt. L'auteur relève, à propos de l'absorption par l'acide sulfurique dans la réduction de HNO_3 par NO, qui est

à considérer dans ce mode d'observation, le caractère non ionique du processus; l'acide HNO_3 ne peut en effet réagir que par sa partie non dissociée, puisque le nitrate n'est pas réduit par le gaz NO. Pour préciser le mécanisme de l'absorption, lorsque les gaz nitreux sont très dilués (quelques $^0/_0$), comme cela se présente dans la production de NO par l'arc électrique, MM. Briner et Wiswald ont comparé le mélange NO — air avec le mélange ($NO + NO_2$) — air dans des conditions en tout point semblables. Il est résulté de cette étude, comme la théorie le laisse d'ailleurs prévoir, que l'absorption dans le premier cas est moins bonne, ce qui prouve que l'oxydation de NO jusqu'à l'étape $NO + NO_2$ n'est pas aussi rapide qu'on l'a admis; dans la pratique, il y a donc lieu de tenir compte du temps nécessaire à cette première peroxydation en interposant des chambres de capacité convenable sur le trajet des gaz, même si l'on veut réaliser l'absorption sous forme uniquement nitreuse.

Le Dr L. Reutter nous a entretenus de la purification de la cocaïne qui parvient sous sa forme brute dans le commerce européen ce qui la rend impropre à être utilisée dans la thérapeutique. Il chercha à la purifier soit en l'extrayant par de l'éther de pétrole soit avec de l'alcool amylique qui, chauds, donnent des solutions que l'on agite une fois refroidies avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique dont la solution précipitée par de l'ammoniaque dépose de beaux cristaux de cocaïne pour ainsi dire chimiquement pure.

Ayant traité la cocaïne brute par de l'eau additionnée d'acides organiques, il obtint des solutions renfermant du benzoate, du β naphtolsulfate, de l'oxalate etc., de cocaïne qui, précipités par de l'ammoniaque, déposent des cristaux de cocaïne presque chimiquement pure. Mais afin d'extraire cette base des résidus provenant des opérations ci-dessus mentionnées et de transformer les autres dérivés de l'ecgonine, renfermés dans la cocaïne brute, en cocaïne, il les saponifia pour les méthyler et les benzoyler par la suite, ce qui lui permit d'obtenir des rendements de 73 à 82 $^0/_0$ de cocaïne chimiquement pure, car la cocaïne brute renferme toujours hélas de 7 à 13 $^0/_0$ de carbonate alcalin sans valeur thérapeutique.