

Bibliothèque numérique

medic@

Copin, J.. - Bussy et Buignet. Leurs recherches. Travaux sur l'acide cyanhydrique et la moutarde noire

1892.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Lebeault 1892-1



Licence ouverte. - Exemplaire numérisé: BIU Santé (Paris)

Adresse permanente : http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/medica/cote?pharma_prix_lebeaultx1892x02



J. Coprin

St Julien 1892

(2)

M. Bussy & Buignet

Concours pour le Prix Debeault.

Leurs travaux Scientifiques
Et en particulier leurs recherches sur HCN
& la Montarde d'Orie

M. Bussy, l'un des éminents directeurs de cette école, & M. Buignet, un professeur de Physique double d'un savant distingué & d'un observateur d'une sagacité rare ont fait soit ensemble, soit séparément une foule de travaux d'une grande importance scientifique. Ils ont fait en fait tout nouveau sur des questions intéressantes au plus haut point la Pharmacie.

Dans son Histoire de l'Annuaire, ^{apparaissent} ~~par l'Annuaire~~ le Professeur Buignet nous a exposé l'impression, développée au commencement de l'année, l'Annuaire. Le Professeur Buignet s'est attaché à nous montrer quels grands services ont rendus ces deux savants. Mais je dois avouer que ces faits sont déjà loin dans ma mémoire, & que je n'ai pu en faire un bon usage le cours de l'histoire prochaine pour les mêmes classes & les révisions.

Cependant, outre les travaux sur HCN & l'acide montarde noir que nous rappelons le titre du Concours, je citerai encore les recherches sur le platrage de Vin. J'aurais encore à parler des travaux de Buignet sur le jour ou rotatoire d'un grand nombre de substances,

(Commencer plutôt par l'acide cyanhydrique - p. 14)

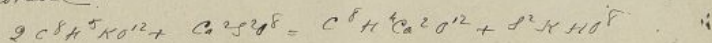
Plâtrage des Vins.

On sait que dans le Midi, notamment aux environs de Montpellier, les viticulteurs ont la mauvaise habitude d'ajouter du plâtre au moût en fermentation, dans le double but d'avoir un vin plus limpide, d'une coloration plus vive & plus agréable à l'œil, & un vin pouvant mieux résister au transport.

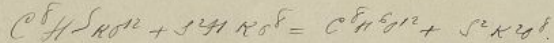
Longtemps on s'est posé cette question: Le plâtrage des vins est-il une pratique nuisible? Grâce aux travaux de deux savants qui nous occupent, on peut aujourd'hui répondre hardiment oui & cela est la cause de beaucoup de troubles gastriques chroniques au lieu d'être si fréquents. Voyons un peu en effet ce qui se passe quand au moût d'un vin en fermentation on ajoute du plâtre.

Nous savons que ce moût est riche en Crème de tartre. Celle-ci n'est autre que le tartrate acide de potasse $C^2H^2K^2O^6$.
Lors donc qu'on ajoute du plâtre, du sulfate de chaux $CaSO_4$ deux réactions se produisent simultanément. Une indiquée par Bussy & Buignet, l'autre par Gerhardt & Chevreul:

(1^o) 2 molécules de crème de tartre réagissent avec une molécule de sulfate de chaux pour donner du tartrate neutre de chaux & du sulfate acide de potasse:



(2^o) Le sulfate acide de potasse ainsi formé réagit à son tour avec une nouvelle molécule de crème de tartre & nous donne de l'acide tartrique libre & du sulfate neutre de potasse: Réaction que l'on peut exprimer par l'équation suivante:



Eh bien. Le moût naturel renferme avons-nous dit de la crème de tartre. Celle-ci se dissout dans le mélange de l'eau alcoolisée & des divers principes qui constituent le vin naturel, mais elle ne s'y dissout qu'en assez faible proportion: 1 ou 2 grammes par litre. C'est en grande partie à ce bitartrate de potasse (non formé aussi à l'aide tartrique libre) que le vin doit son acidité. Si donc l'on avait ajouté le plâtre au vin terminé, il y aurait eu double décomposition, représentée par les équations que j'ai formulées au-dessus, mais il est facile de voir par ces mêmes équations quel acidité totale n'aurait pas été changée. Elle serait due à $C^2H^2O^6$ libre ou à du sulfate acide de potasse mais elle reste la même. Le sulfate de chaux en excès resterait au lieu d'être produit par $C^2H^2K^2O^6$

indissoluble, & le mal ^{produit par le filtrage} ne serait pas bien considérable
Mais j'ai fait remarquer plus haut que l'addition faite
n'est pas. Oh ~~ceci~~ alors, les conditions sont changées.

