

*Bibliothèque numérique*

medic@

**Fonzes-Diacon, Jules Henri. -  
Polysaccharides**

**1899.**

*Montpellier : typogr. et lithogr.  
Delord-Boehm et Martial  
Cote : P5292*

5292

1899 (1)

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

# THÈSE

Présentée au Concours d'Agrégation le 20 Avril 1899

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

# POLYSACCHARIDES

PAR

H. FONZES-DIACON

PHARMACIEN SUPÉRIEUR

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN MÉDECINE

LAURÉAT DES CONCOURS ET DE LA VILLE DE MONTPELLIER

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

CHEF DES TRAVAUX DE CHIMIE À L'ÉCOLE SUPÉRIEURE

DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

CHARGÉ DE COURS

OFFICIER D'ACADEMIE



MONTPELLIER

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

1899







P. 5.292 (1899) 1

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

# THÈSE

Présentée au Concours d'Agrégation le 20 Avril 1899

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

# POLYSACCHARIDES

PAR

H. FONZES-DIACON

PHARMACIEN SUPÉRIEUR  
LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES  
DOCTEUR EN MÉDECINE  
LAURÉAT DES CONCOURS ET DE LA VILLE DE MONTPELLIER  
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
CHEF DES TRAVAUX DE CHIMIE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE  
DE PHARMACIE DE MONTPELLIER  
CHARGÉ DE COURS  
OFFICIER D'ACADEMIE



MONTPELLIER

TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

—  
1899

# ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

---

## CONCOURS D'AGRÉGATION

---

### Juges du Concours

MM. RICHE, *Président.*  
JUNGFLEISCH.  
LE ROUX.  
BOUCHARDAT.  
MOISSAN.  
VILLIERS-MORIAMÉ.  
MASSOL.

### Juges Suppléants

MM. PRUNIER.  
LEIDIE.  
GAUTIER.  
OUVRARD.

### Candidats

MM. BÉLUGOU.  
CAUSSE.  
CAURO.  
CHARON.  
COUSIN.  
DELÉPINE.  
FONZES-DIACON.  
GUERBET.  
IMBERT.  
LEBEAU.  
LEFEVRE.  
MOUREU.  
MOURLOT.  
TASSILLY.



## POLYSACCHARIDES

---

On donne le nom de polysaccharide à des corps qui, sous l'influence d'agents d'hydratation, se scindent en deux ou plusieurs molécules de glucoses (monosaccharides) identiques ou différents.

Avant l'époque où l'éminent chimiste Berthelot établissait, par une série de découvertes mémorables, la fonction polyalcool des glucoses, on considérait ces derniers comme provenant de la décomposition complexe des hydrates de carbone, corps renfermant les mêmes éléments en proportions différentes, sans qu'aucune vue théorique les rattachât les uns aux autres.

La conception de la polyatomicité des glucoses permet de considérer les hydrates de carbone non seulement comme les générateurs des sucres, mais encore comme engendrés par eux. En effet, une molécule de glucose possède cinq fonctions alcool ; par une de ces fonctions elle peut s'unir à une même fonction d'une molécule voisine, il en résulte un éther oxyde ; mais ce groupement possède encore huit oxhydriles alcooliques libres qui, par un mécanisme semblable, peuvent se combiner entre eux ou à des molécules voisines, créant ainsi des édifices d'une complexité extrême ou d'une grande simplicité, suivant le nombre de molécules qui entrent en jeu ; à côté du sucre de canne formé par l'union de deux molécules de glucose, on trouvera les amidons, les celluloses, dont la constitution répond à une condensation beaucoup plus considérable.

Les sucres générateurs étant les *monosaccharides*, il faudra remplacer le terme vague d'hydrate de carbone par celui de *polysaccharide* qui rend bien compte de leur genèse.

Jusqu'à l'époque où Kiliani (1882) a établi l'individualité de l'arabinose, monosaccharide en C<sup>5</sup>, tous les polysaccharides étaient considérés comme dérivant du glucose, et on représentait leur formule

par un multiple de  $C_6H_{10}O_5$ ; l'existence de ce sucre a éclairé d'un jour nouveau la constitution des gommes : celles-ci dérivent d'un pentose, l'arabinose, comme l'amidon dérive d'un hexose, le glucose.

Donc on peut admettre que si les polysaccharides engendrent des monosaccharides, c'est parce qu'ils proviennent eux-mêmes de la condensation de ces derniers.

Aussi tous les travaux entrepris en vue d'établir la nature des divers glucoses ont permis de se faire une idée de plus en plus exacte des groupements moléculaires des polysaccharides qui en dérivent.

Dans cette voie, une des découvertes les plus intéressantes et les plus fécondes en résultats est celle de la combinaison des monosaccharides avec la phénylhydrazine, due à Fischer. La généralité de cette réaction en fait une méthode précieuse de séparation des sucres simples résultant de la désintégration de la molécule complexe d'un polysaccharide. Les composés qui se forment dans ces conditions, les *osazones* (dihydrazones), présentent des propriétés particulières et constantes (cristallisation, point de fusion, solubilité, etc.) qui permettent de caractériser les divers monosaccharides.

D'autre part, Lœw a préparé un isomère inactif des glucoses, le formose, par condensation de l'aldéhyde formique, et Fischer et Tafel ont obtenu un corps semblable par l'aldolisation de l'aldéhyde glycérique ; ces sucres, grâce aux méthodes découvertes par Pasteur, peuvent être dédoublés en leurs isomères actifs parmi lesquels le glucose droit ; or si on considère que Grimaux a pu réaliser la synthèse partielle d'un disaccharide, le maltose (isomaltose de Fischer) par la condensation de deux molécules de glucose droit, on peut admettre que la synthèse totale d'un polysaccharide a été obtenue par des procédés de laboratoire ; ainsi se trouvent en partie réalisées les vues admirables de Berthelot, qui avait annoncé, bien avant cette époque, la synthèse prochaine d'un saccharose.

Les polysaccharides résultent de la condensation des glucoses, pentoses ou hexoses ; on ne connaît que fort peu de corps dérivant d'un tétrose, et leur existence n'est pas bien sûre.

Mais cette condensation peut s'effectuer suivant deux types distincts : ou bien  $n$  molécules de glucoses s'unissent avec élimination

de  $(n - 1)$  molécules d'eau, ou bien ces  $n$  molécules de glucoses se combinent plus étroitement avec perte de  $n$  molécules d'eau.

Au premier type correspondent des polysaccharides à poids moléculaires peu élevés et bien déterminés, ce sont des di, trisaccharides ; Berthelot et Jungfleisch en font le groupe des saccharoses.

Dans le deuxième type se rangent les polysaccharides plus condensés, dont la grandeur moléculaire très élevée est généralement inconnue ; tels sont l'amidon et la cellulose.

Sous cette désignation de polysaccharides nous comprendrons les substances appartenant à ces deux groupes, afin de laisser à cette monographie le caractère de généralité que comporte son titre.

Nous diviserons l'étude de ces corps en quatre chapitres :

Dans un premier chapitre nous exposerons les généralités sur les polysaccharides.

Dans un deuxième chapitre nous étudierons les polysaccharides dérivant des pentoses, réunis sous le nom de *pentosanes*.

Le chapitre trois sera réservé à l'étude des polysaccharides constitués par un mélange, ou peut-être une combinaison, de pentoses et d'hexoses ; nous en ferons le groupe des *pentoso-hexosanes*.

Nous placerons dans le quatrième chapitre les polysaccharides dérivés des hexoses, les *hexosanes*, en les groupant d'après le monosaccharide unique qui résulte de leur hydrolyse : *glucosanes*, *mannosanes* ; ou, dans le cas d'une substance complexe, d'après le monosaccharide principal qui prend naissance dans cette réaction : *galactosanes*, *lévulosanes*.

---

## CHAPITRE PREMIER

### PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES POLYSACCHARIDES

---

Les polysaccharides peuvent être considérés comme des éthers, aussi, en général, sont-ils neutres comme ces derniers ; certains principes, retirés des gommes, font pourtant exception à cette règle.

Leurs molécules, présentant encore des fonctions alcooliques libres, pourront réagir sur les acides en donnant de véritables éthers ; de même elles pourront se combiner aux bases à la façon des alcools, c'est-à-dire en donnant des composés peu stables.

Les polysaccharides peuvent tous, par hydratation, être transformés en corps plus simples, les monosaccharides, que l'on peut d'ailleurs considérer comme leurs générateurs.

Provenant de la condensation de ces monosaccharides, polyalcool à fonction cétonique ou aldéhydique, ils peuvent posséder encore la propriété de réduire la liqueur de Fehling, mais, le plus souvent, ils ne réagissent plus sur ce réactif, suivant la fonction par laquelle s'est effectuée la combinaison.

Les dissolutions des polysaccharides, traversées par un faisceau de lumière polarisée, font subir une déviation au plan de vibration du rayon lumineux ; ils sont doués du pouvoir rotatoire.

Un certain nombre d'entre eux, sous l'influence de ferments, peuvent se dédoubler en des corps plus simples, tels que l'alcool, l'anhydride carbonique, les acides lactique ou butyrique, etc.

Les acides énergiques (acide sulfurique, acide chlorhydrique, etc), les hydrolysent d'abord en régénérant les monosaccharides constitutants, puis ensuite les décomposent plus profondément, en donnant naissance à des produits humiques fortement colorés.

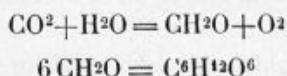
Les polysaccharides à molécules peu complexes sont, en général,

très solubles dans l'eau et cristallisent facilement, alors que les polysaccharides à molécules plus condensées sont généralement incristallisables et pas ou peu solubles dans l'eau.

## ORIGINE ET FORMATION DES POLYSACCHARIDES.

C'est grâce à la fonction chlorophyllienne que les végétaux, en décomposant l'anhydride carbonique de l'air et fixant les éléments de l'eau, créent les polysaccharides, qui constituent, pour la majeure partie, des aliments de réserve; aussi, bien qu'on les retrouve répandus dans divers organes des plantes, il est absolument démontré que c'est dans les parties vertes qu'ils prennent naissance, la lumière solaire étant un des facteurs les plus importants de cette assimilation.

Faut-il admettre, avec Von Baeyer et Wurtz, que l'acide carbonique et l'eau forment, tout d'abord, de l'aldéhyde formique, qui, se polymérisant ensuite par un processus analogue à celui qui a permis à Fischer de préparer le formose, engendrera un glucose dont la condensation ultérieure donnera naissance aux polysaccharides?



Ou faut-il penser, conformément aux idées de Liebig, que l'anhydride carbonique et l'eau se combinent tout d'abord en formant des acides, qui par voie de transformation successive, donneront naissance à des glucoses.

A l'appui de cette dernière thèse, nous devons citer les travaux récents de Gerber<sup>1</sup>, qui tendent à démontrer que les acides des fruits verts se transforment, pendant la maturation, en hydrates de carbone.

Ce sont là des questions qui, à l'heure actuelle, sont encore bien controversées, de même que celle de savoir si le premier hydrate de carbone formé par la plante est un monosaccharide dont la condensation ultérieure engendrera un polysaccharide, ou bien au

---

<sup>1</sup> Gerber ; Thèse de doctorat ès sciences. Paris, 1897.

contraire un polysaccharide, tel que le saccharose, qui, se condensant plus fortement, constituera des aliments de réserve tels que l'amidon.

Quoi qu'il en soit, on admet que ces réserves, amidon, inuline, etc., sont, au moment du besoin, hydrolysées par un ferment soluble, une diastase, qui les transforme en les monosaccharides constituants ; ceux-ci seront alors consommés par la plante, ou transportés, dissous dans les sucs, en d'autres points. Là, par déshydratation, ils formeront une nouvelle réserve que la plante pourra utiliser à une autre époque de son existence.

#### CONSTITUTION DES POLYSACCHARIDES.

La constitution des polysaccharides est étroitement liée à celle des monosaccharides qui entrent dans leurs molécules.

Or, on admet, d'une façon générale, que ces monosaccharides présentent, à côté d'une fonction aldéhydique ou cétonique, plusieurs fonctions alcooliques ; il s'ensuit que les corps qui résultent de leur condensation seront ou des éthers oxydes, si l'élimination d'eau s'est faite entre plusieurs fonctions alcool, ou des acétals, si la fonction aldéhydique a réagi sur les fonctions alcooliques d'une molécule voisine.

Les polysaccharides doivent résulter de ces deux genres de combinaisons, puisque, à côté de ceux qui réduisent la liqueur de Fehling, c'est-à-dire qui possèdent encore une fonction aldéhyde ou cétone libre, nous en trouvons d'autres qui, tout en ayant une composition identique, sont sans action sur la liqueur cupro potassique, et par conséquent répondent à la constitution des acétals.

On a recours à de nombreuses formules développées, pour représenter ces deux ordres de combinaisons. Nous en donnerons, plus tard, quelques types, mais nous devons faire remarquer que l'absence de toute propriété réductrice ne prouve pas, d'une manière certaine, que la fonction aldéhydique soit entrée en combinaison.

En effet, les éthers pentacétique et pentabenzoique du glucose, qui doivent posséder sûrement la fonction aldéhydique, ne rédui-

sent pas la liqueur de Fehling, ne se combinent pas à l'hydrazine, et ne se transforment pas en acide sous l'influence des corps oxydants.

Des faits de ce genre empêchent d'attacher une trop grande importance aux formules de constitution des polysaccharides déduites de leur action sur la liqueur cupro-potassique.

#### FERMENTATION ET CONFIGURATION DES POLYSACCHARIDES.

Nous avons déjà signalé cette propriété, que présentent certains polysaccharides, de fermenter sous l'influence de diverses levures.

Stone et Tollen, ainsi que d'autres expérimentateurs, avaient observé que la fermentescibilité des glucoses au contact de la levure de bière ordinaire est très variable, les uns fermentant très rapidement, d'autres, au contraire, n'étant détruits que très lentement et d'une façon imparfaite, quelques-uns même n'entrant probablement en fermentation que sous l'influence d'un ferment autre que la levure de bière, le ferment lactique par exemple, ensemencé par les hasards de l'expérimentation.

Retenant ces recherches en y apportant tous les perfectionnements des méthodes actuelles, Fischer<sup>1</sup> a pu mettre en évidence ce fait que les diverses levures sont très sensibles à la configuration des sucres et émet l'hypothèse que la levure de bière ne peut consommer que les sucres dont la structure moléculaire se rapproche de celle du glucose.

Etendant le champ de ses recherches, ce savant a ensuite étudié l'action des levures sur les polysaccharides complexes et s'est efforcé de démontrer, par des expériences sans cesse répétées, que tous ces corps doivent être au préalable dédoublés en sucres simples par des ferment solubles secrétés par les levures, leurs produits de dédoublement seuls étant détruits par la fermentation.

