

Compte rendu des séances de la Société de chimie de Genève

Objekttyp: **Group**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **2 (1920)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

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.

COMPTE RENDU DES SÉANCES
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

Séance du 27 novembre 1919.

Duparc, Urfer et Wenger. Oxydation de l'ammoniaque. — A. Pictet et H. Goudet.
Distillation de quelques glucoxides dans le vide. — H. Serpek et S. Reich.
Sur l'hydrure de calcium.

M. le prof. DUPARC, en son nom et en celui de MM. URFER et WENGER, présente la communication suivante sur *l'oxydation de l'ammoniaque* en produits nitriques (NO_2).

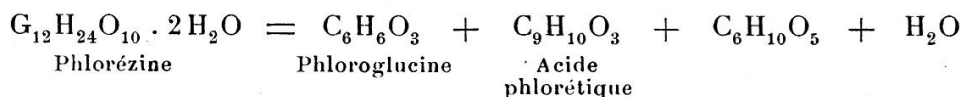
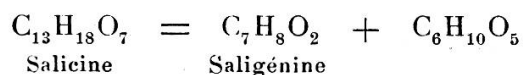
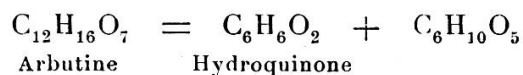
Cette oxydation a été réalisée pour la première fois industriellement par Ostwald qui en a fait l'objet d'un brevet. Il employait l'air comme oxydant et le platine métallique en feuille comme catalysateur. Les auteurs ont tout d'abord employé le platine à l'état de noir très divisé fixé sur l'amiante comme support, puis ont effectué l'oxydation au moyen de l'oxygène pur. Une étude approfondie leur a montré tout d'abord que le rapport de N à O en volume devait être fixé avec précision, et que la réaction marchait autrement et plus mal en présence d'un excès d'oxygène. En effet, quand l'oxydation s'effectue dans de mauvaises conditions, il se produit du nitrate et du nitrite d'ammonium, ou encore, au lieu d'obtenir essentiellement NO_2 , on obtient un mélange de ce gaz avec N et NO, ce qui abaisse notablement le rendement. Ils ont pu déterminer que le rapport le plus favorable était de 2 vol. d'oxygène pour 1 d'ammoniaque; avec un excès d'oxygène, notamment avec 4 vol O_2 + 1 vol NH_3 , les rendements étaient, toutes choses égales d'ailleurs, notablement inférieurs. Ils ont aussi fixé avec précision les conditions de température les plus avantageuses pour la réaction et trouvé que l'optimum était à 560° . A cette température, avec le rapport 2O_2 + NH_3 en volume, ils sont arrivés à transformer le

99,7 % de l'ammoniaque en produits nitrique et nitreux (ces deux produits se formant simultanément quand on absorbe les gaz dans un alcali). C'est à cette température également que la proportion de NO_3H par rapport à celle de NO_2H produite pendant l'absorption alcaline est la plus considérable. (En solution aqueuse il se produit NO_3H exclusivement.)

Avec le rapport $4\text{O}_2 + \text{NH}_3$ en volume, et à la même température, la quantité de NH_3 oxydée n'était que de 73,3 %, et la proportion de nitrite notablement plus élevée par rapport à celle du nitrate.

Les expériences d'oxydation de l'ammoniaque ont été aussi exécutées avec du noir de rhodium préparé d'une façon spéciale, et fixé sur de l'amiante également. Cette oxydation marche tout autrement avec ce métal qu'avec le platine; avec des masses actives de même titre en métal et avec le rapport soit 2 vol. $\text{O}_2 + 1$ vol. NH_3 , la réaction était trop vive et les gaz explosaient. Pour arriver à une marche normale il fallait ou augmenter le volume de l'oxygène par rapport à celui de l'ammoniaque, ou diminuer le titre en métal. Le rhodium s'est montré un catalyseur d'une énergie toute particulière, mais les manipulations avec ce métal sont considérablement plus difficiles qu'avec le platine. Les auteurs ont également expérimenté avec des asbestes platinées, sensibilisées au rhodium, avec des résultats très satisfaisants.

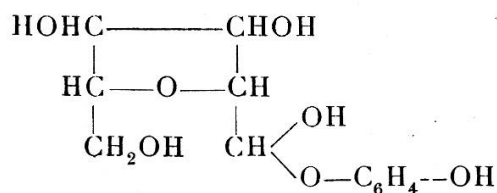
M. le prof. A. PICTET donne un résumé d'un travail qu'il a fait avec M. H. GOUDET sur la *distillation de quelques glucosides dans le vide*. Cette opération provoque une scission de la molécule, selon les équations suivantes :



Le composé $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, qui est le même dans les trois cas, est identique à la *lévoglucothane*, que MM. Pictet et Sarasin¹ ont

¹ Helvetica, 1, 87.

obtenue par distillation de la cellulose et de l'amidon sous pression réduite. Il en résulte que les glucosides examinés doivent être considérés, au même titre que ces hydrates de carbone, comme dérivant, non pas du glucose droit, mais de son anhydride lévogyre, la lévoglucosane. Cela explique pourquoi ces glucosides sont eux-mêmes lévogyres; cela conduit aussi à une conception très plausible de leur constitution moléculaire, qui serait exprimée, pour l'arbutine par exemple, par la formule suivante;



Cette formule rend compte, aussi bien de la formation de la lévoglucosane par décomposition pyrogénée, que de celle du glucose par hydrolyse.