La double décomposition a lieu comme tout à l'heure, mais
aussitôt, le vin cessant d'être saturé. J'ajoute crème de tartre
dissout une nouvelle proportion de ce sel & l'acidité augmente
proportionnellement. De plus, ce n'est pas une fois ci, ni
une fois ^{après} que nous rigurons ^{à l'égard de} ce produit à leur cure, ~~non~~
non, ils y laissent le plat à flémes assiettées, & alors on se
trouve en présence de vins contenant une proportion ^{de sulfate de potasse}
qui peut s'élever à la dose énorme de 6 à 8 & même 10gr par litre.
Et puis, qu'arrive-t-il? Le vin est devenu trop acide, d'aspect
inbuivable: H'allez pas croire qu'il aura perdu pour cela: la
litharge est si bonne pour adoucir un tel vin & lui ~~donner~~ enlever son
excès!

J'en ai pas à m'apaiser ici sur la toxicité des
sels de potasse: il y a bien long temps déjà qu'elle a été mise
absolument hors de doute. Aussi, les vins flatés sont ils
très dangereux: On les voit sans s'apercevoir le plus souvent de
la manipulation, & l'on a vu absorber ainsi, ~~des~~ des doses énormes
de sel de potasse, doses qui répétées journellement provoquent de graves
désordres & c'est alors que le malade pense à faire analyser son
vin. C'est alors qu'il va trouver son pharmacien, le priant de lui
dire si son vin est flaté & dans quelles proportions.

C'est là ma question qu'il est bien facile de résoudre.
En effet le vin naturel ne contient pas ni sels sulfureux libre
ni sulfates. Si donc il précipite par le Chlorure de Baryum, c'est
qu'il contient un sulfate, & de ce cas, c'est toujours du sulfate de potasse.
On pourra donc faire une solution titrée de BaCl, dont on
connaîtra la valeur par rapport ~~à~~ au sulfate de potasse,
& la verser peu à peu ~~au~~ au moyen d'une burette graduée d'o un
volume déterminé de vin, jusqu'à cessation de précipité.

On fera opérer d' des volumes de vin versés successivement 5, 10, 15,
20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100
On fera aussi d' un volume donné de vin verser un excès de BaCl
& devra par peser le sulfate de Ba d'après précipité (disons en faisant
que pour que le BaSO⁴ soit assez dense & assez compact pour ne pas
traverser les filtres, il faut opérer la précipitation au pleine ébullition)
Du poids de BaSO⁴ obtenu, il est facile d'en déduire l'après les
équivalents ce poids du sulfate de potasse contenu d' le volume
de vin sur lequel on a opéré, & cela de passer au titre

On voit que la
cristallisation n'est pas elle
même 25. ~~le~~ sulfate de potasse
soluble, comme magnésium.

Acide Cyanhydrique

Beaucoup des données que l'on possède aujourd'hui sur l'acide cyanhydrique sont dues aux travaux de M. Bussy & Brugnet, on ont eu leur origine dans ces travaux

Par conséquent, le meilleur moyen de parler dans le journal du chimiste sera de faire l'historique de l'histoire de l'acide cyanhydrique, que ce soit le fermettrait mes connaissances à ce temps d'aujourd'hui

L'acide cyanhydrique C^2N_2H n'est pas, ni proprement parler, un acide véritable. C'est un nitrite, le nitrite formique

C'est dire qu'il dérive du formiate d'Ammoniaque $C^2H_3N_2O_2$ ou $C^2H_5N_2O_4$ par suite de 2 molécules d'eau de H^2O . Il se forme aussi quand on fait passer une série d'induction d'un mélange d'électricité incombue d'Hydrogène (selon M. Brugnet) dans un récipient de verre, mais on a le plus souvent

recours à l'un des procédés suivants, notamment à celui qui consiste à décomposer le Cyanure de Mercure Hg_2Cy par un courant d'acide Chlorhydrique gazeux $H_2Cl_2 + HCl = H_2Cl + Cl_2 + H_2$

$H_2CO_3 + HCl$

On fait encore l'acide cyanhydrique en décomposant à chaud le cyanure de mercure par un courant de H_2 . On a vu aussi que l'on peut encore un peu de cyanure blanc, non transformé en sulfure noir, autrement dit par H_2S et mélangé à C^2N_2H . On a encore très souvent recours au procédé au ferrocyanure.

