

## Utilisation des propriétés catalytiques dans l'analyse micro-cristalline.

Par Georges Denigés.

(Institut de Chimie biologique et médicale à l'Université de Bordeaux.)

Les propriétés catalytiques ont été déjà utilisées, en analyse microcristalline, pour caractériser une substance dont un catalyseur permet de dériver un produit immédiatement cristallisé.

C'est ainsi que la vanilline, transformable en déhydrodivanilline cristallisée par le suc de *Russula delica*, en présence d'oxygène, peut-être décelée, au microscope, en appliquant cette réaction.

Mais ce genre même de transformation, d'ailleurs rarement appliqué encore et qui peut être réalisé par d'autres procédés et même par d'autres enzymes à type peroxydasique n'a en vue que l'identification du corps, ainsi modifié dans sa structure chimique initiale, et non celle du principe catalytique qui a déterminé cette modification.

Le problème peut, cependant, se poser d'une manière différente et l'on peut se proposer d'identifier une substance en se servant, uniquement, de son rôle de catalyseur à la condition qu'il soit spécial à un acte chimique donné ne pouvant, dans l'état de nos connaissances, se produire sans ce catalyseur et que cet acte se manifeste par la production extemporanée et facile de cristaux bien caractérisés.

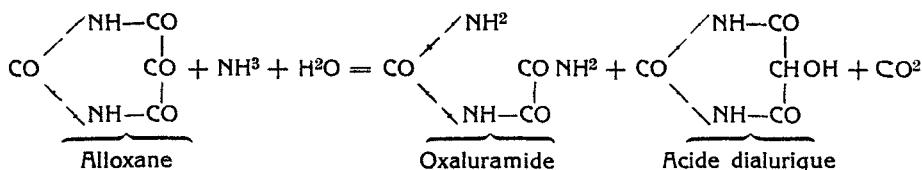
Dans ce cas, on prévoit que la sensibilité de la réaction puisse être fort grande puisqu'elle n'est plus limitée par la valeur de la masse du produit, finalement cristallisé, dont le ou les générateurs sont ici, en tant que réactifs, à la disposition de l'opérateur.

Cette sensibilité ne dépend donc, en réalité, que de la masse du catalyseur à identifier le quel, par sa définition même, peut agir en proportion infiniment réduite puisque, régénéré sans cesse et n'intervenant pas dans les produits définitifs de la réaction, il est prêt à la renouveler aussi constamment, augmentant, de la sorte, et rendant rapidement appréciable le test cristallin dont il a déterminé la formation.

C'est ainsi, pour donner un exemple typique de cette nouvelle application de la catalyse, que j'ai été amené à utiliser les propriétés catalytiques de l'acide cyanhydrique, agissant sur une

solution d'alloxane ammoniacale, qu'il permet — spécifiquement — de transformer en oxaluramide cristallisée, pour déceler, d'une manière certaine, les traces les plus faibles de cet acide.

On sait, en effet, que dans l'égalité résumant le phénomène chimique:



l'acide cyanhydrique, qui n'intervient que comme intermédiaire catalytique ne figure pas dans les produits de la réaction à la réalisation de laquelle il est cependant indispensable. Il en résulte que, comme en son absence, cette transformation du système, alloxane-eau-ammoniaque, est impuissante à s'effectuer, on peut qualifier son rôle de spécifique et affirmer que toutes les fois qu'un mélange de solutions d'alloxane et d'ammoniaque fournit, en apparence spontanément, des cristaux d'oxaluramide, c'est que ce mélange s'est trouvé en contact avec de l'acide cyanhydrique libre ou salifié.

De plus, répétons le, cet acide, agissant la comme catalyseur, peut déterminer la réaction, même lorsqu'il n'existe qu'à dose presque infinitésimale, d'où un moyen d'en caractériser des traces lorsque, libre ou libéré d'un cyanure, il se trouve dans une atmosphère gazeuse.

C'est le premier exemple connu d'une réaction microchimique caractéristique d'un corps dont on ne fait intervenir, pour l'obtenir, qu'une propriété catalytique spécifique dans des conditions données.

La technique à employer, pour la réaliser, est la suivante: Le produit cyanhydrique à examiner est introduit dans un petit tube à essai de 16 à 20 millimètres de diamètre, à ouverture de préférence évasée et très court (5 centimètres, au plus). S'il s'agit d'une solution cyanhydrique, ou la fait agir telle qu'elle; d'un cyanure alcalin on l'acidule avec de l'acide sulfurique, dilué au dixième, de cyanure de mercure, après l'avoir acidulé de même, on l'additionne d'une petite lame de zinc, etc.