M. H. SERPEK communique les observations qu'il a faites, en collaboration avec M. le D^r REICH, au sujet de l'action de l'hydrure de calcium sur quelques composés du carbone.

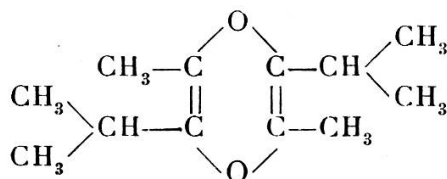
Oxyde de carbone. Au contact de l'hydrure de calcium chauffé au rouge sombre, il est partiellement réduit en aldéhyde formique. Celle-ci a été caractérisée par ses principales réactions et dosée à l'état d'hexaméthylène-tétramine. Rendement 16 %.

Carbonate et bicarbonate de soude. Ces deux sels réagissent très vivement avec l'hydrure de calcium à une température peu élevée. Le produit contient une notable quantité de formiates. Distillé avec de l'acide sulfurique dilué, il fournit une solution acide qui donne toutes les réactions de l'acide formique, et qui, neutralisée par l'ammoniaque et évaporée à sec, laisse un résidu qui présente le point de fusion 115° du formiate d'ammoniaque. Rendement 13,2 % de la théorie.

Quinoléine. Chauffée à 220° avec l'hydrure de calcium, elle donne une petite quantité de ββ'-biquinolyle, fusible à 190°.

Pyridine. Elle fournit dans les mêmes conditions des cristaux fusibles à 54-56° qui, vu leur très faible quantité, n'ont pas été étudiés de plus près. Leur point de fusion ne coïncide avec celui d'aucun des bipyridyles connus.

Acétone. Elle est transformée, déjà à froid, en deux produits de condensation liquides, que l'on peut séparer par distillation fractionnée. Le premier, qui passe à 128-130°, est l'oxyde de mésityle. Le second, qui forme la fraction 226-236°, est une huile jaune pâle; il possède la formule $C_{12}H_{20}O_2$ et doit par conséquent sa formation à la condensation de 4 molécules d'acétone avec perte de 2 molécules d'eau. Son étude a montré qu'il ne possède ni groupes cétoniques, ni hydroxyles, mais deux doubles liaisons. Sa formule constitutionnelle la plus probable est donc :



D'autres essais effectués à diverses températures avec l'éther acétique, le benzène, le nitrobenzène, l'antraquinone, ont montré que l'hydrure de calcium est sans action sur eux. Il ne semble donc agir comme réducteur qu'à très haute température, et son emploi pour l'hydrogénation des composés organiques ne pourra être que très restreint, d'autant plus que son action, lorsqu'elle a lieu, semble provoquer de préférence des condensations.

M. Serpek ajoute que l'hydrure de calcium, introduit dans une solution étherée de chlorure ferrique, y produit un dégagement d'hydrogène et la formation d'un précipité brun, facilement soluble dans l'eau, et qui possède la formule $Ca_3FeCl_5(C_4H_{10}O)_3$.

Séance du 15 janvier 1920.

E. Cherbuliez. Propriétés des composés dyssymétriques, — A. Pictet et M. Cramer. Constitution de l'ovalbumine.

M. E. CHERBULIEZ parle de quelques expériences sur les *propriétés des composés dyssymétriques* dissous dans un corps également dyssymétrique. Dans les solutions, on se trouve très probablement en présence de composés additionnels de molécules du corps dissous et du dissolvant. L'intervention d'un véhicule dys-

symétrique laisse prévoir la possibilité de différences dans les propriétés physiques et chimiques des deux antipodes du corps dissous, et d'autre part, la réalisation de cette conséquence serait une preuve que le phénomène de la dissolution repose, en partie du moins, sur des forces qui ne se distinguent pas qualitativement des affinités chimiques intramoléculaires.

L'étude de la cristallisation de l'acide *dl*-phényl-glycolique dans le *d*-carvol, de sa répartition entre l'eau et le carvol et de la solubilité des acides *d* et *l*-phényl-glycoliques pris isolément, dans le même dissolvant actif n'a pas permis de constater une différence de solubilité des deux antipodes.

La racémisation d'un groupement dyssymétrique lié à un autre groupement dyssymétrique et stable dans les conditions de l'expérience, aboutit à un état d'équilibre dans lequel un des deux antipodes du groupement labile peut prévaloir. Cette conclusion a été vérifiée par exemple pour les sels de l'acide phényl-glycolique avec les alcaloïdes. Le faible pouvoir rotatoire dextrogyre que l'acide *dl*-phényl-glycolique acquiert par échauffement de sa solution dans le *d*-carvol justifierait l'extension de ces considérations aux corps racémiques dissous dans un véhicule dyssymétrique. Mais les très petites quantités de produit actif formé n'ont pas encore permis de l'isoler et de le caractériser chimiquement.

M. le prof. A. PICTET entretient la Société de la constitution et du mode de formation des *matières protéiques*. Se basant sur un travail qu'il a fait avec M. M. CRAMER¹ sur la distillation de l'ovalbumine dans le vide, il montre comme quoi cette substance, et probablement d'autres albumines encore, doivent contenir des noyaux aromatiques hydroxylés et partiellement hydrogénés, qui ne résistent pas à l'hydrolyse par les acides ou les ferments, mais que la décomposition pyrogénée permet de déceler. Ce seraient, selon lui, les sucres qui, dans la plante vivante, fourniraient, par cyclisation et déshydratation, ces noyaux aux albumines, et peut-être aussi aux autres composés aromatiques que l'on trouve dans les végétaux.

M. C.

¹ Helvetica, 2, 698.