Préparé de manganèse à l'aide sulfurique SO_2

Dans les deux cas, l'acide cyanhydrique obtenu est anhydre. On peut le recueillir tel en le condensant dans un récipient refroidi ou le recueillir dans une quantité d'eau déterminée. A cet effet

possible de calculer la quantité d'acide nitrique formé. On agit de la réaction à laquelle on a recours & de faire ainsi une solution de ce gaz dans un titre déterminé. (on doit cependant tenir compte

l'indiquera tout à l'heure) de l'acide cyanhydrique au ferrocyanure

On obtient une partie seulement de l'acide cyanhydrique tel que nous l'avons indiqué, et se gaze transformé en acide cyanhydrique

et se gaze transformé en acide cyanhydrique, et c'est ce qu'il faut que

ce soit précisément Bussy & Brugnet qui ont démontré que l'addition de Chlorhydrate d'Ammoniaque permettait d'obtenir un rendement presque théorique.

Il reste à savoir comment se comporte la matière blanche qu'on regarde, sans doute absolument sans comme du ferrocyanure ferrugineux. Cependant on n'en est pas absolument sûr, & M. le professeur Runier nous a fait voir que ce résidu peut très bien être un mélange assez complexe.

Une autre méthode d'obtenir de l'acide cyanhydrique consiste à traiter du Cyanure de mercure par le gaz sulfurhydrique; il se fait encore une double décomposition, de sulfure de mercure se produit & en même temps il se forme de l'acide cyanhydrique du nitrite

formique. On s'arrête alors qu'il reste encore un peu de Cyanure blanc non transformé en sulfure noir autrement on fait de H_2S noirait souille l'acide cyanhydrique obtenu.

Enfin, et c'est la seule question qui nous intéresse beaucoup, et c'est la seule question qui nous intéresse beaucoup.



nous, les amariens, l'acide cyanhydrique se forme encore dans le doublement de certains ~~composés~~ ^{composés} sous l'influence de ferments particuliers. Les amandes amères renferment ~~des~~ ^{des} ~~issues~~ ^{des} des cellules spéciales, de l'amygdaline et de l'émulsine. Celle-ci est ~~très~~ ^{très} ~~soluble~~ ^{soluble} qui, en présence lorsqu'on broie les amandes & qu'on jette le tout d'eau, le ferment soluble, l'émulsine, agit sur l'amygdaline qui se hydrate & qui se double : on obtient un mélange d'aldéhyde benzylique $C^{14}H^{10}O^2$ & d'acide cyanhydrique C^2H^4 . Par le bisulfite de soude on isole facilement l'aldéhyde sous forme d'un composé cristallisé.

L'acide cyanhydrique est un corps liquide à la température ordinaire il bout à $+26^{\circ}$ ~~aussi~~ & ses vapeurs sont extrêmement toxiques, avec cette un corps extrêmement dangereux à manier. ~~Il se décompose rapidement, mais les vapeurs impures se décomposent avec décomposition des plus complexes.~~ En liqueur ~~ou~~ étendue, au contraire, il peut se conserver pendant assez longtemps.

Il se combine directement avec les métaux & fournit des sels bien cristallisés, ^{de cyanures} en tout comparables aux sels halogénés formés par l'action de HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , sur les métaux.

~~Les sels de cyanures alcalins sont solubles d'eau, & ils présentent une réaction alcaline même en présence d'un excès grand excès d'acide cyanhydrique.~~ Les cyanures des métaux ~~supérieurs~~ ^{supérieurs} ~~dit~~ ^{dit} sont insolubles d'eau, mais ils sont solubles d les solutions des cyanures alcalins : il ~~se~~ ^{se} fait dans ce cas des cyanures doubles. ~~Ces cyanures~~ ^{Ces cyanures} ~~ne se font pas dans chaque cas de mettre en évidence le cyanure qui les constitue, il se fait toujours~~ ^{ne se font pas dans chaque cas de mettre en évidence le cyanure qui les constitue, il se fait toujours}

Mais d'après ~~les~~ ^{les} ~~faits~~ ^{faits} : on peut obtenir des cyanures complexes solubles en eux-mêmes, mais d lesquels l'un des métaux ne peut plus être décelé par ses réactions ordinaires, et l'on n'a pas isolé ~~de~~ ^{de} auparavant de tels molécules. Ajoutons que ces cyanures ne sont pas toxiques. On admet que l'un des métaux, celui qui n'est pas mis en évidence par ses réactions, ~~est~~ ^{est} combiné à ~~un~~ ^{un} ~~radical~~ ^{radical} C^2H^4 pour constituer un radical susceptible de s'unir à l'hydrogène pour donner un acide, ou à un métal pour donner un sel.