Bien avant les recherches de Fischer, H. Rose avait observé que le sucre de canne n'entre en fermentation qu'après s'être dédouble en glucose; Berthelot a pu isoler de l'eau de levure un ferment solu-

---

<sup>1</sup> Fischer; *D. ch. G.*, vol. XXVII, pag. 2031, 1894.

ble susceptible de produire ce dédoublement, l'invertine ou sucrase. Payen et Persoz avaient déjà démontré que la saccharification de l'empois d'amidon était due à l'action hydratante d'un ferment soluble, renfermé dans le malt, qu'ils nommèrent diastase ; mais pourtant jusqu'à ces dernières années on admettait encore que certains polysaccharides pouvaient fermenter directement sans subir de dédoublement.

Hansen avait annoncé qu'une moisissure, la *monilia candida*, faisait fermenter directement le saccharose sans produire de ferment hydrolysant.

Fischer<sup>1</sup> a démontré que cette exception à ce qu'il considère comme une règle générale n'est qu'apparente ; le ferment soluble ne se diffuse pas au dehors de la cellule, mais il suffit de broyer la moisissure avec de la poudre de verre afin d'en déchirer les enveloppes avant d'ensemencer le saccharose, pour mettre en évidence, par la formation d'un sucre réducteur, l'existence d'un ferment dédoublant ce saccharide ; le dédoublement s'effectue au sein de la cellule.

Donc tout ferment figuré secréterait un ferment soluble (enzyme, zymase, diastase) dédoublant les polysaccharides en sucres simples avant leur fermentation, mais un même enzyme n'agit pas indifféremment sur tous les polysaccharides, et, pour expliquer ce fait, le savant allemand a recours à une nouvelle hypothèse.

Les enzymes sont des substances albumosiques dans la constitution desquelles on peut supposer l'existence, par analogie avec les matières albuminoïdes, d'un carbone asymétrique, entraînant une asymétrie moléculaire ; si maintenant on suppose qu'un enzyme et un polysaccharide ne puissent réagir l'un sur l'autre qu'à condition de se pénétrer réciproquement, on comprendra que cette pénétration ne peut avoir lieu que si les deux corps présentent une pareille asymétrie, une structure géométrique semblable, de même, dit l'auteur, qu'une clé ne peut ouvrir une serrure si elle ne s'y adapte parfaitement.

Poussant plus loin cette façon de voir, Fischer considère les enzymes comme des réactifs spécifiques de certains groupements

---

<sup>1</sup> Fischer ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 3034, 1895.

d'atomes et pense que, de leur action, on pourra déduire certaines notions sur la structure intime des saccharides, ce qu'aucune méthode chimique n'a permis de faire jusqu'ici.

En résumé, pour qu'un polysaccharide puisse fermenter en présence d'une levure, il faut en premier lieu que celle-ci secrète un enzyme capable de le dédoubler et, en second lieu, que le glucose en résultant puisse être détruit par la levure.

Cette destruction du sucre simple paraît elle-même pouvoir être attribuée à l'action d'un nouvel enzyme à fonction différente, secrété encore par la cellule et que Büchner<sup>1</sup> a tout récemment isolé de la levure de bière. Cet enzyme, agissant sur le glucose en l'absence de toute cellule organisée, le dédouble en gaz carbonique et alcool.

La fermentation des polysaccharides se réduirait donc en une série de dédoublements plus ou moins complexes, effectués sous l'influence d'agents chimiques secrétés par les cellules de levures, ce qui en fait un phénomène d'ordre purement chimique, restant toutefois sous la dépendance d'un phénomène vital.

Cette opinion, qui paraît nettement établie par les travaux de Büchner, est d'ailleurs celle que n'a cessé de soutenir l'éminent chimiste Berthelot depuis la découverte du ferment soluble inversif du sucre de canne. Récemment encore, il écrivait dans un article paru aux Comptes-Rendus de l'Académie : «Nous n'avons cessé de penser qu'il doit en être de même de la production de l'alcool, la cellule vivante qui y intervient n'étant pas le véritable agent spécifique de la réaction, mais ayant pour rôle de secréter cet agent spécifique<sup>2</sup>.»

#### POIDS MOLÉCULAIRES DES POLYSACCHARIDES.

La détermination des poids moléculaires des polysaccharides offre de très grandes difficultés. Ces corps n'étant nullement volatils, il est impossible de leur appliquer la méthode de détermination des densités de vapeur, qui donne les meilleurs résultats.

<sup>1</sup> Büchner ; *D. ch. G.*, tom. XXXI, pag. 209-218, 1898.

<sup>2</sup> Berthelot et André ; *C. R.*, tom. CXXIV, pag. 645, 1897.

Aussi a-t-on cherché d'abord à les faire entrer en combinaisons avec les bases, afin de déterminer analytiquement la constitution des composés formés.

Cette méthode n'a donné que des résultats bien vagues, surtout pour les saccharides complexes. En effet, les composés obtenus peuvent tout aussi bien résulter de la combinaison du polysaccharide et de la base, que de la combinaison de ses produits de dédoublement par hydrolyse avec cette même base.

C'est ainsi que l'on peut déduire de la combinaison du sucre de canne avec la potasse la formule  $C^{12}H^{22}O^{11}$ ; cette formule permet de considérer le saccharose comme un disaccharide, ce que l'on sait d'ailleurs être vrai. Mais par cette même méthode on serait conduit à attribuer à l'amidon la formule  $C^{24}H^{40}O^{30}$ ; or, d'après ce que l'on sait aujourd'hui, l'amidon résulte d'une condensation bien plus considérable d'un nombre encore indéterminé de molécules de glucose.

D'ailleurs, les polysaccharides peuvent donner avec une même base plusieurs combinaisons définies et, parfois même, des composés basiques, aussi ne peut-on attendre de cette méthode des résultats bien précis.

Dans ces dernières années, la méthode cryoscopique, due à M. Raoult, a permis d'obtenir quelques indications plus exactes sur la grandeur moléculaire des polysaccharides.

Cette méthode, qui est basée sur la détermination de l'abaissement moléculaire du point de congélation des solutions de polysaccharides, donne des valeurs concordantes pour les saccharides à molécules peu condensées, mais pour une condensation plus grande des molécules on observe des écarts assez considérables entre plusieurs expériences.

On trouve ainsi, pour l'amidon, une valeur autrement élevée que celle que l'on avait déduite de la composition centésimale de sa combinaison potassique; cette valeur correspondrait approximativement à la formule  $C^{1200}H^{2000}O^{1000}$ .

Mais de même que le point de congélation d'une dissolution est abaissé proportionnellement au nombre de molécules qu'elle renferme, quelle que soit, jusqu'à un certain point, la nature de ces

molécules, de même il existe une relation semblable entre l'élévation du point d'ébullition d'une dissolution et le nombre de molécules dissoutes. Cette relation, qui se traduit par une formule simple, est la base de la tonométrie, méthode qui permet également de déterminer, d'une façon approchée, la grandeur moléculaire de certains polysaccharides.

Il faut encore citer la méthode plasmolytique de De Vries, fondée sur ce fait, que des solutions feront subir au protoplasma d'une cellule végétale des contractions identiques lorsqu'elles renfermeront un même nombre de molécules; les grandeurs moléculaires des corps seront donc, entre elles, comme les poids de ces mêmes corps dissous dans un égal volume de solution.

Nous ne ferons que signaler la méthode par diffusion à travers une membrane artificielle de Ladenburg, et celle de Löb, basée sur ce fait que la matière rouge d'un globule sanguin, ne se diffusant pas dans une solution type de concentration connue, ne se diffusera pas non plus dans une solution renfermant un même nombre de molécules d'une substance semblable.

Ces derniers procédés ne fournissent que des indications très approximatives.

Lorsqu'elle est applicable, la méthode de Raoult reste donc la méthode de choix.

#### ACTION DES POLYSACCHARIDES SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE.

Les dissolutions de polysaccharides font subir une déviation au plan de vibration de la lumière polarisée qui les traverse.

Cette déviation, qui est en général caractéristique de la substance examinée, est liée, par une formule relativement simple, à la nature du corps, au poids qu'en renferme la dissolution et à sa densité, à la longueur du tube à travers lequel on l'examine et à la nature des rayons qui la traversent.

Si l'observation polarimétrique a été faite à la lumière du sodium, la formule qui donne le *pouvoir rotatoire spécifique* de la substance, c'est-à-dire la rotation exprimée en degrés qui sera produite par une

colonne de la substance prise sous une longueur de 1 décimètre, supposée sèche (ou en solution à 100 %) et ramenée à la densité 1, sera la suivante :

$$[\alpha_D] = \frac{100 \alpha}{pdL}$$

Il est bon toutefois de rappeler que la déviation que subit le plan de polarisation n'est pas absolument proportionnelle à la concentration de la solution examinée, et, afin d'obtenir des valeurs concordantes, on convient en général d'effectuer ces déterminations sur des solutions à 10 %.

La température n'est pas sans exercer une certaine influence sur la valeur de l'angle de rotation ; toute observation, pour être comparable, devra être faite à une température voisine de 20°.

Une application intéressante de la connaissance de  $(\alpha_D)$  d'un sucre est le calcul de la quantité de ce sucre que renferme une dissolution, d'après la valeur de la déviation  $\alpha$  observée au polarimètre.

Indépendamment des causes déjà signalées qui peuvent faire varier le pouvoir rotatoire spécifique d'un polysaccharide, il en est une autre sur laquelle il convient d'insister plus spécialement.

Lorsqu'on détermine, avec toutes les précautions voulues, la déviation que font subir à la lumière polarisée certains saccharides, on constate que cette déviation est constante, pour une même dissolution, à quelque moment qu'on l'examine. Avec d'autres saccharides les choses ne se passent pas ainsi ; si on examine leur dissolution dès qu'elle vient d'être faite, on note une certaine déviation ; si l'on veut, quelques heures plus tard, vérifier cette première détermination, on trouve une valeur de  $\alpha$  tout à fait différente. Dans certains cas, cette nouvelle déviation est plus grande, dans d'autres cas elle est au contraire plus petite que la déviation initiale.

Après un certain temps, ou immédiatement sous l'influence d'agents physiques (chaleur) ou chimiques (alcalis), cette déviation prend une valeur constante, caractéristique de la substance examinée.

Voulant généraliser une observation de rapport, qui ne s'applique

pourtant pas à la majorité des cas, on avait désigné ces phénomènes sous les noms de *birotation* et de *semirotation*; Tollens pense qu'il serait préférable d'employer les expressions de *multi* et de *paucirotation* comme répondant mieux à la réalité des faits.

De nombreuses interprétations ont été mises en avant pour expliquer ces variations d'action d'une même substance sur la lumière polarisée.

Dubrunfaut<sup>1</sup>, à qui est due la découverte de la multirotation du glucose et du lactose, l'attribuait à des modifications moléculaires profondes produites par la cristallisation, la dissolution et la fusion, mais la considérait comme étant indépendante de l'hydratation.

Pour Hammerschmidt<sup>2</sup>, il existerait dans la substance des agrégats moléculaires qui ne se dissocieraient que lentement après dissolution; Fischer pense qu'il y a formation lente d'un hydrate défini du corps en dissolution; avec Béchamp et Tollens<sup>3</sup> on pourrait admettre, par un mécanisme inverse, la condensation avec perte d'eau du saccharide au sein de sa dissolution, donnant naissance, par déshydratation lente, à un corps à pouvoir rotatoire constant.

Dans un autre ordre d'idées, Lobry de Bruyn<sup>4</sup> et von Lippmann<sup>5</sup> font jouer aux alcalis le rôle de la quinoléine agissant à haute température sur un acide actif; ils admettent qu'il y a transformation des saccharides en leurs isomères optiquement inverses, par une modification moléculaire d'ordre stéréo-chimique.

Enfin, Tanret<sup>6</sup> admet que la variation de l'angle de déviation est due à la transformation de certains isomères peu stables, à pouvoirs rotatoires définis, en un autre isomère plus stable dans les conditions de l'expérience et possédant un pouvoir rotatoire différent.

Cette dernière hypothèse rappelle et confirme celle de Dubrun-

<sup>1</sup> Dubrunfaut, cité par Tanret. *Bull. Soc. ch.*, 3<sup>e</sup> série, tom. XV, pag. 196.

<sup>2</sup> Hammerschmidt; cité par Tollens. « Hydrates de carbone ».

<sup>3</sup> Béchamp, Tollens; cités par Tollens. « Hydrates de carbone ».

<sup>4</sup> Lobry de Bruyn; d'après *Bull. Soc. ch.*, série 3, tom. XV, pag. 92, 621, 744, 821.

<sup>5</sup> Von Lippmann; *D. ch. G.*, tom. XXIX, pag. 203; 1896.

<sup>6</sup> Tanret; *Bull. Soc. ch.*, 3<sup>e</sup> série, tom. XV, pag. 195 et 349.

faut; elle présente sur les autres l'avantage de reposer sur l'existence de corps qui ont pu être isolés.

#### COMBUSTION DES POLYSACCHARIDES.

C'est à Berthelot et à ses élèves que l'on doit le plus grand nombre de déterminations de chaleur de combustion des saccharides.

De la comparaison des valeurs obtenues il résulte que cette chaleur de combustion est plus grande que celle du carbone qu'ils renferment.

Il en résulte encore que la chaleur de combustion des saccharides est plus considérable que la somme des chaleurs de combustion des monosaccharides constituants.

Le dédoublement par hydrolyse d'un polysaccharide doit donc s'effectuer avec un dégagement de chaleur; c'est une réaction exothermique.

Tout récemment, Perdrix<sup>1</sup> a étudié la combustion spéciale que le permanganate de potassium, en solution sulfurique, fait subir aux saccharides. Cette combustion donne naissance à de l'anhydride carbonique, de l'acide formique et de l'eau.

D'après ses expériences, l'auteur admet que la fonction aldéhyde吸 (absorbe) 1,5 atome d'oxygène, et la fonction alcool primaire 1 seul atome; soit pour l'ensemble de ces deux fonctions 2,5 atomes d'oxygène.

D'autre part, la fonction cétone serait détruite par 1 atome d'oxygène et la fonction alcool primaire par 2 atomes, soit un total de 3 atomes d'oxygène pour l'ensemble de ces deux fonctions.

Il en résulte que le rapport de l'oxygène au poids du corps détruit ne sera pas le même pour deux monosaccharides de composition centésimale identique, ne différant entre eux que par l'existence d'une fonction aldose dans l'un, et d'une fonction cétose dans l'autre.