Le tube est tenu en position verticale en le plaçant dans un poudrier dont le goulot permette son introduction facile mais non le passage de son orifice et fasse, ainsi, office de support et, au

besoin, de caléfacteur, si l'on veut augmenter la tension de vapeur de  $CyH$ , par de l'eau tiède placée autour du tube à réaction. Cela fait, on recouvre ce dernier d'une lame de verre porte-objet au centre de laquelle on aura déposé, avec l'extrémité d'un agitateur de verre de 4 ou 5 millimètres, au plus, de diamètre, une gouttelette de réactif alloxanique<sup>1</sup> ne dépassant pas 3 à 4 millimètres de diamètre et qu'on aura alcalinisée, aussitôt déposée sur la lame, avec une très petite quantité d'ammoniaque apportée avec l'extrémité du même agitateur ou d'un agitateur, plus effilé encore, plougé de 1 millimètre, environ, dans une solution d'ammoniaque du commerce diluée au cinquième.

On laisse, pendant quelques instants, cette extrémité, en contact avec la gouttelette alloxanifère et appuyée sur le verre en tournant simplement l'agitateur sur lui même, de façon à permettre la diffusion de l'alcali. C'est cette gouttelette d'alloxane ammoniacale qui est mise en regard et au centre de l'ouverture du tube où doit se dégager l'acide cyanhydrique. Au bout d'un temps variable — mais généralement très court, des que la dose de cet acide est appréciable — un trouble de plus en plus marqué apparaît dans la gouttelette exposée à l'émanation cyanhydrique. Il est constitué par des cristaux d'oxaluramide formés le plus souvent de groupements stellaires et qui se présentent, au microscope, sous l'aspect de la figure 1.

On peut, encore, faire apparaître ces cristaux d'une autre manière. Une gouttelette d'ammoniaque, au cinquième, est déposée sur la lame de verre, au centre de l'orifice du tube à essai et laissée dans cette position, suivant la quantité présumée d'acide cyanhydrique pouvant exister dans l'atmosphère de ce tube, de une à quinze minutes et plus.

On retire la lame, en la retournant, et au centre de la gouttelette ammoniacale on apporte, avec un agitateur, très peu de réactif alloxanique. En très peu de temps, le mélange se troublera et se remplira de cristaux d'oxaluramide.

---

<sup>1</sup> Ce réactif consistera en une solution aqueuse d'alloxane à 1, f. p cent on, encore, sera fait en partant de l'acide urique suivant la formule que j'ai fait connaître en 1901 (Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux, p. 161) et qu'on peut réaliser extemporanément, avec de petites quantités de substance, en mettant, dans un tube à essai, 0g 10 d'acide urique, 0cc2 d'acide azotique et 0cc2 d'eau, portant à une légère ébullition maintenue jusqu'à clarification complète, puis ajoutant 5cc d'eau et mélangeant.

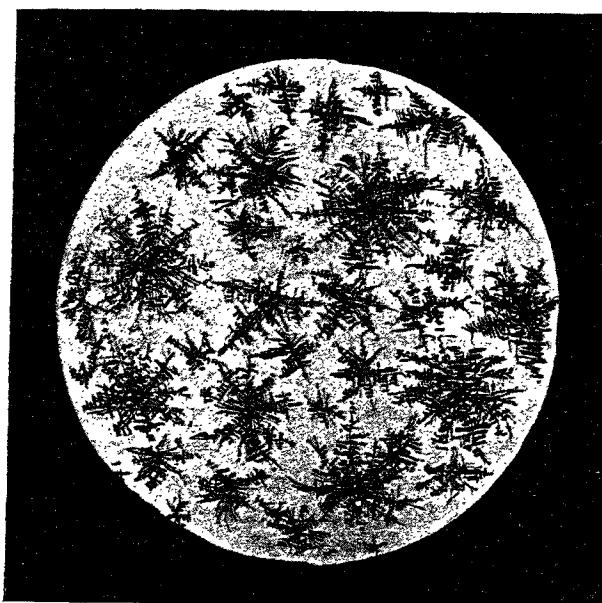


Fig. 1.

Cristaux obtenus avec l'acide cyanhydrique et l'alloxane ammoniacale.