Donc

Les cyanures complexes ~~ne~~ ^{ne} peuvent être divisés en classes : ~~les~~ ^{les}

1) Les faibles cyanures dont le type est le ferrocyanure $Fe(C^2H^4)^6$ & K_2 d'eau $Fe(C^2H^4)^3$ constitue le ferrocyanure capable de donner ~~à~~ ^à l'acide ferrocyanhydrique $Fe(C^2H^4)^3H^2$. Cet acide s'oxyde ^{Fe peut être remplacé par Ni, Co, Mn, Pt, ... Et donne même un acide platino-cyanure}

2) Les cyanures dont le type est ferrocyanure $Fe(C^2H^4)^6$ & l'acide ferrocyanhydrique $Fe(C^2H^4)^3H^2$. On admet de ~~platino-cyanures~~ ^{platino-cyanures}, de manganico-cyanures, de nickel-cyanures.

L'acide cyanhydrique est susceptible de se combiner aux alcools avec élimination d'eau. En formant des corps analogues aux éthers simples. Mais ce ne sont point de vrais éthers, ce sont les homologues de l'acide cyanhydrique, ils constituent la base des nitriles. Ici de laquelle vient tout se ranger avec ^{avec lui & le cyanogène ou} nitrile d'alkyle asomies les Carbamides

Le temps limité dont je dispose ne me permet pas de m'étendre davantage sur l'acide cyanhydrique & ses nombreux dérivés, tous si intéressants cependant à plus d'un titre & je suis obligé de me contenter de citer les nitroprussiate, ~~les~~ ^{les} acides cyaniques & sulcyaniques, ^{leurs éthers} et enfin toute l'intéressante série formée par les urées, & leurs dérivés. Et enfin ~~ce~~ ^{ce} ~~je~~ ^{je} ~~ne~~ ^{ne} ~~peux~~ ^{peux} ~~pas~~ ^{pas} ~~passer~~ ^{passer} ~~une~~ ^{une} ~~réaction~~ ^{réaction} qui a beaucoup occupé l'esprit des chimistes & que Bussy & Buignet ont aussi travaillé. Je veux parler de l'action du Calomel sur Cy H.

recherche toxicologique

Et bien, l'élève en pharmacie ^{été par M. Boussier,} qui en a donné la première explication avait raison quand il disait qu'il se forme du Cyanure de mercure, tandis que Bussy & Buignet se trompaient en affirmant la production de HCl

Aujourd'hui la thermo-chimie est venue éclairer la question. On sait que la formation de HCl gaz dégage ~~plus~~ ^{plus} de chaleur que la formation de HgCl₂ & que HCl dissous dégage, pour se former, moins de chaleur que HgCl₂ dissous

Aussi, HCl gazeux décompose HgCl₂ sec. C'est la préparation classique du nitrate formique. Nous l'avons citée en commençant

Tandis que ~~HCl~~ en présence de l'eau, c'est au contraire Cy H qui décompose le chlorure de mercure pour former HgCl₂ & mettre HCl en liberté. ce qui augmente l'acidité de la liqueur. ~~Et~~ ^{Et} ~~l'acidité~~ ^{l'acidité} par rapport aux réactifs colorés, on a vu plus énergique que Cy H. D'ailleurs,

M. le professeur Proust a fait ^{déjà} ~~fait~~ ^{déjà} ~~expériences~~ ^{expériences} dans son laboratoire les expériences concluantes à cet égard: il a réussi à isoler Cy H en nature

Dosage

C'est à Buignet qu'il en doit le mode de dosage de l'acide Cyanhydrique dans l'eau de Laurier Cerise. ~~avait prescrit par le Codex.~~

On sait que celle-ci est obtenue par distillation des feuilles de Laurier Cerise en présence de l'eau. Les feuilles coupées & contusées se font et très important, etant donné la localisation du principe actif. Les feuilles, donc, coupées & contusées sont mises dans un alambic avec le double de leur poids d'eau. On distille pour recueillir ~~pour~~ un poids d'hydrolat égal à 1/2 le poids des feuilles employées. On a ainsi une eau qui ^{contient} de 70 à 80 milligrammes de CN^2H par 100 cc. Or le Codex prescrit de la ramener au titre de 0,005 % par 100 cc.

Le Procédé Buignet ~~est basé sur~~ qui est connu, non dit, le procédé indiqué au Codex est basé sur la réaction suivante :

Sulfate de Cuivre donne avec l'Ammoniaque une coloration bleue intense. ~~mais si on met en présence d'acide~~ ~~Hydrocyanique~~ Mais si l'on met en présence de l'acide Cyanhydrique, du sulfate de Cuivre & de l'Ammoniaque, on fait un cyanure soluble de cuivre & d'Ammoniaque, soluble & incolore.

Si donc on a de l'eau de Laurier Cerise additionnée d'un excès d' CN^2H en présence du sulfate de Cuivre, il se formera le sel double dont je viens de parler & la liqueur demeurera incolore, mais dès qu'il y aura un excès de sulfate de cuivre, par rapport à l'acide Cyanhydrique, l'Ammoniaque s'y comblera & la teinte bleue apparaîtra.