Cette différence se retrouvera quand on oxydera deux polysaccharides de même composition, mais constitués l'un par des mono-

---

<sup>1</sup> Perdrix; *Action du permanganate de potassium sur les alcools polyatomes et leurs dérivés* (Bull. Soc. ch., 3<sup>e</sup> série, tom. XVII, pag. 100).

saccharides glucosiques (aldosiques), l'autre par des monosaccharides lévulosiques (célosiques). En effet, l'oxydation, s'effectuant en milieu fortement sulfurique, est d'abord précédée d'une hydration, mettant les glucoses constituants en liberté.

La détermination de ce rapport pourra donc fournir quelques indications précieuses sur la constitution des polysaccharides, mais ces indications devront toujours être soumises au contrôle de l'expérience.

#### PRÉPARATION DES POLYSACCHARIDES.

Lorsque le polysaccharide que l'on veut isoler cristallise facilement, et c'est le cas de beaucoup de saccharides à molécules peu complexes, il est aisément, par cristallisations fractionnées, de l'obtenir parfaitement pur.

Dans certains cas, les premiers cristaux sont longs à se former, car de petites quantités de corps analogues, mais non cristallisables, retardent et parfois même empêchent toute cristallisation ; il est bon alors, quand cela est possible, d'amorcer la liqueur à l'aide d'un cristal précédemment obtenu.

Un saccharide difficilement ou pas cristallisable, mais soluble dans l'eau, peut généralement en être précipité par addition d'alcool à un titre convenable ; s'il est soluble dans l'alcool, l'addition d'éther pourra l'en séparer.

Enfin, dans ce dernier cas, on pourra toujours, par évaporation du solvant à douce chaleur et dans le vide afin d'éviter toute décomposition, obtenir le corps que l'on veut isoler.

Les polysaccharides qui présentent une molécule très condensée sont généralement insolubles ; pour les obtenir dans un certain état de pureté, il sera nécessaire, après avoir déchiré les tissus qui les renferment, de leur faire subir une série de traitements appropriés afin de les débarrasser, autant que possible, des substances étrangères qui les accompagnent. On entraînera les parties les plus légères par des lavages répétés, on laissera ensuite déposer lentement les parties les plus lourdes qu'on rejettéra, et, en recueillant enfin les dernières parties, on obtiendra un corps suffisamment pur pour être étudié.

## SYNTHÈSE DES POLYSACCHARIDES.

Dans son ouvrage sur « La synthèse chimique », paru en 1876, le professeur Berthelot<sup>1</sup> termine l'étude des saccharoses, à laquelle il a tant contribué, par ces mots : « Les réactions et dédoublements des sucres de canne.... conduiront sans doute prochainement à la synthèse de ce sucre. »

Les essais tentés pour réaliser cette prophétie scientifique n'ont pas d'abord donné les résultats prévus. La synthèse du saccharose, par combinaison directe ou indirecte du dextrose et du lévulose, n'a pu être menée à bonne fin ; celle du lactose, en partant du dextrose et du galactose, n'a pas été confirmée.

C'est à Fischer<sup>2</sup> qu'on doit la synthèse à peu près certaine d'un polysaccharide bien défini, l'isomaltose, obtenu par la condensation, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de deux molécules de glucose (maltose de Grimaux).

Il faut pourtant signaler dans le même ordre d'idées la préparation des dextrines par l'action déshydratante de l'acide chlorhydrique concentré sur le glucose et la formation de produits de régression dans l'hydrolyse des polysaccharides sous l'influence prolongée des acides forts. Cette régression donne naissance, par une sorte de synthèse involontaire, à des produits de condensation mal déterminés, tels que la gallisine.

Nous venons d'exposer les caractères généraux qui permettent de faire entrer un corps dans le groupe des polysaccharides ; il nous reste à étudier les propriétés de chacune de ces substances, mais nous devons en ce moment rappeler ce que nous disions au début de cette monographie : les polysaccharides résultent en général de la condensation de monosaccharides appartenant aux groupes des pentoses et des hexoses ; nous sommes donc amenés à étudier tout d'abord les plus simples de ces substances, que l'on désigne spécialement sous le nom de Pentosanes.

---

<sup>1</sup> Berthelot ; *La synthèse chimique*, 1876, pag. 200.

<sup>2</sup> Fischer ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 3024, 1895.

---

## CHAPITRE II

### POLYSACCHARIDES DÉRIVÉS DES PENTOSES

---

#### PENTOSANES

**Généralités.** — Les pentosanes, tout en partageant les propriétés générales des polysaccharides, présentent quelques caractères particuliers qui permettent de les étudier dans un chapitre spécial.

Et d'abord l'analyse leur fait attribuer la formule  $(C_5H_8O_4)_n$  (Tollens<sup>1</sup>); d'autre part, hydrolysés par les acides dilués, ils se scindent en plusieurs molécules de pentoses, ce qui justifie bien leur dénomination de pentosanes.

En second lieu, leur décomposition par les acides concentrés s'effectue avec un dégagement considérable de furfural, alors que, dans les mêmes conditions, les hexosanes ne donnent que de très petites quantités de cet aldéhyde.

Enfin, en présence de levure de bière, les pentosanes n'entrent pas en fermentation.

*Réaction du furfural.* — La formation du furfural sous l'influence de l'acide chlorhydrique permet de caractériser et même de doser les pentosanes.

Voici comment on opère : on distille la substance avec de l'acide chlorhydrique à 12 % (Tollens), la liqueur distillée renferme une

---

<sup>1</sup> Tollens et Allen; *Zeits. f. Rub. Ind.*, 1891, pag. 96. *M. Sci. Ques.*, tom. XXXVIII, pag. 57.

quantité de furfurol qui correspond assez approximativement à 40 % de la substance employée.

Si à cette liqueur on ajoute de l'acétate d'aniline ou de xylidine, elle se colore fortement en rouge ; avec la phloroglucine, on obtient une solution rouge cerise qui, examinée au spectroscope, présente, dans le vert, des bandes d'absorption caractéristiques (Tollens).

Dans cette même liqueur on pourra doser le furfurol, soit en en formant l'hydrazone, corps insoluble que l'on peut recueillir, dessécher et peser, soit en le précipitant par la phloroglucine, en solution chlorhydrique, recueillant et pesant le précipité.

En multipliant par des coefficients convenables les poids des corps que l'on a ainsi obtenus, on connaîtra la quantité de furfurol que renferme la liqueur ; du poids du furfurol on passera au poids de pentosane contenu dans le polysaccharide, par l'emploi d'un coefficient déterminé par l'expérience.

Tollens<sup>1</sup> donne les formules suivantes :

$$\text{Furfurol} = \text{hydrazone} \times 0,516 + 0,0104$$

$$\text{Pentosane} = \text{furfurol} \times 1,84.$$

**Origine des pentosanes.** — Ces polysaccharides se trouvent dans les divers organes des végétaux ; leur formation doit être attribuée à la fonction chlorophyllienne qui fixe le carbone de l'anhydride carbonique et les éléments de l'eau.

Mais proviennent-ils de création directe, ou ne sont-ils que le résultat de la désagrégation d'une molécule plus complexe, d'un hexosane ?

Bien qu'il n'y ait rien de certain à cet égard, c'est à cette dernière hypothèse que l'on s'arrête aujourd'hui ; on fait valoir à l'appui de cette théorie des preuves directes et des preuves indirectes.

Les premières sont fournies par les travaux de Cros et de Bevan<sup>2</sup>, qui ont montré que le saccharose, le sucre de lait, l'amidon, oxydés

---

<sup>1</sup> Tollens ; d'après *Moniteur scientifique*, tom. XLIX, pag. 244, 1897.

<sup>2</sup> Cros et Bevan ; *Ber. d. Ch. G.*, tom. XXVII, pag. 1061, 1894.

par l'acide chromique, donnent à la distillation en présence d'acide chlorhydrique une grande quantité de furfurol.

Les deuxièmes reposent sur les recherches de De Chalmot<sup>1</sup>, démontrant que la quantité de pentosanes contenue dans les feuilles ne s'accroît pas sous l'influence de l'insolation journalière, mais augmente par contre avec l'âge du végétal.

C'est encore à un processus d'oxydation de la cellulose, avec perte d'anhydride carbonique, qu'on attribue la formation des gommes, substances riches en pentosanes. L'humus, qui renferme des quantités notables de pentosanes, résulte de la lente désagrégation des tissus végétaux.

D'ailleurs, si cette hypothèse se rapproche de la vérité, on doit en déduire, en se basant sur les travaux de Fischer, que l'oxydation des hexosanes dérivés du glucose devra donner des xylanes (polysaccharides dérivés du xylose), alors que les hexosanes dérivés du galactose devront se transformer en arabanes (polysaccharides dérivés de l'arabinose).

Or, ce sont surtout les végétaux riches en cellulose (donnant par hydratation du glucose) qui fournissent du xylane, tandis que l'on trouve principalement de l'arabane dans les végétaux renfermant des galactanes (polysaccharides qui par hydratation engendrent le galactose).

Si on rencontre parfois les pentosanes seuls, on les trouve bien plus souvent mêlés, et sans doute combinés aux hexosanes.

On conçoit, en effet, que l'oxydation enlevant un atome de carbone à l'état de gaz carbonique, puisse ne porter que sur une partie des groupements hexoses qui constituent la molécule initiale en voie de transformation ; il se formerait ainsi des polysaccharides mixtes, véritables termes de passage des pentosanes aux hexosanes, les pentoso-hexosanes, que nous étudierons à la place qui leur est assignée par cette façon de voir.

Aux deux pentoses naturels les plus répandus, l'arabinose et le xylose correspondent des polysaccharides, les arabanes et les xylanes, nous allons étudier successivement ces deux groupes de corps.

---

<sup>1</sup> De Chalmot ; *Amer. Journ. chim.*, tom. XV, pag. 40.

### ARABANES.

Les polysaccharides résultant de la condensation de plusieurs molécules d'arabinose avec élimination d'eau sont groupés sous le nom d'*arabanes*.

A côté de corps à molécules peu complexes, analogues aux saccharoses, répondant à la formule  $(C_5H_{10}O_9)_n$ , ( $n$  ayant une valeur peu élevée), nous en trouvons d'autres, plus condensés, comparables aux amidons, aux celluloses, répondant à la formule générale  $(C_6H_{10}O_8)_n$ .

Les uns et les autres ne sont connus qu'en petit nombre et d'une façon imparfaite, car il est presque impossible de les obtenir exempts d'hexosanes.

#### Arabinone.

L'arabinone appartient au type simple  $(C_5H_{10}O_9)_2$ . Sa formule rappelle donc celle du sucre de canne ; elle résulte de la condensation de deux molécules d'arabinose avec élimination d'une molécule d'eau.

O'Sullivan prépare ce corps par l'action de l'acide sulfurique très étendu et bouillant sur l'acide geddique ; sa formule est vérifiée par la cryoscopie.

L'arabinone est amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool ; elle dévie fortement vers la droite la lumière polarisée ; son pouvoir rotatoire spécifique est donné par la formule

$$[\alpha] = +198^{\circ}, 8$$

La fonction aldéhydique de l'arabinose semble avoir été respectée dans la condensation, car l'arabinone réduit la liqueur de Fehling. Sous l'influence des acides dilués, il fixe une molécule d'eau et régénère l'arabinose.

C'est le seul corps de ce type qui ait été étudié.

**Métarabane ( $C^5H^8O^4$ )<sup>n</sup>.**

Ce polysaccharide, plutôt entrevu qu'isolé, jouerait le rôle, dans les végétaux, de substance-mère de l'arabinose ; il serait à ce monosaccharide ce que la cellulose est au glucose.

On peut notamment le retirer des cossettes de betteraves, mais on l'isole difficilement de la cellulose, aux dépens de laquelle il s'est probablement formé.

Hydrolysée par les acides faibles, la métarabane se dédouble en arabinose ; sous l'influence des acides concentrés elle se décompose en donnant du furfurol.

Tout récemment, Wroblewski<sup>1</sup> a isolé, de toutes les diastases actuellement connues, un polysaccharide auquel il attribue la formule de l'arabane.

D'autre part, Salkowski<sup>2</sup> avait déjà reconnu l'existence d'hexosanes dans la levure de bière ; il nous semble que ce fait vient à l'appui de la théorie qui fait dériver les pentosanes des hexosanes : le ferment crée sans doute l'arabane diastasique en exerçant une action oxydante sur la cellulose qu'il renferme.

Il est probable qu'il existe toute une série d'arabanes analogues aux hexosanes, mais l'étude de ces corps à l'heure actuelle n'est encore qu'ébauchée.

**XYLANES.**

Ces polysaccharides répondent à la même formule que les arabanes ( $C^5H^8O^4$ )<sup>n</sup> : ils en diffèrent essentiellement en ce que l'hydrolyse les dédouble en un monosaccharide isomérique : le xylose.

Aucun type simple, analogue au sucre de canne ou à l'arabinose, n'a encore été isolé.

La gomme de bois ou, mieux, les gommes de bois sont les corps

<sup>1</sup> Wroblewski ; d'après *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tom. VIII, pag. 317, année 1898.

<sup>2</sup> Salkowski ; *D. ch. G.*, tom. XXVII, pag. 5325, 1894.

les mieux connus de ce groupe ; leurs molécules complexes les rapprocheraient des celluloses.

#### Gomme de bois.

Poumarède et Figuier isolèrent les premiers, d'un bois renfermant peu d'amidon, une matière gommeuse, soluble dans les lessives alcalines, mais qu'une addition d'acide chlorhydrique et d'alcool en sépare facilement.

Presque toutes les espèces de bois fournissent des gommes analogues ; pour les préparer on fait digérer avec une lessive de soude, de la sciure de bois qu'on a eu soin de débarrasser des matières étrangères par traitements successifs à l'acide chlorhydrique étendu, à l'ammoniaque et à l'eau. Cette liqueur, additionnée d'alcool, laisse déposer une gomme de bois impure, que l'on met à digérer avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, afin de lui enlever la soude à laquelle elle s'est combinée. On la lave alors soigneusement à l'alcool, et on la dessèche à basse température.

On obtient ainsi une substance blanche dont les données analytiques correspondent à peu près à la formule  $C^8H^8O^4$  ; elle renferme, en effet, des traces d'hexosanes dont il est impossible de la débarrasser.

Elle se dissout dans l'eau chaude en donnant une solution opaline que de petites quantités d'alcalis rendent parfaitement limpide.

Cette dissolution dévie fortement la lumière polarisée vers la gauche, son pouvoir rotatoire spécifique varie de  $-70^\circ$  à  $-85^\circ$ .

Elle ne bleuit pas par l'iode ; hydrolysée par les acides dilués, elle se dédouble en xylose ; traitée par les acides concentrés, elle donne une forte proportion de furfural.

Les chlorures des acides organiques ou leurs anhydrides la transforment en éthers correspondants ; avec l'acide nitrique on obtient des éthers doués d'une grande puissance explosive.