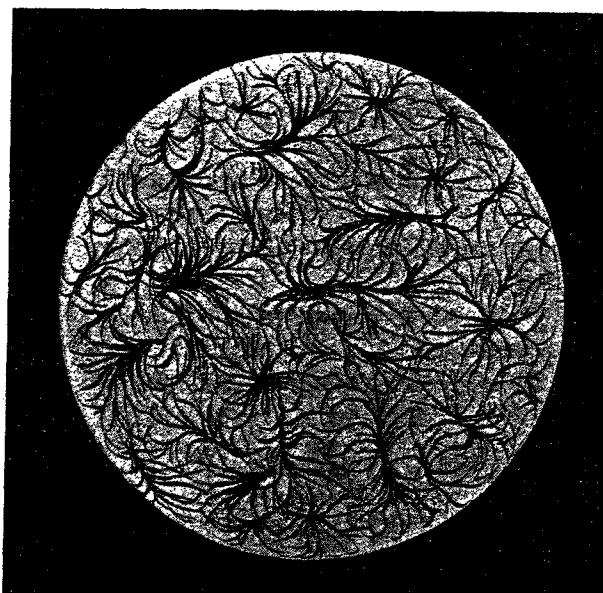


Fig. 2.

Cristaux obtenus avec l'acide cyanhydrique et l'alloxane pyridique.

La substitution de la pyridine en nature à l'ammoniaque au cinquième, dans le premier mode de technique indiqué plus haut, sans changer rien autre au manuel opératoire sus-indiqué, conduit à une réaction microchimique encore plus sensible que la précédente. Les cristaux formés, groupés en faisceaux, ont, au microscope, l'aspect reproduit fig. 2.

Ni dans le cas de l'ammoniaque, ni dans celui de la pyridine, il n'est avantageux de préparer à l'avance les réactifs ultimes employés (c'est à dire le mélange de ces bases avec l'alloxane) ce qui, a priori, semblerait devoir simplifier la technique, car il suffirait, alors, d'exposer une goutte de ce mélange, sans aucune autre intervention, aux vapeurs cyanhydriques.

La raison en est que ces réactifs perdent très vite leur sensibilité. Il est donc préférable de les former extemporanément, au moment de l'usage et sur la lame même, en mélangeant leurs constituants selon le procédé que je viens, de décrire.

Ces réactions microchimiques sont extraordinairement sensibles: avec une solution d'eau de laurier cerise du codex français, à 100 milligrammes de  $CyH$  pour 100 cc dont une petite quantité est introduite dans le tube ci essai de l'appareil, presque à l'affleurement de la goutte de réactif qu'on exposera à ses vapeurs, des cristaux d'oxaluramide sont obtenus en une ou deux minutes à peine (à la température ordinaire) lorsqu'on se sert d'alloxane ammoniacale et, en moins de temps encore, avec l'alloxane pyridique.

Avec le premier réactif, on décèle l'acide cyanhydrique par formation de cristaux, même lorsque l'eau de laurier cerise est étendue au cinquantième, en sept ou huit minutes, environ (plus vite, si le poudrier renferme de l'eau tiède).

Dans le même temps, on peut pratiquer un essai à résultats positifs, avec de l'eau de laurier cerise au centième — c'est à dire à 1 centigramme, seulement, de  $CyH$  par litre — en se servant du deuxième réactif.

Quelques grammes de haricots, à glucoside cyanhydrique, grossièrement râpés ou moulus puis broyés en présence de leur poids d'eau, enfin introduits dans le petit tube à essai de l'appareil et abandonnés pendant quelques heures à eux mêmes, avant de soumettre, les vapeurs qu'ils émettent, à l'action des réactifs, peuvent donner, en un temps évidemment variable avec la dose de glucoside, le degré de division des haricots, la température, etc.,

mais qui, souvent, n'excède pas cinq à six minutes, des cristaux extrêmement nets avec l'alloxane pyridique, principalement, mais aussi avec l'alloxane ammoniacale.

Toute substance, à propriétés catalytiques bien définies, susceptibles de donner lieu, spécifiquement, à une réaction microcristalline nette, pourra être caractérisée en généralisant la méthode que nous venons ainsi d'illustrer par un exemple tout à fait démonstratif.

On conçoit, du reste, fort bien qu'un même catalyseur pourra être catalysé de la sorte à l'aide de plusieurs systèmes chimiques différents, l'essentiel étant que chacun de ces systèmes ne puisse être actionné que par ce catalyseur.

Je dirai, pour terminer, que l'exemple qui vient d'être donné peut servir, également, comme type de ces réactions microchimiques — encore fort peu utilisées — se déclenchant sous l'influence d'un catalyseur réactif, aux dépens de substances à identifier par leur emploi.

Telles sont, dans le cas considéré, l'ammoniaque, les amines primaires ou la pyridine, d'une part, et l'alloxane de l'autre, produits susceptibles, après mélange respectif, de donner des cristaux lorsqu'on les met en contact avec un catalyseur approprié — ici l'acide cyanhydrique — agissant alors comme réactif cristallo-génique et non plus, cette fois, comme substance à déceler ou à identifier.

---