On fait ~~une~~ une solution de sulfate de Cuivre pur & cristallisé en dissolvant 23,25 gr de sel dans 100 cc d'eau. On amène au volume de 1 litre. ^{Chaque cent. cube double solut. correspond à 0,02325 % de CN^2H} On ajoute un excès d'Ammoniaque, & au moyen d'une burette graduée en centimètres cubes & dixièmes de c.c. on verse la solution titrée de Cuivre. La division en dixièmes de c.c. de la burette permet d'atteindre une approximation au milligramme.

On arrête l'affaiblissement de la liqueur dès l'apparition de la teinte bleue (il est bon pour être plus sûr de soi d'opérer comparativement avec 100 cc d'eau de laquelle on aura mis 1 goutte de la solution titrée de Cuivre). On lit alors le volume employé. Si on a versé ^{par exemple} 20 divisions de la burette, c'est que 100 cc de l'eau ^{essaye} contiennent 0,000465 gr d'acide Cyanhydrique. Il est facile

de déduire la quantité d'eau distillée qu'il faut ajouter à l'hydrolat obtenu pour amener celui-ci au titre de 0,005 % prescrit par le Codex. ~~Il faut donc~~ ~~ajouter~~ ~~50 mg.~~ ~~correspondant à~~ ~~100 gr~~ ~~de l'hydrolat titré du Codex~~ ~~60 %~~ ~~correspondant à~~ $\frac{10 \times 60}{50} = 120 \text{ gr.}$

Il faudra donc ajouter 20 gr d'eau distillée simple, par 100 gr d'hydrolat obtenu. (passer page 9.)

Montarde Noire.

C'est encore à M. Bussy & Buignet qu'il a droit l'étude du principe actif de la montarde noire.

La farine de montarde sèche est inerte. Faut-on à l'humecter d'eau? Oh alors elle ne tarde pas à exhaler une odeur piquante, irritant les yeux, & si elle est appliquée sous la peau elle produit une vive ébullition, une urticaire intense qui peut même aller jusqu'à la vésication. Et bien quel est le corps qui produit ces effets remarquables? C'est la question que se sont posés nos savants & qui ont brillamment résolu:

La graine de montarde noire contient ^{en ses autres} deux principes qui se trouvent isolés dans des cellules différentes: Un ferment soluble la myrosine & un glucoïde le myronate de potassium. Sous l'influence du ~~ferment~~ ferment, le glucoïde fixe de l'eau & se dissout en ~~une~~ glucoïde, éther allylsulfoyanique & sulfate de potasse. C'est ce sulfoyanure d'allyle qui constitue l'essence de la montarde & le principe actif de la graine pulvérisée. M. M. Buchholdt & Peduca en ont fait la synthèse par le propylène iodé. Avant que l'ammoniaque donne la thiocinnamine cristallisable.

Bussy & Buignet ont isolé les deux principes: Comme toutes les mat. albuminoïdes, l'émulsion est coagulée par la chaleur & elle devient alors inerte. On lave au lavage la farine de montarde au sulfure de carbone pour enlever l'huile qu'elle contient, puis à l'alcool bouillant, celui-ci coagule l'émulsion & dissout le Myronate de K. Celui-ci est purifié par des cristallisations successives répétées.

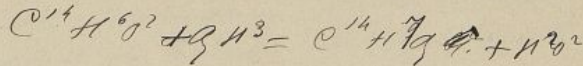
Quant à l'émulsion, elle est faite de l'essence de la graine de montarde blanche, celle-ci ne contenant pas de myronate de potassium. On lave au sulfure de carbone les graines broyées puis à l'eau qui dissout le ferment. On ajoute alors de l'alcool qui précipite l'émulsion, on purifie celle-ci par des dissolutions & des précipitations successives mais il ne faut pas perdre de vue que ces opérations répétées ^{diminuent} de plus en plus l'activité de l'émulsion.

Apportons enfin qu'il a retrouvé des principes analogues à d'autres amérises: L'essence de raifort est encore de l'allylsulfoyanure d'allyle. L'essence de cœlearia est l'éther sulfoyanique d'un alcool butylique secondaire. C'est un ~~autre~~ butylsulfoyanure secondaire. (Retourner page 2 au chapitre des Vins)



J. Bussy (2. feuille)

Lorsqu'on ajoute de l'Ammoniaque à l'eau de Laurier Cerise
il arrive au point que celle-ci devient laiteuse : La
raison en est simple : L'albéhyde benzoïque se combine à
l'Ammoniaque avec élimination d'eau pour former l'hydro-
benzamide



Ajoutons en passant que celle-ci chauffée se transforme en Ammonie
C'est même l'exemple de synthèse ~~par~~ des alcaloïdes que m. le
professeur Bouzyon cite dans son histoire de la pharmacie.