La gomme de bois est-elle une espèce bien définie, ou existe-t-il plusieurs variétés de xylanes ?

Winterstein<sup>1</sup>, qui a étudié la gomme retirée du bois de hêtre, admet qu'elle renferme deux modifications du xylane ; l'une que

<sup>1</sup> Winterstein ; *Zeits. f. Phys. Chim.*, tom. XVII, pag. 381.

l'acide sulfurique dilué bouillant, ou le mélange d'acide azotique et de chlorate de potassium (réactif de Schulze) détruirait facilement, l'autre qui résisterait à l'action de ces deux réactifs.

Ces variétés correspondraient aux hemicelluloses et aux celluloses de Schulze.

D'autre part, Jonhson<sup>1</sup> a pu isoler, de différentes espèces de bois, une série de gommes de composition variable.

C'est ainsi que la gomme retirée du bouleau répondrait à la formule  $C^4H^6O^3$ , celle que l'on extrait du corozo, à la formule  $C^6H^{10}O^5$ , enfin celle qui provient des tiges de maïs, à la formule  $C^5H^8O^4$ .

Seule la dernière serait un pentosane ; quant à la première, il faudrait sans doute la considérer comme dérivant d'une destruction plus profonde d'un hexosane, ce serait le type d'un nouveau groupe de corps à peine connus, les *tétrosanes*.

Nous voyons donc que la gomme de bois ne constitue pas un polysaccharide bien défini ; il est probable que, sous cette dénomination, on comprend une série de composés ne répondant peut-être même pas tous à la formule générale  $(C^5H^8O^4)^n$  et qui ne possédraient que cette propriété commune d'être solubles dans les lessives alcalines.

Nous avons développé, au sujet des pentosanes, l'hypothèse, généralement acceptée aujourd'hui, qui les fait dériver des hexosanes par perte d'un atome de carbone à l'état d'anhydride carbonique. Nous devons insister sur ce fait que *l'oxydation* peut porter seulement sur un nombre limité de molécules d'hexosane, ce qui donnera naissance à un *mélange* de polysaccharides en C<sub>5</sub> et en C<sub>6</sub>, ou bien encore n'attaquer, dans une *même molécule* d'hexosane, que certains groupements glucosiques tout en respectant les autres, ce qui transformerait ce corps en polysaccharide mixte dérivé, en quelque sorte, de la condensation de molécules de pentoses et d'hexoses avec élimination d'eau. Ce mélange ou cette combinaison, véritable terme de passage des pentosanes aux hexosanes, se rencontre fréquemment dans la nature ; il constitue les gommes, les matières pectiques, les mucilages ; nous en ferons le groupe des pentosohexosanes.

<sup>1</sup> Jonhson ; *Journ. of. am. ch. Soc.*, tom. XVIII, pag. 214.

## CHAPITRE III

### POLYSACCHARIDES DÉRIVÉS DES HEXOSES ET DES PENTOSES (PENTOSO-HEXOSANES)

---

#### GOMMES, MATIÈRES PECTIQUES, MUCILAGES.

**Généralités.** — Ces polysaccharides sont nettement caractérisés en ce qu'ils présentent simultanément les réactions des pentoses (formation de furfural) et des hexoses (formation d'acide mucique, saccharique, etc.), et en outre en ce qu'ils engendrent, quand on les hydrolyse par les acides dilués, un mélange de pentoses (en général arabinose) et d'hexoses (en général galactose).

Ces corps résulteraient de la gélification des parois cellulaires par un mécanisme physiologique encore mal connu ; Mangin<sup>1</sup> attribue leur formation, non à une désorganisation de la membrane cellulosique, mais à une modification de la *pectose*, substance-mère de la *pectine* étroitement combinée à la cellulose.

Cette manière de voir rapproche les gommes des substances pectiques.

Les ferment jouent, suivant toute probabilité, un rôle important dans leur formation. En effet, d'après Bourquelot<sup>2</sup>, toutes les gommes sont imprégnées de ferment solubles (oxydases), (la coloration

---

<sup>1</sup> Mangin ; *Journal de Botanique*, 1891-1892.

<sup>2</sup> Bourquelot ; *Journ. Ph. Chim.*, tom. V, pag. 164, 1897.

brun foncé de certaines sortes provenant des régions humides serait due à leur action oxydante sur des matières astringentes dont s'est chargée l'excrétion gommeuse ramollie par l'humidité; d'autre part, Fremy<sup>1</sup> a démontré que les matières pectiques prennent la consistance de gelée sous l'influence d'un ferment soluble, la pectase, qu'il a pu retirer du jus de carotte. Enfin, tout récemment, Bourquelot<sup>2</sup> a constaté l'existence, dans l'orge germée, d'un ferment hydrolysant la pectine.

La teneur de ces diverses substances en pentoses et hexoses est des plus variables; à côté de la gomme de l'acacia du Brésil, qui ne renferme à peu près que des pentosanes (Martina)<sup>3</sup>, on peut citer le mucilage de salep constitué presque exclusivement par des hexosanes.

La nature des pentoses et des hexoses qu'ils fournissent par hydratation diffère avec la substance; alors que la gomme de l'acacia du Brésil engendre de l'arabinose, c'est du xylose que fournit la gomme Chagual (Winterstein)<sup>4</sup>. Parmi les hexoses, on rencontre le plus souvent du galactose, parfois du dextrose ou encore du mannose.

Enfin beaucoup de ces polysaccharides présentent des propriétés acides faibles, et quelques auteurs se sont basés sur ce caractère pour faire entrer, dans leurs formules de constitution, des groupements acides, salifiés par des bases ou éthérifiés par des fonctions alcooliques voisines, mais que l'hydratation met en partie en liberté.

Les gommes, surtout les gommes solubles, se rapprochent beaucoup plus des pentosanes que les matières pectiques et les mucilages, qui, eux, se rapprochent davantage des composés cellulosiques, dont ils paraissent représenter les formes solubles ou termes de passage (Cross)<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Fremy; *Journ. Ph. Chim.*, tom. XVI, pag. 392, 1840.

<sup>2</sup> Bourquelot et Herissey; *C. R.*, tom. CXXVI, pag. 191, 1898.

<sup>3</sup> Martina; *Journ. Ph. Chim.*, tom. XXXII, pag. 25, 1894.

<sup>4</sup> Winterstein; *D. ch. G.*, tom. XXXI, pag. 1571, 1898.

<sup>5</sup> Cross; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 2609, 1895.

**GOMMES.**

Sous le nom générique de gomme on a réuni un grand nombre de substances amorphes, sécrétions ou exsudats concrets incolores, jaunes ou brunâtres, qui se dissolvent dans l'eau totalement, en donnant une solution visqueuse, ou partiellement, en se gonflant beaucoup et formant un mucilage.

Au point de vue chimique, on peut les diviser en deux groupes :

1<sup>o</sup> Gommes très solubles, constituées surtout par de l'*arabine*, type : gomme arabique ;

2<sup>o</sup> Gommes peu solubles, renfermant surtout de la *métarabine* (adragantine, bassorine, cérasine), types : gomme de cerisier, gomme adragante.

**Gomme arabique (Arabine).**

Des diverses régions de l'Afrique et d'autres pays chauds, nous parviennent, sous les désignations de gomme arabique, de gomme de Sénégal, etc., des exsudats concrets, recueillis surtout sur des arbres de la famille des Légumineuses (acacias). Ces gommes seraient constituées, d'après Fremy<sup>1</sup>, par les sels de calcium, de magnésium ou de potassium d'un acide faible, l'acide gummique ou arabique, désigné encore sous le nom d'*arabine*.

La gomme arabique se dissout à peu près complètement dans l'eau. Sa solution est visqueuse, incolore ou légèrement teintée de jaune suivant la qualité de la gomme ; par addition d'alcool et d'acide chlorhydrique on peut en précipiter l'*arabine*, substance mal définie, dépourvue de pouvoir réducteur et possédant un pouvoir rotatoire tantôt droit, tantôt gauche.

On obtient une *arabine* plus pure en faisant digérer les cossettes de betterave, épuisées et lavées à l'alcool, avec un lait de chaux ; la *métarabine*, substance plus condensée, insoluble, renfermée dans la paroi cellulaire, s'hydrate et se transforme en *arabine* soluble ; on

---

<sup>1</sup> Fremy ; *Encyc. chim.*, chimie des végétaux, pag. 34, 1883.

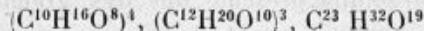
la précipite de sa dissolution par addition d'acide chlorhydrique et d'alcool. Le produit que l'on obtient ainsi dévie toujours le plan de la lumière polarisée vers la gauche.

L'arabine (ou acide arabique), purifiée et desséchée, répond à une formule intermédiaire à celle des pentosanes et des hexosanes; récemment précipitée et encore humide, elle est soluble dans l'eau, mais on ne peut la reprécipiter de sa dissolution aqueuse qu'après addition de petites quantités d'acides ou de sels. Si elle a été trop fortement desséchée, elle se transforme en une substance plus condensée, insoluble dans l'eau mais s'y gonflant beaucoup, tout à fait analogue à la métarabine, substance mère de l'arabine et, comme cette dernière, soluble dans les dissolutions faiblement alcalines.

L'arabine se comporte comme un acide faible, elle décompose les carbonates, ce qui lui a valu le nom d'acide arabique ou gummique, mais ce qui la rattache nettement au groupe des polysaccharides, c'est l'hydratation par les acides dilués, qui la dédouble en un mélange de galactose et d'arabinose dans des proportions variant beaucoup avec la sorte de gomme dont elle provient (Garros)<sup>1</sup>.

Pour expliquer la réaction nettement acide des gommes, O'Sullivan<sup>2</sup> admet qu'elles sont constituées par les sels d'un acide à formule complexe dont la molécule renfermerait, à côté de groupements de pentoses et d'hexoses, un groupement à fonction acide.

Il attribue à la gomme de Djedda la formule :



et la considère comme l'acide tétrarabino-trigalactane-geddique. L'hydratation décomposerait cette molécule en mettant d'abord en liberté de l'arabinose, puis du galactose et enfin, en dernier lieu, de l'acide geddique.

D'autre part, Garros a pu retirer de la gomme arabique un acide analogue à l'acide rufigallique du tanin, l'acide *rufigummique*; peut-être est-ce à la présence de corps semblables qu'il faut attribuer l'acidité des gommes.

<sup>1</sup> Garros; Thèse de la Faculté des Sciences (*Acides gummiques et prunose*), 1894, Paris.

<sup>2</sup> O'Sullivan; *Chem. Soc.*, tom. LIX, pag. 1029.

L'existence de pentoses et d'hexoses dans la gomme arabique est mise en évidence par la formation de furfurol en présence d'acide chlorhydrique, et d'acide mucique par l'acide azotique.

Comme tous les alcools polyatomiques, l'arabine donne des éthers nitriques par le mélange d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique, ces combinaisons sont douées de propriétés explosives. Des éthers acétylés et benzoylés prennent naissance quand on la traite par les chlorures ou les anhydrides de ces acides.

Enfin, par ses fonctions acides, l'arabine se combine aux oxydes métalliques et peut même décomposer certains sels en formant des combinaisons souvent insolubles ; c'est ainsi qu'une dissolution de gomme arabique additionnée de perchlorure de fer laisse déposer un précipité gélatineux, rougeâtre (Incompatibilité pharmaceutique).

#### Gomme de cerisier (Cérasine).

Certains arbres fruitiers de nos pays (cerisiers, pruniers, amandiers) laissent exsuder une gomme, dite gomme de pays, qui diffère de la gomme arabique par la forte proportion de produits insolubles qu'elle renferme.

Quand on traite par l'eau la gomme de cerisier, elle se dissout en petite quantité, mais la majeure partie se gonfle fortement sans se dissoudre et forme une sorte de mucilage.

La substance soluble présente une très grande analogie avec l'arabine, mais, d'après Garros<sup>1</sup>, ne lui serait pas identique.

Cet auteur lui donne le nom d'acide *cérabique* ; par l'acide sulfurique concentré il en a isolé un corps analogue à l'acide rufigum-mique, l'acide *ruficérabique*.

La substance insoluble constitue la *Cérasine*, elle est très voisine de la métarabine et du corps insoluble que renferme la gomme arabique, mais, d'après Garros, elle en diffère nettement.

Il est possible qu'il existe entre ces divers saccharides des différences de condensation analogues à celles qui existent entre les diverses dextrines.

<sup>1</sup> Garros ; *Journ. Ph. Ch.*, tom. XXVI, pag. 535, 1892.

La cérasine se dissout dans les alcalis comme la métarabine, les acides dilués l'hydrolysent et la transforment en un mélange d'arabinose et de galactose.

Certains enzymes l'hydrolysent aussi mais moins profondément, la cérasine insoluble se transformant en arabine soluble.

Distillées en présence d'acide chlorhydrique, les gommes de pays donnent du furfrol, et, oxydées par l'acide azotique, de l'acide mucique.

#### Gomme adragante (Bassorine).

La gomme adragante et la gomme de Bassora se dissolvent partiellement dans l'eau, grâce à la présence d'une petite quantité d'arabine (ou d'un corps très voisin), mais la majeure partie du produit se gonfle sans se dissoudre. A cette substance insoluble on a donné le nom de *Bassorine*, rappelant son origine; sa constitution doit se rapprocher de celle de la métarabine; elle est peut-être identique à la cérasine.

Les gommes adragantes renferment parfois une petite quantité d'amidon entraîné ou non transformé, qui leur donne la propriété de bleuir par l'iode.

Les alcalis dilués ne dissolvent la bassorine qu'imparfaitement, mais la fluidifient; les acides étendus l'hydratent plus profondément et la dédoublent en galactose et arabinose cristallisant facilement.

La formation de furfrol et d'acide mucique confirme la présence de ces deux sucres dans la gomme adragante. Lutz<sup>1</sup> en aurait retiré, en outre, un aldohexose en C<sup>6</sup> différent des hexoses connus.

La constitution des gommes paraît donc bien répondre à celles de véritables pentoso-hexosanes.

#### MATIÈRES PECTIQUES.

Le suc de certains fruits, ainsi que la pulpe de quelques racines charnues (carottes, betteraves), contiennent des substances analogues à celles que nous venons d'étudier, mais qui sont caractérisées

<sup>1</sup> Lutz; Thèse de l'École de Paris, 1895. *Contribution à l'étude des gommes.*

par la propriété de se prendre facilement en gelée ; ce sont les matières pectiques.

Les matières pectiques ne se dissolvent que partiellement dans l'eau, elles sont en effet constituées par un mélange de polysaccharides identiques ou analogues à l'arabine et à la métarabine, mais le caractère acide y est plus prononcé que dans ces derniers. Pour cette raison et parce que les analyses de ces substances, probablement impures, indiquaient un rapport de l'hydrogène à l'oxygène plus petit que celui qui caractérise les hydrates de carbone Fremy<sup>1</sup> les éloignait de ce groupe de corps ; il n'admettait pas d'ailleurs que l'hydrolyse pût les transformer en glucoses.