La formation productive de ce trouble lactescent est fort gênante
pour le dosage on y remédie par l'addition d'alcool qui dissout l'hydro-
benzamide formé.

De plus il se produit souvent aussi une coloration rose ou violacée
coloration plus gênante encore que le trouble de tout à l'heure.

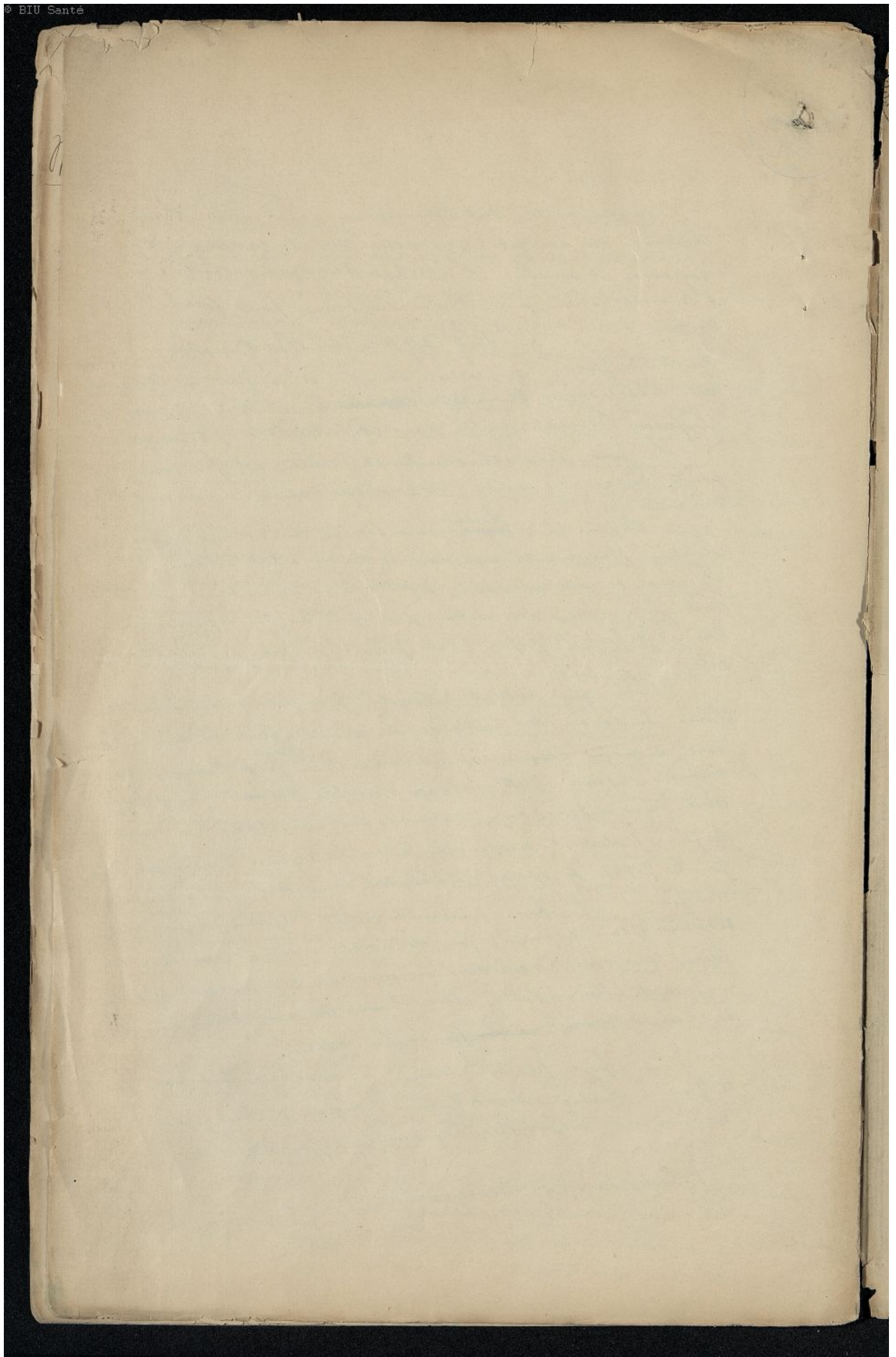
La cause de cette coloration nous a encore été expliquée par M.
Bouzyon, mais je dois avouer que je ne me la rappelle pas très
bien, à défaut de l'exposer d'une façon définitive, je préfère passer
sous

Bien que sortant du sujet, je ne puis m'empêcher de
blâmer hautement la pratique qui consiste à faire des eaux de Laurier
Cerise, au moyen d'essence d'amandes amères ^{ou d'essence de mandarine} et de l'acide carbonique
magnésien & de l'eau. C'est un mélange n'est pas plus ~~de~~ de l'eau de Laurier
Cerise qui est un mélange d'eau, d'alcool & de l'essence de tarte n'est pas plus blanc.

De plus, l'alcalinité de cette eau peut avoir de graves inconvénients, notamment
pour la préparation de solutions de chlorhydrate de morphine, ce sel se trouvant
se décomposer. M. Véro a indiqué le réactif sulfocyanhydrique (solution
de cyanogène d'acide sulfurique) pour distinguer ce corps : ~~avec~~ Avec l'eau de
Laurier Cerise vraie, le réactif donne une color. rose, à fort impure d'hydroalcal,
un précipité bleu rosâtre. Avec l'ess. d'Am. Am. il donne une color. rouge
Avec l'ess. de mirbane, ~~on obtient~~ on obtient une color. grisâtre.

Je ne parle pas du dosage tel qu'il est indiqué par
le procédé Liebig d'usage du cyanure d'argent ; Bien que ce procédé
soit inexact au Code ; cela n'est pas très loin.

(Passes Lay 80 - Moulange rouge.)





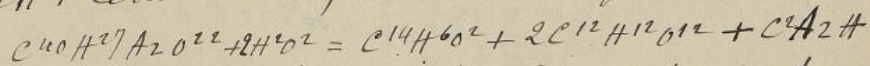
Bussy & Buignet
N'est pas venue lire
AB

Bussy & Buignet - Leurs travaux scientifiques

Bussy & Buignet, deux pharmacologistes distingués, ont en commun accompli des travaux remarquables - en particulier sur l'action exercée par l'acide cyanhydrique sur le calomel et sur le dédoublement du cyanure de potassium contenu dans la mandragore noire sous l'action de la myrosine -

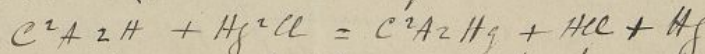
On doit aussi à Buignet un procédé de dosage de l' $C^{24}H$ procédé utilisé dans le titrage de l'eau de laurier-cerise -

De l'action de l' $C^{24}H$ sur le Calomel - cette action est importante au point de vue pharmacologique - se peut arriver qu'on ait à associer du calomel à un looch. Le looch contenant des amandes amères contient aussi par le fait de l'acide cyanhydrique un glucoside, l'amygdaline qui au contact de l'eau et sous l'influence d'un ferment, l'émulsine ou tyroptase, matière albuminoïde coagulable par la chaleur - se dédouble en 2 molécules de glucose, 1 molécule d'aldéhyde benzylique ou essence d'amandes amères, et une molécule d' $C^{24}H$. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante

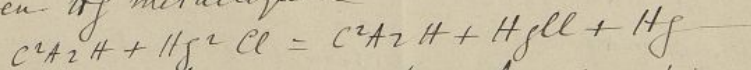


Les 2 corps sont dans les amandes amères renfermés dans des cellules spéciales et différentes. Les amandes douces ne contiennent pas de cyanure de $C^{24}H$ d'amygdaline -

Avant Bussy et Buignet, Saubeiray avait cru que le calomel dans le looch au contact de l' $C^{24}H$ donnait lieu à du cyanure de mercure Hg_2Cl_2 ^{ou Hg métallique} après la réaction suivante



Mais ces deux pharmacologistes après recherche, admirent que l' $C^{24}H$ ne jouait absolument qu'un rôle mécanique dans la réaction et servait à dédoubler le calomel en bi-chlorure de Hg et en Hg métallique -



C'est cette réaction qui a prévalu jusqu'ici - Elle ne semble cependant pas conforme aux lois de la thermochimie. C'est récemment, en se basant sur cette non-conformité aux dits lois, une notice est parue dans laquelle on faisait prévaloir la théorie de Saubeiray -

En solution concentrée, en effet, d'après le principe de travail maximum, le chlorure de mercure $HgCl_2$ doit décomposer le cyanure de mercure en donnant $HgCl_2$ et CyH -

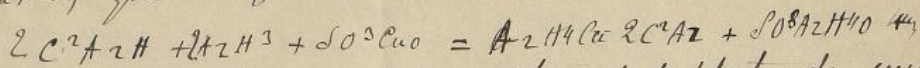
Mais en solution et en solution et c'est la le cor des loches, c'est au contraire l'aide cyanhydrique qui doit de l'eau pour le chlorure de mercure pour donner du cyanure de mercure et de l'HCl.