Cette opinion n'a pas été acceptée par tous les auteurs. Figuier et Poumarède<sup>2</sup> considèrent la pectine comme dérivant de la cellulose : Reichardt<sup>3</sup> classe les matières pectiques dans le groupe des hydrates de carbone, Cross<sup>4</sup> en fait les formes solubles ou termes de passage des composés cellulosaux.

Les résultats analytiques obtenus par ces savants montrent en effet que le rapport de l'hydrogène à l'oxygène est beaucoup plus voisin de 2 que Fremy ne le pensait ; ces différences analytiques doivent être attribuées à la difficulté d'isoler, dans un suffisant état de pureté, des produits aussi mal définis.

D'autre part, leur hydratation par les acides dilués fournit toujours une certaine quantité de pentoses et d'hexoses, enfin les travaux récents de Bourquelot et Herissey<sup>5</sup> ont montré que, comme tous les polysaccharides, ces hydrates de carbone peuvent s'hydrolyser sous l'influence de ferments solubles en donnant naissance à des sucres réducteurs.

La formation de furfurol par l'acide chlorhydrique et d'acide mucique par l'acide azotique contribue encore à faire ranger ces corps parmi les polysaccharides, à côté des gommes et des mucilages.

<sup>1</sup> Fremy ; *Encyc. chim.*, chimie des végétaux, pag. 242, 1883.

<sup>2</sup> Poumarède et Figuier ; cités dans « Hydrates de carbone » de Tollens, pag. 242.

<sup>3</sup> Reichardt ; *Jahresb.*, 1877, pag. 905.

<sup>4</sup> Cross ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 2609, 1895.

Bourquelot et Herissey ; *C. R.*, tom. CXXVI, pag. 191, 1898.

Fremy a donné le nom de *pectose* à la substance-mère des matières pectiques. Cette pectose, substance insoluble combinée à la cellulose dans la membrane cellulaire des végétaux, ne peut en être séparée que par hydratation la transformant en une substance soluble, la *pectine*.

L'hydratation peut s'effectuer à l'aide des acides dilués, des bases faibles ou sous l'influence d'un ferment soluble, la *pectase*, découvert par Fremy dans le jus de carotte et par Bourquelot dans la diastase de l'orge germée.

C'est à l'action de cet enzyme qu'il faut attribuer la prise en gelée de la pectine contenue dans les sucs (Fremy); l'action de la pectase ne pourrait s'exercer, d'après Bertrand et Mallèvre<sup>1</sup>, qu'en milieu neutre, de faibles quantités d'acide empêchant la prise en gelée, et en présence de sels alcalino-terreux; en effet, la gelée qui se forme dans les sucs de fruits serait constituée par un pectate de calcium.

De la pectose il faudrait sans doute rapprocher une substance, la *callose*, que l'on rencontre dans certains organes des végétaux, formant des mucilages à peu près liquides (Mangin).

La pectine, par une hydratation plus prolongée, se transformerait, d'après Fremy<sup>2</sup>, en une série de corps acides, les acides pectique, parapectique, métapectique, pectosique, etc., dont les formules, peu concordantes, ne sont plus acceptées aujourd'hui.

En réalité, les acides dilués décomposent d'abord le pectate de calcium en mettant en liberté de l'acide pectique, puis l'hydratent plus ou moins profondément en donnant des produits intermédiaires ne différant entre eux, comme l'avait fort bien vu Fremy, que par les éléments de l'eau.

Le caractère acide de ces corps peut être expliqué, à ce qu'il nous semble, par une hypothèse semblable à celle qui a permis à O'Sullivan<sup>3</sup> d'établir la constitution de la gomme de Djedda.

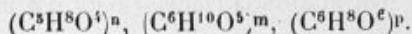
La molécule d'acide pectique serait formée par l'union de plu-

<sup>1</sup> Bertrand et Mallèvre; *Bull. Soc. chim.*, tom. XIII, pag. 77 et 252, 1895.

<sup>2</sup> Fremy; *Loc. cit.*

<sup>3</sup> O'Sullivan; *Loc. cit.*

sieurs groupements, les uns dérivant des hexosanes, d'autres des pentosanes, enfin les derniers, en plus petit nombre, présentant une fonction acide ; ce que l'on peut traduire par la formule :



Si on attribue à  $p$  une valeur très petite comparativement à  $n$  et à  $m$ , le rapport de l'hydrogène à l'oxygène sera toujours sensiblement de 2 à 1. Les fonctions acides étant en partie salifiées par une base, en partie éthérifiées par les fonctions alcooliques voisines, l'hydratation, tout en détachant des groupes pentoses et hexoses, mettra en liberté un certain nombre de ces fonctions, et l'acidité des corps en résultant ira en augmentant, ce qui est conforme à l'observation.

D'ailleurs, si on admet que les pentosanes dérivent des hexosanes par perte d'anhydride carbonique sous l'influence d'une oxydation (et c'est l'opinion généralement admise), on peut concevoir, comme terme intermédiaire, la création d'une fonction acide par fixation d'oxygène sur un groupement hexose, le transformant ainsi en un acide hexonique restant attaché à la molécule oxydée.

Cette hypothèse, qui fait dériver les matières pectiques des hexosanes par simple oxydation, nous paraît répondre à leurs réactions générales puisqu'elle rend compte de leur transformation, sous l'influence des acides dilués, en pentoses, hexoses et acide glucosique, et sous l'influence des acides concentrés, en furfural et acide mucique.

#### MUCILAGES.

Les mucilages se forment par gélification des parois cellulaires et de leur contenu, ou, d'après Mangin, par une modification de la pectose, substance étroitement unie à la cellulose.

Comme les gommes et les matières pectiques, ils se gonflent au contact de l'eau en s'y dissolvant partiellement ; on obtient ainsi une liqueur visqueuse, moins fluide, toutes proportions gardées, que celle qui provient de la dissolution des gommes arabiques, mais coulant plus facilement que le mucilage de gomme adragante et ne se prenant pas en gelée comme la solution de pectine.

Leur réaction n'est pas acide, ils ne réduisent pas la liqueur de Fehling, leur constitution est celle des hydrates de carbone.

Quelques-uns de ces polysaccharides se rapprochent beaucoup plus des hexosanes que des pentosanes ; l'hydrolyse par les acides dilués les dédouble encore, dans la plupart des cas, en pentoses et hexoses, mais leur teneur en pentoses est souvent faible et parfois nulle (mucilage de Salep) ; l'hexose qui en résulte n'est pas aussi souvent du galactose, mais bien parfois du dextrose ou encore du mannose (mucilage de Salep).

En conséquence, la réaction du furfurol ne donnera pas d'aussi bons rendements, parfois il ne s'en formera que des traces ; par l'acide azotique on obtiendra, dans certains cas, de l'acide mucique (galactose), dans d'autres de l'acide saccharique (dextrose).

Les mucilages prennent en général une coloration bleue par l'iode soit par contact direct, soit après traitement par l'acide sulfurique concentré ou le chlorure de zinc, ce qui montre qu'ils renferment encore de l'amidon ou de la cellulose non transformés, qu'on peut d'ailleurs en isoler.

Leur constitution se rapproche beaucoup de celle des amidons et des celluloses ( $C^6H^{10}O^5$ )<sup>n</sup> ; quelques-unes de ces substances devraient même être étudiées à côté des amidons solubles (mucilage de salep) ; nous conserverons toutefois ce groupe des mucilages pour ne pas éloigner les uns des autres des corps qui présentent d'étroites analogies tant au point de vue physique que chimique ; nous ferons remarquer que ce groupe constitue un véritable trait d'union entre les pentosanes et les hexosanes ; on peut en effet placer à une de ses extrémités les mucilages riches en pentoses (mucilage de lin, mucilage de coing) et à l'autre extrémité des mucilages qui n'en renferment que des traces (mucilage de salep).

La présence de pentosanes dans ces corps est surtout décelée par la formation de furfurol, or nous devons rappeler que les oxy-celluloses, à côté desquels Cross<sup>1</sup> propose de placer les mucilages, fournissent aussi, en présence d'acide chlorhydrique, de notables quantités de furfurol. Toutefois Mangin<sup>2</sup> a pu isoler du mucilage

<sup>1</sup> Cross ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 2609, 1895.

<sup>2</sup> Mangin ; *Journ. botan.*, pag. 400, 440, 1891 ; pag. 211, 1892.

de graines de lin hydrolysé de l'arabinose, ce qui nous autorise à placer les mucilages dans le voisinage des matières pectiques.

Il faut ajouter que les réactions microchimiques du mucilage de lin, qui sont celles des matières pectiques, confirment encore cette manière de voir (Mangin).

Des recherches de Pohl<sup>1</sup>, il résulte que les mucilages peuvent être précipités de leur dissolution par addition de certains sels ; l'action de ces sels n'étant pas la même sur tous les mucilages, on peut baser sur cette observation une sorte de méthode analytique de séparation de ces substances.

Nous n'étudierons que quelques types des nombreux mucilages renfermés dans les parties les plus diverses des plantes ; en tête nous placerons le mucilage de graines de lin, qui, par la forte proportion d'arabinose qu'il renferme, se rapproche nettement des matières pectiques.

#### Mucilage de graines de lin.

La mince couche de cellules qui constitue la paroi externe de la graine de lin se gonfle extraordinairement au contact de l'eau. Par expression à travers un linge fin, on en sépare un mucilage épais, que l'on purifie en le précipitant par addition d'alcool légèrement chlorhydrique.

Desséché, ce mucilage répond à peu près à la formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ; pourtant, hydrolysé par l'acide sulfurique dilué, il se transforme en un sirop, dont Mangin a pu isoler, à l'aide de leur combinaison avec la phénylhydrazine, du dextrose, une assez grande quantité d'arabinose et un troisième sucre de nature indéterminée.

Le mucilage de graines de lin possède donc bien la constitution d'un polysaccharide mixte dérivé des hexoses et des pentoses.

Il en est de même du mucilage de graines de coing, qui, distillé en présence d'acide sulfurique concentré, donne une certaine quantité de furfural ; c'est là une preuve, d'après Gans et Tollens<sup>2</sup>, qu'il renferme de notables proportions d'arabinose ; toutefois, oxydé par

<sup>1</sup> Pohl ; *Zeit. Phys. chem.*, tom. XVI, pag. 422, d'après Tollens.

<sup>2</sup> Gans et Tollens ; cités par Tollens. « Hydrates de carbone », pag. 557.

l'acide nitrique, il ne donnerait pas d'acide mucique (absence de galactose).

D'autres mucilages, au contraire, ne donnent pas la réaction du furfurole ; oxydés par le même agent, ils se transforment partiellement en acide mucique, ils renferment donc probablement du galactose, mais à peu près pas d'arabinose ; on a d'ailleurs pu en retirer du galactose cristallisé (Hädicke, Bauer, Tollens<sup>1</sup>) ; tels sont les mucilages de carraghéen et de guimauve.

#### Mucilage de salep.

Ce polysaccharide est le type des mucilages ne renfermant que des traces d'arabinose, et à ce titre il devrait être placé parmi les hexosanes. En effet, distillé avec de l'acide chlorhydrique à 12 %, il ne donne que de petites quantités de furfurole ; or, on sait que, dans les mêmes conditions, les hexosanes en fournissent également.

De plus, à côté des pentosanes, on trouve généralement des galactanes (polysaccharides dérivés du galactose) dont la présence se traduit par la formation d'acide mucique, quand on les oxyde par l'acide azotique ; or dans ces conditions le mucilage de salep donne de l'acide saccharique. Enfin les réactions microchimiques rapprochent ce mucilage de la cellulose et non des matières pectiques (Mangin). Ces diverses raisons doivent faire considérer le mucilage de salep comme un amyloïde (dérivé de l'amidon), plutôt que comme un polysaccharide mixte voisin des substances pectiques. Aussi sa place à l'extrême limite de ce groupe nous paraît-elle pleinement justifiée.

Nous arrivons ainsi, par degrés successifs, à l'étude des hexosanes, qui constituent le groupe le plus important des polysaccharides. Nous y consacrerons un quatrième chapitre.

---

<sup>1</sup> Hädicke, Gans et Tollens; cités par Tollens « Hydrates de carbone » pag. 210.

## CHAPITRE IV

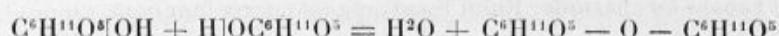
### POLYSACCHARIDES DÉRIVÉS DES HEXOSES

---

#### HEXOSANES

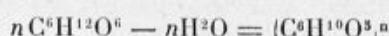
Les polysaccharides qui entrent dans ce groupe peuvent être considérés comme provenant de la condensation de plusieurs molécules d'hexoses avec élimination d'eau.

Cette condensation peut répondre à deux types différents ; le type le plus simple résulte de l'union de  $n$  molécules d'hexoses avec élimination de  $(n-1)$  molécules d'eau.



A ce type correspondent des polysaccharides peu complexes dans lesquels  $n$  possède une faible valeur (2-3). On peut les comparer à une chaîne formée de  $n$  chainons réunis par  $(n-1)$  liens. Le saccharose  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  est un exemple de tels corps.

Le deuxième type répond à une condensation plus grande :  $n$  molécules d'hexoses s'unissent avec élimination de  $n$  molécules d'eau.



On peut représenter ces polysaccharides comme provenant de la transformation de la chaîne précédente en un bracelet ; aux  $(n-1)$  liens réunissant les  $n$  chainons il faudra ajouter un lien de plus pour rlier les deux chainons extrêmes.

A ce type complexe correspondent les polysaccharides à poids

moléculaires élevés, dans lesquels  $n$  prend une valeur généralement très grande. Ainsi l'amidon aurait pour formule  $(C_6H_{10}O_5)_n^{200}$  (ou une formule analogue).

Nous sommes donc amenés à étudier tout d'abord les polysaccharides du type le plus simple ; nous les subdiviserons, d'après la valeur de  $n$ , en dissaccharides, triaccharides, etc.

#### DISACCHARIDES (Saccharobioses).

Les hydrates de carbone qui appartiennent à ce groupe présentent les propriétés générales des polysaccharides ; nous n'y reviendrons pas. Nous rappellerons seulement que leur caractéristique est de se dédoubler en deux molécules d'hexoses sous l'influence des hydratants (acides, bases, enzymes). Cette hydratation porte encore le nom d'*interversion* ou *inversion*, car elle est parfois suivie, mais non d'une façon générale, d'un changement dans le sens de la déviation de la lumière polarisée.

En tête des disaccharides, comme le plus important, nous devons placer le sucre de canne ; c'est par lui que nous commencerons l'étude des corps de ce groupe.

#### Saccharose.

**1<sup>o</sup> Sucre de canne.** — Le sucre de canne paraît avoir été connu de toute antiquité, mais dans les premiers temps son usage était exclusivement réservé à la médecine.

Après la découverte de l'Amérique, les plantations de cannes à sucre en fournirent en assez grande quantité pour que son emploi puisse passer dans les usages domestiques.

Plus tard, le chimiste allemand Marggraf (1745) retira de quelques plantes indigènes un sucre absolument semblable au sucre de canne ; il montra que, notamment dans la betterave, ce sucre existe *tout fait, sous forme cristalline*, et conclut de ses expériences que le sucre peut être préparé dans nos contrées tout comme dans celles qui produisent la canne à sucre <sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Marggraf ; cité par Hoeler ; *Histoire de la chimie*, tom. II, pag. 411.

Ce n'est pourtant que soixante ans après cette découverte qu'Achard, poussé par les nécessités du blocus continental, devait réaliser la mise en pratique de cet important problème industriel.

Le saccharose est très répandu dans la nature ; d'après Brown et Morris<sup>1</sup>, il constituerait même le premier produit d'assimilation de l'anhydride carbonique et des éléments de l'eau par la plante.

On peut le rencontrer dans les divers organes des végétaux, directement produit par la fonction chlorophyllienne ou emmagasiné comme aliment de réserve (racine de la betterave). Il n'existe pas toutefois dans les milieux à sucs très acides, car il y subit une hydratation qui le transforme en ses constituants : dextrose et lévulose.

C'est qu'en effet ce disaccharide n'est pas constitué par l'union de deux molécules d'un même monosaccharide, mais provient de la combinaison d'une aldohexose : le dextrose, et d'une cétohexose : le lévulose ; ce sont ces deux sucres que l'on met en liberté lorsqu'on hydrolyse le saccharose par un acide dilué.

Si, se plaçant à un point de vue théorique, on considère le saccharose comme dérivant de l'union de ces deux molécules d'hexoses avec élimination d'une molécule d'eau, comment fera-t-on cadrer les faits avec la théorie ?

Admettra-t-on que deux fonctions alcooliques, appartenant à ces deux molécules différentes, se sont éthérifiées, créant ainsi un éther-oxyde à fonction mixte (aldéhyde-alcool) ?

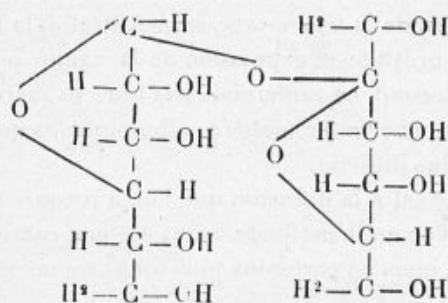
Ou bien considérera-t-on cette combinaison comme provenant de la formation d'une sorte d'acétal ?

C'est cette dernière hypothèse que l'on considère généralement comme se rapprochant le plus de la vérité ; mais, tenant compte que le sucre ne possède plus aucune des propriétés réductrices que présentent le lévulose et le dextrose, ou a voulu représenter sa constitution par une formule développée, dans laquelle les deux fonctions aldéhyde et acétone contribueraient, en s'annihilant, à la formation d'un acétal.

---

<sup>1</sup> Brown et Morris; cités par Tollens. « Hydrates de carbone », pag. 474.

C'est à de telles considérations que répond la formule attribuée par Fischer<sup>1</sup> au saccharose :



Nous avons déjà dit quelle confiance limitée il fallait accorder à de telles formules (voir généralités).

Le sucre peut être extrait d'un grand nombre de végétaux appartenant à des familles très diverses. En Asie, en Océanie, on en retire de la tige de certaines espèces de Palmiers ; dans les régions tropicales on s'adresse aux graminées (canne à sucre) ; en Amérique on en extrait encore des Erables (Acéracées) ; en Europe, c'est la betterave (Chénopodées) qui le fournit en totalité.

Quelle qu'en soit l'origine, la plante doit toujours être traitée avant la floraison ou la fructification ; plus tard le saccharose est en grande partie interverti pour les besoins de la végétation.

Depuis 1801, époque où Achard parvint à extraire le sucre de la betterave, l'industrie sucrière a pris un tel développement qu'il est impossible, sans dépasser les limites que nous nous sommes assignées, d'en étudier tous les perfectionnements successifs, nous nous contenterons d'exposer sommairement les méthodes aujourd'hui employées pour extraire, dans les meilleures conditions de rendement, le sucre soit de la canne, soit de la betterave.

Dans l'extraction du sucre de canne, on peut distinguer trois grandes séries d'opérations, que nous retrouverons d'ailleurs dans l'industrie du sucre de betterave :

<sup>1</sup> Fischer ; *D. ch. G.*, tom. XXVI, pag. 2045, 1893

- 1<sup>o</sup> Préparation de la liqueur sucrée ;
- 2<sup>o</sup> Epuration de cette liqueur ;
- 3<sup>o</sup> Concentration à cristallisation.

1<sup>o</sup> *Préparation de la liqueur sucrée.* — Autrefois la liqueur sucrée s'obtenait par broyage et expression de la canne à sucre. Le jus ainsi préparé (*vesou*) ne renfermait pas tout le sucre de la canne, et était en outre chargé de matières albuminoïdes qui en rendaient le traitement plus difficile.

Aujourd'hui c'est à la diffusion que l'on a recours pour préparer la liqueur sucrée ; cette méthode ayant été empruntée à l'industrie de la betterave, nous en parlerons plus longuement en traitant de ce dernier sucre.

2<sup>o</sup> *Epuration.* — L'épuration des jus sucrés, obtenus par l'une ou l'autre méthode, s'effectue en précipitant à une température de 85°-90° les acides organiques qu'ils renferment toujours en petite quantité, par un lait de chaux ajouté jusqu'à réaction légèrement alcaline.

En même temps que se forme ce précipité, la chaleur coagule les albuminoïdes, il se produit ainsi une véritable défécation, les impuretés étant entraînées par le coagulum.

La saturation des acides empêche en outre que ceux-ci ne réagissent sur le saccharose et ne le transforment partiellement en sucre incristallisable, qui enrichirait les mélasses.

Le sirop clarifié est, après décantation, passé au filtre-presse, où il abandonne les impuretés qu'il tenait en suspension.

Cette épuration peut être rendue plus parfaite par une filtration finale sur une longue colonne de noir animal.

3<sup>o</sup> *Concentration à cristallisation.* — C'est dans de larges bassines, largement ouvertes à l'air, et chauffées à feu nu, que l'on concentrat, dans les premiers temps, les sirops épurés ; le sucre était en partie décomposé.

A la chauffe à feu nu on a substitué la chauffe à la vapeur, et, de ce fait, le rendement en sucre cristallisable a été augmenté. Actuellement, comme dans l'industrie de la betterave, l'évaporation s'effectue à basse température dans le vide, le rendement est maximum.

Le sirop, convenablement concentré, laisse déposer de petits cristaux sur les parois de la bassine, il prend alors le nom de *cuite* ; recueillie dans des cristallisoirs (rafraîchissoirs), il abandonne, par lent refroidissement, une masse cristalline toute imprégnée d'un sirop incristallisable dont on le débarrasse par centrifugation dans des turbines spéciales.

On enlève les dernières traces de sirop encore adhérentes aux cristaux par addition d'une solution de sucre pur et nouvelle centrifugation.

Cette solution, chassée violemment à travers les interstices de la masse, entraîne les impuretés.

Le sucre pur ainsi obtenu est le sucre de *premier jet*.

Des eaux-mères on peut retirer, après une nouvelle évaporation, un sucre de *deuxième jet*.

Par une opération semblable on obtient un sucre de *troisième jet*, et il reste, en dernier lieu, un sirop incristallisable, noirâtre, renfermant, en même temps qu'un peu de saccharose, les produits de l'inversion du sucre (dextrose, lévulose), des sels et des matières extractives : c'est la *mélasse*, possédant encore des propriétés sucrantes et pouvant être employée comme telle, mais qui sert généralement à la préparation d'un alcool de fermentation, le tafia.

**2<sup>e</sup> Sucre de betterave.** — Les nécessités de la lutte commerciale, les exigences de la concurrence, ont porté l'industrie du sucre de betterave à un très haut degré de perfectionnement.

Aussi nous étendrons-nous davantage, sans entrer toutefois dans des détails trop techniques, sur les diverses phases de sa préparation.

«La véritable fabrique de sucre, c'est le champ où pousse la betterave<sup>1</sup>». Cette phrase renferme le principe de tous les soins à donner à la culture de cette racine : terrain approprié, fumure intensive, choix de la semence, sélection des betteraves, etc.

Mais si le sucre se fabrique dans la betterave, c'est à l'usine qu'on l'en extrait, d'où nécessité d'apporter tous les soins possibles, tous

---

<sup>1</sup> Horsin-Déon ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XIII, pag. 86 (1895).

les perfectionnements nécessaires à l'obtention totale du sucre renfermé dans la racine.

Dans une revue rapide des diverses phases de la préparation du sucre de betterave, nous n'indiquerons que les principes de ces divers perfectionnements.

1<sup>o</sup> *Préparation de la liqueur sucrée.* — A ses débuts, l'industrie de la betterave préparait la liqueur sucrée par expression à la presse de la pulpe, obtenue par le râpage ou le broyage des racines entre des cylindres armés de dents. On obtenait ainsi un jus très riche en sucre mais renfermant en outre de fortes proportions de matières albuminoïdes qui entraînaient la marche des opérations et diminuaient le rendement ; le tourteau de betterave renfermait encore une quantité appréciable de saccharose perdue pour l'industrie.

Aujourd'hui l'extraction du sucre de betterave est basée sur la théorie de la diffusion. On sait, en effet, que les substances cristalloïdes passent facilement à travers les pores d'une membrane, alors que les substances colloïdes ne se diffusent pour ainsi dire pas. Aussi au lieu de déchirer les tissus de la betterave par le broyage et l'expression, est-il préférable de les diviser en fines lamelles, les *cossettes*, en les faisant arriver, par un mécanisme spécial, au contact de couteaux tournants, à lames bien aiguisees.

Ces cossettes, par suite de leur petit volume, sont complètement pénétrées par l'eau et laissent diffuser, à travers les parois cellulaires intactes, le saccharose et les sels, substances cristallisables, tandis que cette même paroi cellulaire oppose une barrière quasi-infranchissable aux substances albuminoïdes et pectiques.

La difficulté d'obtenir par ce procédé des liqueurs sucrées d'une concentration aussi grande que celle du jus préparé par expression, afin de ne pas augmenter les dépenses en combustible (perte d'argent) et la durée des manipulations (perte de temps), a été vaincue par l'emploi de la batterie de diffusion.

Dans cette batterie s'effectue l'épuisement des cossettes par l'eau ; celle-ci est constituée par une série (14-16) de vastes cylindres (pouvant s'ouvrir par chaque extrémité pour l'introduction ou l'évacuation des cossettes), véritables vases communicants, dont les tuyaux de communication peuvent être chauffés à la vapeur.

La batterie étant chargée de cossettes, le premier diffuseur reçoit par sa partie inférieure de l'eau froide, qui, s'élevant lentement à travers la masse, dissout une certaine quantité de sucre, se saturant ainsi partiellement, ce qui diminue son pouvoir dissolvant. Cette liqueur passe alors dans le deuxième diffuseur à travers les tuyaux de communication chauffés, sa température s'élève et son pouvoir dissolvant augmente, elle peut donc se charger d'une nouvelle quantité de sucre; en passant dans le troisième diffuseur, la température s'élève encore, ainsi que le pouvoir dissolvant, et, quand elle sort de la batterie, elle présente, à peu de chose près, la même teneur en sucre que le jus de betterave obtenu par expression.

Une nouvelle quantité d'eau arrivant dans le premier diffuseur achève d'épuiser les cossettes qu'il renferme, et passe ensuite, pour s'y charger encore, dans les diffuseurs voisins, de sorte que par épuisements successifs on obtient tout le sucre de la betterave.

Le premier diffuseur reçoit alors un nouveau chargement de cossettes et devient le dernier de la batterie, c'est-à-dire n'est épuisé que par des liqueurs déjà chargées de sucre, jusqu'à ce que, redevenant le premier de la série, il soit totalement épuisé par de l'eau pure.

Les cossettes, traitées par ce procédé, renferment encore de 0,2 à 0,5 pour cent de sucre, elles peuvent être utilisées pour la nourriture des bestiaux.

2<sup>e</sup> *Epuration de la liqueur sucrée.* — La liqueur sucrée, qui possède à peu près la même densité que le jus de betterave, mais qui est bien moins impure, doit être épurée.

Ici encore, nouvelle méthode marquant un nouveau progrès. La défécation dont nous avons précédemment parlé, est remplacée par la *double carbonatation*, procédé dû à MM. Perrier et Possoz.

Le jus de diffusion est additionné de chaux en léger excès (2-3 %) et chauffé, les acides libres sont saturés, et un peu de chaux se dissout dans la liqueur à l'état de sucrate soluble. Si on fait alors passer un courant de gaz carbonique, il se forme, en tous les points de la masse, du carbonate de calcium insoluble qui se précipite en entraînant les matières étrangères. Cette opération, répétée à deux reprises différentes, donne un sirop que l'on débarrasse, après chaque

carbonatation, des corps en suspension, en le passant, sans décantation préalable, au filtre-presse. En effet, on reconnaît aujourd'hui que, pour obtenir le maximum de rendement en saccharose, il faut opérer rapidement et sur des liqueurs chaudes.

L'épuration finale du jus par passage sur le noir animal a été remplacée, dans certaines usines, par sa filtration à travers un tissu spécial (filtres Taylor), qui retient encore, quelque beau et limpide que soit le sirop, des dépôts gluants. Ces dépôts entraveraient plus tard la marche des opérations.

A la double carbonatation on ajoute parfois un traitement au gaz sulfureux, on obtient ainsi une épuration plus complète des jus ; il se forme en effet, par saturation de certaines bases, un précipité qui entraîne quelques matières organiques, les jus se colorent moins facilement.

On a préconisé l'emploi de nombreuses substances pour remplacer le noir animal ; Maumené<sup>1</sup> propose le permanganate de potassium comme agent d'épuration peu coûteux et dont l'emploi ne nécessite pas d'appareil nouveau.

Enfin dans ces dernières années on a tenté, sans résultats encore bien précis, l'application de l'électricité à l'épuration des jus sucrés.

3<sup>e</sup> *Concentration des liqueurs à cristallisation.* — Pour obtenir de bons rendements, cette opération doit être menée rapidement, mais sans trop éléver la température, afin de ne pas décomposer une partie du sucre.