La théorie de Bussy et Buignet se trouve donc ébranlée par ce fait.

Dosage de l' C^2A^2H dans les cyanures alcalins et en particulier dans l'eau de laurier-cerise.

Ce dosage se fait au moyen d'une solution titrée de Sulfate de cuivre. Il est basé sur ce fait:

Une solution de Sulfate de cuivre ajoutée à de l'eau de laurier-cerise en présence de l' KH^3 donne forme un sel double, le cyanure de cuivre et d'ammonium qui est incolore; quand tout C^2A^2H est ainsi entré en combinaison un excès de Sulfate de cuivre au contact de l' KH^3 non combiné donne lieu à la coloration bleue caractéristique de l'oxyde de cuivre dissous dans l' KH^3 . C'est cette coloration qui indique le terme de la réaction.



On se sert d'une solution titrée de sulfate de cuivre contenant 23gr. 09 de ce sel. Chaque centimètre cube de cette solution correspond à 0,001 g d' C^2A^2H . (voir à la fin) Ce chiffre 23,09 est obtenu ainsi: l'équivalent du sulfate de cuivre est 97. $\frac{97}{1000} = 0,097$ de C^2A^2H correspondant à 1000. $0,097 \times 238 = 23,09$ de sulfate de cuivre.

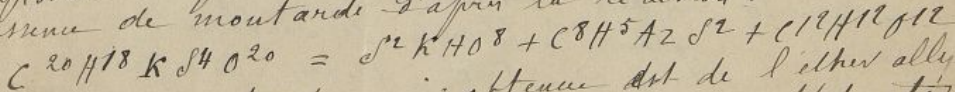
A 100cc d'eau de laurier-cerise on ajoute environ 4cc de l' KH^3 et on verse goutte à goutte la solution de cuivre jusqu'à apparition de la teinte bleue persistante.

On lit le nb. de cc's de liqueur employée et on en déduit le titre de l'eau de laurier-cerise. On peut aussi déduire le titre de l'eau de laurier-cerise de quel que ce soit.

Il est bon d'ajouter l'eau de laurier-cerise de quel que ce soit d'alcool pour empêcher la formation du trouble produit par la formation d'hydrobenzamide qui prend naissance pour l'action de l' KH^3 sur l'essence d'amandes amères contenue dans l'eau à titrer.

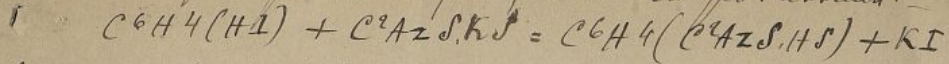
Le titrage serait évidemment de même si l'on avait à faire à une solution de cyanure alcalin.

Moutarde noire - La moutarde noire, semence fournie par le Sinapis nigra (crucifère) contient comme je l'ai déjà dit du myronate de potasse et de la myrosine, ferment analogue à l'emulsine qui en présence de l'eau de double le myronate de potasse en Sulfate d'aide de potasse, glucose et essence de moutarde. D'après la réaction:

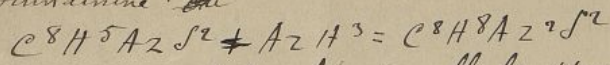


L'essence de moutarde ainsi obtenue est de l'élher allylsulfocyanique $C_6H_4(C^2A_2SH) = C_6H_5A_2S^2$. La synthèse a en effet été réalisée par Bussy & Buignet en traitant l'élher

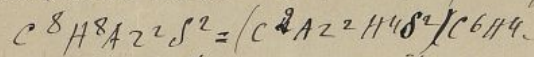
lyliodhydrogène par le sulfocyanure de potassium.



Le myronate de potassium
à l'essence de moutarde blanche par l' KH^3 se convertit
en thiothiouramine.



Cette thiothiouramine est de l'urée allylsulfurée.



Le myronate de potassium n'existe pas dans la moutarde
blanche ; on se sert de ce fait pour en retirer la myrosine
au moyen de l'alcool.

Le myronate de potassium au contraire est retiré de la moutarde
noire au moyen de l'eau dans laquelle il est soluble.

X Ce chiffre 23,09 est facile à obtenir. L'équivalent du
Sulfate de cuivre est 97, celui de l'acide cyanhydrique 21.
A deux fois 21 de C^2AZH^3 correspondent 97 de Sulfate de cuivre :
à chaque 0,01 g' C^2AZH^3 correspondra

$$\frac{97 \times 0,01}{21 \times 2} = 0,2309$$

1000 cc au litre de solution devront donc contenir

$$0,2309 \times 1000 = 23,09 \text{ Sulfate cuivre.}$$

a Sajeh