On arrive à ces résultats en évaporant dans le vide et en chauffant à la vapeur d'eau, conditions qui sont réalisées dans l'appareil à multiple effet de M. Rilleux.

Nous ne donnerons pas une description détaillée de ces appareils à triple, quadruple, quintuple effet, nous nous bornerons à en indiquer le principe.

De la vapeur d'eau, provenant de la machine qui fournit la force motrice à l'usine, est dirigée dans la partie inférieure d'un premier corps de l'appareil à multiple effet, où, par sa condensation, elle

---

<sup>1</sup> Maumené ; *Ac. Sc.*, tom. CXIX, pag. 1010.

porte à l'ébullition le jus à évaporer contenu dans sa partie supérieure ; cette ébullition est d'ailleurs facilitée par une diminution de la pression ; elle peut ainsi avoir lieu vers 70-80°.

Les vapeurs émises par le sirop ne sont pas perdues, elles sont amenées par un dispositif spécial dans la partie inférieure d'un deuxième corps, où, en se condensant, elles élèvent encore la température d'une autre partie du jus, mais cette température est évidemment, par suite des pertes de calorique dans les diverses parties de l'appareil, inférieure à celle du premier corps, aussi faut-il diminuer davantage la pression pour que l'ébullition puisse avoir lieu.

On peut ainsi, par des abaissements de pression de plus en plus considérables dans les divers corps du multiple effet, utiliser presque toute la chaleur provenant de la condensation de la vapeur d'eau dans le premier corps, d'où rapidité dans le travail et économie considérable sur le combustible.

Des dispositifs perfectionnés permettent de suivre la cuite des sirops, de les faire passer d'un corps dans un autre, enfin de les recueillir lorsqu'ils sont convenablement concentrés, c'est-à-dire lorsqu'ils ont une densité voisine de 30° Baumé.

À ce moment, il est nécessaire de leur faire subir une nouvelle filtration au filtre presse, il ne reste plus alors qu'à les concentrer à cristallisation en les évaporant dans le vide, toujours grâce à la chaleur empruntée au premier corps du multiple effet, où se condense la vapeur d'eau fournie par la machine.

Par la concentration le sirop laisse déposer de petits cristaux sur la paroi de l'appareil, on alimente la cuite avec de nouvelles quantités de sirops concentrés au multiple effet, et, lorsque la densité en est convenable, le maître ouvrier la fait couler dans des bacs, où, par lent refroidissement, elle se prend en masse ; il n'y a plus qu'à la passer à la turbine.

L'agitation facilitant la cristallisation des solutions visqueuses, il est préférable de recevoir la cuite dans des malaxeuses, récipients dans lesquels se meuvent des cylindres broyeurs et des palettes ; il se forme ainsi un magma cristallin que l'on débarrasse du sirop interposé par centrifugation.

Les dernières traces de sirop incristallisable adhérentes à la masse

cristalline en sont chassées par addition d'une petite quantité d'une solution de sucre pur et nouvelle centrifugation ; cette solution, passant à travers les interstices de la masse, entraînera les impuretés.

On obtient ainsi le sucre de *premier jet*, qui est encore légèrement teinté de jaune ; il doit subir une dernière purification dans les raffineries, avant de prendre sa forme commerciale définitive.

Les sirops qui se sont écoulés à travers la toile métallique formant les parois de la turbine, concentrés plus fortement, donnent une nouvelle quantité de sucre, le sucre de *deuxième jet*. Des eaux-mères on peut relire un sucre de *troisième jet*, et enfin, il reste un liquide épais, incristallisable, plus ou moins noirâtre, renfermant encore une petite quantité de saccharose, mais constitué surtout par du dextrose, du lévulose, des pentoses, des sels : c'est la *mélasse*.

*Raffinage du sucre.* — Les sucre de divers jets sont légèrement colorés et odorants, ils doivent être *raffinés* avant d'être livrés à la consommation.

À cet effet, on les dissout à chaud dans le tiers environ de leur poids d'eau, et on clarifie la solution par addition de noir animal et de sang de bœuf. La coagulation de l'albumine entraîne les impuretés, on les sépare soit en faisant passer le sirop sur une colonne de noir animal, soit en lui faisant traverser un tissu pelucheux formant double sac ; le sac interne, étant plus large que le sac externe, ne peut se déplier complètement et augmente ainsi la surface filtrante.

Le sirop concentré jusqu'à cristallisation donne, par agitation et lent refroidissement, un magma cristallin qu'on introduit dans des formes métalliques coniques, où il se solidifie.

Le pain de sucre doit être débarrassé de la partie restée liquide qui l'imprègne, soit par simple égouttage, soit par centrifugation, soit par succion. Dans ce dernier procédé, les formes sont mises en communication par leur pointe avec une machine à faire le vide ; on verse dans chaque forme une petite quantité de sirop de sucre pur et on aspire. Le sirop descend à travers les interstices de la masse en entraînant les impuretés. Enfin on fait sécher les pains dans des pièces chaudes, et on les livre à la consommation.

Parfois, pour donner une couleur plus agréable aux pains de sucre

ou pour dissimuler une légère teinte jaune, on additionne la cuite d'une petite quantité d'outremer.

*Sucre candi.* — Le sucre en pain est constitué par une agglomération de petits cristaux formant une masse poreuse à aspect de marbre; mais on le trouve encore en gros cristaux légèrement teintés de jaune, c'est le sucre candi, obtenu par la lente cristallisation de sirops moins fortement concentrés.

Ce sirop est versé dans des récipients de faibles dimensions, dans lesquels sont tendus des fils de coton, et abandonné dans des pièces chaudes, dont la température s'abaisse lentement. Le sucre se dépose à la longue le long des fils et sur les parois en formant des amas de gros cristaux désignés sous le nom de sucre candi.

*Mélasses.* — Les mélasses renferment encore une quantité appréciable de saccharose que les industriels ont tout intérêt à en retirer. Dubrunfaut, le premier, a remarqué que c'était en partie à la présence des sels qu'il fallait attribuer l'incomplète cristallisation du saccharose contenu dans les mélasses, aussi a-t-il proposé de les traiter par *osmose* dans une membrane en parchemin. Les sels en excès passent plus rapidement à travers les pores du dialyseur que le saccharose, et les mélasses ainsi traitées peuvent, après concentration, donner une nouvelle quantité de sucre cristallisé.

Par ce procédé il y a encore perte d'une assez grande quantité de saccharose, aussi préfère-t-on employer actuellement les méthodes qui reposent sur la faible solubilité des sucrates alcalino-terreux.

La baryte se combine au saccharose en donnant un sucraté peu soluble dont on peut retirer le sucre, mais la toxicité des combinaisons barytiques doit en faire rejeter l'emploi.

La strontiane ne présente pas le même inconvénient, aussi son usage a-t-il prévalu. A la mélasse, diluée et chaude, on ajoute une quantité de strontiane suffisante pour former un sucraté distrontianique insoluble. Ce précipité est décomposé par l'eau froide en sucraté monostrontianique soluble et hydrate de strontiane fort peu soluble, qui se sépare en cristaux. Par un courant de gaz carbonique on précipite la strontiane, et la solution, convenablement évaporée, laisse déposer du sucre cristallisé.

C'est par la chaux que Steffen<sup>1</sup> sépare le saccharose des mélasses, sa méthode porte le nom de *séparation*.

A la mélasse on incorpore à froid de la chaux finement pulvérisée, il se forme un sucrate tribasique de calcium insoluble qu'on sépare au filtre-presse et dont on peut, par le gaz carbonique, régénérer le saccharose ; mais il est préférable de se servir de ce sucrate pour neutraliser les jus de diffusion ; les acides s'emparent de la chaux, et le sucre, mis en liberté, enrichit le jus.

Les mélasses ainsi traitées peuvent être soumises à la fermentation, et les dernières traces de sucre sont transformées en alcool.

**Propriétés physiques du saccharose.** — *Cristallisation.* — Une solution de sucre, par lent refroidissement, dépose de beaux cristaux de saccharose : (sucre candi). Ces cristaux appartiennent au système clinorhombique et présentent généralement des facettes de modification sur les angles  $a$  et  $e$  et sur les arêtes  $h$ , respectant en partie les faces  $m$  et  $p$ . (Faces habituelles  $m, p, h^1, a^1, e^1, d^1 l_2$ ).

Ils présentent parfois des formes hémiédriques, les modifications ne portant alors que sur la moitié des angles  $e$  et des arêtes  $d$ .

En présence de certains sels ou d'un trisaccharide, le raffinose, les solutions de sucre laissent déposer des cristaux aciculaires : sucre pointu.

Les cristaux de saccharose sont anhydres, durs, craquent sous la dent ; leur saveur est douce, agréable ; broyés dans l'obscurité, ils sont phosphorescents.

**Solubilité.** — Leur solubilité dans l'eau est grande et croît avec la température ; la solution aqueuse prend le nom de sirop, elle est plus dense que l'eau. Des tables de solubilités, dressées par nombre d'auteurs, notamment par Chancel et Vivien en France, permettent de déterminer la teneur en sucre d'un sirop, en tenant compte de sa densité et de sa température.

Un simple densimètre et un thermomètre ordinaire suffisent pour

---

<sup>1</sup> Steffen ; cité par Horsin-Déon ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XIII, pag. 87, 1895.

cette opération ; toutefois on a construit, à cet effet, des appareils portant un thermomètre dans leur tige (saccharimètre de Brix, etc.).

De la densité on peut encore déduire la teneur en sucre, sans table spéciale, en faisant usage de la formule de Périer ; on multiplie la densité déterminée à 15° par le terme 0,00388. Les résultats sont approchés pour les faibles densités.

La solubilité du sucre est diminuée par l'addition de certains sels, aussi a-t-on proposé l'emploi de ces derniers pour rendre cristallisable le sucre que renferment les mélasses ; mais d'une façon générale les sels augmentent cette solubilité, et c'est pour cette raison que Dubrunfaut avait proposé de dialyser les mélasses pour les en séparer ; celles-ci laissent alors cristalliser en partie le saccharose.

Certaines matières organiques, les glucoses, les matières pectiques, etc., peuvent empêcher la cristallisation du saccharose, et nous avons vu avec quel soin on s'est efforcé de les éliminer pendant la fabrication du sucre.

L'eau n'est pas le seul solvant du saccharose, les alcools méthylique, éthylique, l'acétone, la glycérine aqueuse, le dissolvant.

Avec les alcools, cette dissolution s'effectue d'autant mieux qu'ils sont plus dilués, mais, à mesure que la proportion d'alcool augmente, la solubilité diminue, et l'addition d'alcool absolu à un sirop en précipite le saccharose.

Les solutions de sucre peuvent, à leur tour, dissoudre certains oxydes alcalino-terreux ou métalliques.

*Poids moléculaire.* — La méthode cryoscopique de Raoult a pu être appliquée à la détermination du poids moléculaire du saccharose. Ce savant<sup>1</sup> a trouvé, dans une série de déterminations, des valeurs très voisines de 342, poids moléculaire calculé du saccharose pour  $C^{12}H^{22}O^{11}$ .

*Propriétés optiques.* — Un rayon de lumière polarisée traversant une solution de saccharose est fortement dévié vers la droite, alors qu'un cristal de saccharose est lui-même sans action sur cette lumière (la symétrie du cristal compense l'asymétrie de la molécule).

<sup>1</sup> Raoult ; *Bull. Soc. chim.*, tom. VII, pag. 138 (1892).

Le pouvoir rotatoire spécifique diminue avec la concentration des solutions et aussi légèrement avec l'élévation de la température.

Il diminue encore avec l'addition de certains sels (Forsteiner<sup>1</sup>), toutefois le sous-acétate de plomb n'influe pas sur sa valeur, ce qui permet de l'employer pour déféquer les solutions de sucre colorées.

Il varie encore, mais très peu, avec la nature du solvant. Toutefois, pour des solutions aqueuses pas trop fortement concentrées, on peut admettre que la déviation est proportionnelle au poids de sucre dissous. L'analyse polarimétrique est une application de cette observation ; elle est basée sur la connaissance du pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha_D]$  dont la valeur déterminée par une solution à 10 % de sucre pur est :

$$[\alpha_D] = +66^{\circ}575$$

Cette valeur est plus forte que celle que l'on obtient avec le saccharose fondu transparent, ce qui provient d'une décomposition partielle impossible à éviter pendant la fusion.

La teneur en sucre d'une dissolution est reliée au pouvoir spécifique rotatoire par la formule simple :

$$q = \frac{100\alpha}{66.5 \times l}$$

La déviation  $\alpha$  se mesure à l'aide de polarimètres de types divers, dont la description ne saurait entrer dans le cadre de notre sujet,  $l$  est la longueur du tube à travers lequel se fait l'observation.

Afin d'éviter autant que possible les absorptions de lumière, l'observation doit se faire sur des solutions incolores ; pour les obtenir telles, on peut les déféquer au sous-acétate de plomb (nous verrons plus loin que cette opération entraîne des pertes) ou les décolorer au noir animal.

Dans ce dernier cas, le charbon d'os peut retenir des quantités appréciables de sucre, comme l'a démontré Laval<sup>2</sup>, à moins que l'on opère en solution légèrement acétiqe.

<sup>1</sup> Forsteiner ; d'après *Journ. Ph. et Ch.*, tom. XXV, pag. 198 1892.

<sup>2</sup> Laval ; Thèse de l'École de Pharmacie de Montpellier, *De l'action du noir animal sur les dissolutions sucrées*, 1891.

Dans certains cas, il est nécessaire de déterminer  $\alpha$  après inversion, celle-ci doit alors être faite avec toutes les précautions indiquées par Clerget, au moyen de l'acide chlorhydrique; mais cet acide augmentant le pouvoir rotatoire du lévulose (Jungfleisch<sup>1</sup> et Grimbert), il sera nécessaire de le neutraliser par le carbonate de soude et d'acidifier ensuite par un léger excès d'acide acétique qui est sans influence (Borntrager<sup>2</sup>, Jungfleisch et Grimbert).

**Propriétés chimiques.** — *Action de la chaleur.* — Le sucre fond vers 160°; si on le coule alors sur une plaque de marbre, il se prend en une masse amorphe, translucide: le sucre de pomme des confiseurs. D'après Wiechmann<sup>3</sup>, ce sucre amorphe serait une modification allotropique du sucre. Sous l'influence du temps, il se dévitrifie et prend une structure cristalline; broyé, cette transformation s'effectue brusquement avec dégagement de chaleur.

A plus haute température il commence à jaunir, et, coulé à ce moment, il conserve fort longtemps son apparence vitreuse; d'après Gelis<sup>4</sup>, il se formerait alors du dextrose et du lévulosane (la molécule d'eau arrachée au lévulose ayant servi sans doute à dédoubler le saccharose).

La température continuant à s'élever, le sucre brunit, se *caramélise*; des gaz s'échappent de la masse, ainsi que des vapeurs facilement condensables.

Les gaz sont constitués par de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, des hydrocarbures saturés ou non; le liquide condensé renferme de l'eau, de l'acétone, des acides, des aldéhydes, parmi lesquels un peu de furfural.

Les produits caramélisés ont été regardés par Gelis comme provenant de la déshydratation de plus en plus avancée du saccharose et répondant par conséquent à des hydrates de carbone. D'autres auteurs, considérant que ces substances se forment avec déga-

<sup>1</sup> Jungfleisch et Grimbert; *C. R. Ac. Sc.*, 1888.

<sup>2</sup> Borntrager; d'après *Journ. Ph. et Ch.*, tom. XXIV, pag. 356, 1891.

<sup>3</sup> Wiechmann; d'après *Journ. Ph. et Ch.*, tom. I, pag. 69, 1895.

<sup>4</sup> Gelis; *Ann. Phys. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, tom. LVII, pag. 234.

gement d'anhydride carbonique, leur attribuent des formules tout à fait différentes (Voir Appendice).

*Oxydation.* — Le sucre se conserve au contact de l'air sans altération appréciable.

Les oxydants faibles, tels que la liqueur cupro-potassique, sont sans action sur lui.

Les oxydants plus énergiques le transforment en des produits dérivant de ses constituants les hexoses, ou le décomposent plus énergiquement, parfois même avec explosion. C'est ainsi qu'un mélange de sucre et de bioxyde de manganèse ou de chlorate de potassium, peut détoner avec violence quand on le broie dans un mortier ; de tels mélanges constituent les « poudres blanches ».

*Hydruration.* — En présence de l'eau, les hydrurants transforment le sucre en les hexoalcools correspondants.

*Hydratation Inversion* — Le saccharose, sous l'influence des agents hydratants, fixe une molécule d'eau et se dédouble en ses constituants : dextrose et lévulose. Cette hydratation est accompagnée d'une *interversion* du pouvoir rotatoire ; la solution qui déviait la lumière polarisée vers la droite, la dévie maintenant vers la gauche. C'est qu'en effet le dextrose et le lévulose, mis en liberté, agissent individuellement sur la lumière polarisée, et, comme le lévulose dévie plus fortement vers la gauche ( $-101.3$ ) que ce que le dextrose ne dévie vers la droite ( $+52.7$ ), il s'ensuit que la somme algébrique de ces deux valeurs est négative, c'est-à-dire que la déviation devient lévogyre.

L'inversion peut se manifester sous l'influence d'agents très divers : l'eau, les acides, certains sels, des poudres métalliques, un ferment soluble (enzyme) : l'*inverline* ou *sucrase*.

*a. Inversion par l'eau.* — Une solution de sucre maintenue à  $100^{\circ}$  devient rapidement réductrice alors que le saccharose ne l'est pas, et cela par fixation d'une molécule d'eau mettant en liberté du dextrose et du lévulose.

L'ébullition continuant, la liqueur devient acide par suite de la

destruction partielle du lévulose, et cette acidité active encore l'hydratation.

A  $70^{\circ}$  cette hydratation est à peu près nulle, et c'est pour cela qu'industriellement on opère l'évaporation des jus sucrés à faible pression et à basse température.

D'après Rayman et Sule<sup>1</sup>, la concentration des liqueurs et la nature du métal du récipient exerçaient une certaine influence sur la rapidité de l'hydratation.

*b.* Par les acides. — Les acides dilués sont des hydratants très énergiques ; ils intervertissent rapidement à chaud les solutions de sucre, et leur action paraît proportionnée à leur énergie chimique (Ostwald)<sup>2</sup>. On a surtout recours à l'acide chlorhydrique pour intervertir le saccharose, mais on ne doit pas en trop prolonger l'action, car une partie du lévulose serait décomposée et la solution prendrait une teinte jaune ; il faut opérer autant que possible vers  $70^{\circ}$ .

On peut rattacher à l'action des acides l'inversion du saccharose sous l'influence de certains sels ; c'est ainsi que les sirops de perchlorure de fer et de phosphate acide de chaux renferment rapidement de grandes quantités de sucres réducteurs (Hérissey<sup>3</sup>).

De très faibles quantités d'acide peuvent intervertir de grandes quantités de saccharose, surtout si on opère sous pression. Au contraire, si on emploie des acides trop concentrés, l'inversion observée au polarimètre paraît diminuer au bout d'un certain temps. Il se produit, en effet, un phénomène inverse, la *reversion*, due à ce qu'une certaine quantité des hexoses mis en liberté se recombinent pour former de nouveaux polysaccharides.

*c.* Par les enzymes. — Les cellules vivantes qui détruisent le sucre, agissent non sur le saccharose mais bien sur ses produits de dédoubllement : lévulose et dextrose. Il y aurait donc hydrolyse préalable, cette hydrolyse s'effectuant sous l'influence d'un ferment soluble, un enzyme : l'*invertine* ou *sucrase* secrétée par les cellules. La sucrase

<sup>1</sup> Rayman et Sule ; d'après *Mon. Sc.*, tom. LII, pag. 594, 1898.

<sup>2</sup> Ostwald ; *Journ. pr. chim.*, 2<sup>e</sup> série, tom. XXXI, pag. 307.

<sup>3</sup> Hérissey ; *Journ. Ph. et Ch.*, tom. I, pag. 358, 1895.

a été isolée par Berthelot, qui, le premier parvint à la précipiter de l'eau de levure par addition d'alcool.

D'après certains expérimentateurs, cette règle ne serait pas sans exception. Grimbert<sup>1</sup> a signalé le *bacillus orthobutylicus* comme assimilant directement le sucre, et Hansen<sup>2</sup> attribue la même propriété aux *Monilia Candida* et *Javanica*.

Dans ces dernières années, Fischer<sup>3</sup> s'est efforcé de démontrer que ces exceptions n'étaient qu'apparentes ; pour ce savant, la destruction de la molécule de saccharose serait toujours précédée de son dédoublement sous l'influence d'un enzyme hydrolysant, mais parfois l'hydrolyse s'effectue à l'intérieur de la cellule, le phénomène n'est pas apparent.

Et même alors on peut mettre en évidence l'action de ce ferment soluble en ensemencant la solution sucrée de cellules broyées avec de la poudre de verre, afin d'en déchirer les enveloppes ; dans ces conditions, on observe, à l'aide du polarimètre, une inversion du saccharose précédant sa fermentation.

*Fermentation.* — A l'hydrolyse par le ferment soluble, l'invertine sécrété par les cellules, succède la fermentation proprement dite, c'est-à-dire la destruction des monosaccharides mis en liberté.

Les fermentes peuvent décomposer ces monosaccharides suivant des mécanismes qui varient avec leur nature, et l'on pourra ainsi observer des fermentations alcoolique, lactique, mannitique, mucilagineuse.

La plus intéressante est la fermentation alcoolique produite sous l'influence de la levure de bière. Le sucre se comporte alors comme deux molécules de glucose, c'est-à-dire se décompose en majeure partie en anhydride carbonique et alcool. Les travaux de Pasteur ont montré qu'il se forme simultanément un peu d'acide succinique, de glycérine, etc., mais la décomposition peut se traduire d'une façon suffisamment approchée par la formule :



<sup>1</sup> Grimbert ; Conférence faite au Laboratoire de Friedel, parue en 1896.

<sup>2</sup> Hansen ; cité par Berthelot et Jungleisch. *Chimie organique*, 1898.

<sup>3</sup> Fischer et Linder ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 3034, 1895.

Equation qui permettra, connaissant le volume de  $\text{CO}_2$  dégagé et par conséquent son poids, de déduire le poids de saccharose que renfermait la solution soumise à la fermentation. C'est là un procédé de dosage suffisamment approximatif pour être utilisé quelquefois ; il comporte l'emploi d'un terme correctif.

*Action des acides.* — Nous avons vu que les acides dilués invertissent le saccharose ; moins étendus, l'inversion est limitée par une réaction inverse, la *réversion*. Plus concentrés, ils réagissent sur les oxhydryles alcooliques libres, en donnant des éthers du saccharose ; avec l'acide azotique additionné d'acide sulfurique, on obtient à froid les éthers tétranitrique ou octonitrique suivant les quantités du corps réagissant et le dégagement de chaleur résultant de la réaction. Ces composés, comme tous les éthers nitriques, conservent presque toute l'énergie de leurs constituants et sont fortement explosifs (Berthelot<sup>1</sup>).

Les éthers des acides organiques ne se forment que difficilement par action directe, on les obtient surtout en faisant réagir sur le sucre les anhydrides d'acides (procédé Schutzenberger) ou leurs chlorures en présence de soude (procédé Baumann) ; on prépare par ces méthodes les éthers mono, tétra, hepta, octoacétique, dont la solubilité va en diminuant, ainsi que les éthers hexa et heptabenzoïque.

L'éthérification par la méthode de Schutzenberger (emploi des anhydrides) peut être activée par l'addition de petites quantités d'acétate de sodium, proposée par Liebermann, ou de chlorure de zinc, proposée par Franchimont ; Tanret<sup>2</sup> a démontré que dans le premier cas il se forme de véritables éthers du saccharose, dont on peut régénérer ce dernier par saponification, alors que dans le second cas on obtient les éthers du dextrose et du lévulose, l'hydratation ayant précédé l'éthérification.

Tout autre est l'action des acides énergiques concentrés sur le saccharose, ils le détruisent en donnant, entre autres produits de

<sup>1</sup> Berthelot ; *La synthèse chimique*, pag. 114, 1876.

<sup>2</sup> Tanret ; *Journ. Ph. Ch.*, tom. I, pag. 222, 1895.

décomposition, des substances noirâtres : les *produits humiques*, ainsi que de petites quantités de furfrol, nullement comparables d'ailleurs à celles que donnent les pentosanes dans les mêmes conditions ; environ 0,2 % d'après de Chalmot<sup>1</sup>.

**Action des bases.** — Les bases diluées n'hydratent pas le saccharose, mais elles peuvent s'y combiner en donnant des sortes d'alcoolates que l'on désigne sous les noms de *sucrates*, *saccharates* ou *saccharosides*. Le terme qui prête le moins à confusion est celui de *sucrate*.

Ces combinaisons sont peu stables, et, comme les alcoolates, l'anhydride carbonique les décompose en alcool (sucre) et carbonate.

Les sucrates de potassium et de sodium sont solubles dans l'eau, mais on peut les en séparer par addition d'alcool fort.

Les sucrates alcalino-terreux ont été mieux étudiés, ils résulteraient, d'après Stromeyer<sup>2</sup>, non de la substitution de ces métaux aux hydrogènes alcooliques, mais bien d'une simple addition d'une ou de plusieurs molécules d'oxyde à une molécule de saccharose. Ex. C<sup>11</sup> H<sup>22</sup> O<sup>11</sup>, CaO.

Les sucrates alcalino-terreux monobasiques sont plus solubles dans l'eau que les polybasiques, et nous avons vu que c'est en se basant sur la faible solubilité de ces derniers que l'on peut enlever aux mélasses les quantités assez considérables de saccharose qu'elles renferment.

On connaît des sucrates mono, di, tricalcique et des combinaisons semblables pour la baryte et la strontiane.

Avec les oxydes des métaux proprement dits, le saccharose forme des combinaisons analogues, solubles dans un excès de sucre (Athenstadt et Evers)<sup>3</sup>, c'est à ce titre que le saccharose empêche la précipitation de certains sels de fer ou de cuivre par les alcalis.

Avec l'oxyde de plomb, le saccharose donne des combinaisons se

<sup>1</sup> De Chalmot; *Am. chem. jour.*, tom. XV, pag. 28.

<sup>2</sup> Stromeyer; *Arch. de Pharm.*, 3<sup>e</sup> série, tom. XXV, pag. 229.

<sup>3</sup> Athenstadt; *D. ch. G.*, tom. XXIII, pag. 517, 1890, et Evers; *D. ch. G.*, tom. XXVII, pag. 474, 1894.

rapprochant plus nettement des alcoolates, le métal se substituant aux hydrogènes alcooliques. Le sucrate diplombique, obtenu en précipitant un mélange de solutions de saccharose et d'acétate de plomb par l'alcool, répond à la formule  $C^{12} H^{18} O^{11} Pb^2$ .

Le sous-acétate de plomb ne précipite pas les solutions de saccharose pur, aussi l'emploie-t-on pour défaçonner les solutions colorées ; pourtant, d'après Claassen<sup>1</sup>, le précipité qui se forme, dans ce dernier cas, entraîne une quantité appréciable de sucre.

Les alcalis concentrés agissant à chaud sur le saccharose le décomposent profondément ; avec la potasse on peut transformer le sucre en oxalate.

Distillé à sec avec de la chaux, le sucre donne, entre autres produits de décomposition, de grandes quantités d'acétone et du diméthylfurfurane<sup>2</sup>.

*Autres combinaisons.* — Le sucre peut encore se combiner à bien d'autres corps ; avec le camphre il donne une combinaison inodore ; il s'unit à nombre de sels, avec le chlorure de sodium il donne une combinaison cristallisée répondant à la formule  $C^{12} H^{22} O^{11}$ , Na Cl. Il se combine à des phénols, des aldéhydes, etc. Ces corps sont sans grand intérêt.

*Réactions du saccharose.* — Le saccharose est caractérisé par l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques, que nous résumons :

Déviation de la lumière polarisée vers la droite, inversion par les acides, fermentation par la levure de bière ; pouvoir réducteur nul vis-à-vis des liqueurs cupropotassique et de bismuth, mais apparaissant après inversion.

Par la potasse ou la soude concentrée, coloration jaune ; par l'acide sulfurique, carbonisation.

Avec la phénylhydrazine pas de combinaison ; par l'acide chlorhydrique et les dissolutions alcooliques de divers phénols (naphtol  $\alpha$ , thymol, phloroglucine, résorcine), de menthol ou de camphre,

<sup>1</sup> Claassen ; d'après Tollens, « Hydrates de carbone », pag. 486.

<sup>2</sup> Fischer et Laycock ; *D. ch. G.*, tom. XXII, pag. 501, 1889.

colorations violette ou rouge (réactifs de Ihl, Molisch, Lindo, Nestzel<sup>1</sup>, etc).

Papasogli<sup>2</sup> le caractérise par la coloration violet améthyste qu'il donne à une solution de nitrate de cobalt additionnée de soude.

Enfin il sera bon, toutes les fois que cela sera possible, d'isoler le saccharose en nature, à l'état cristallin, car c'est sa forme cristalline qui le caractérise le mieux.

### Lactose $C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$

Le lactose, sucre de lait ou lactine, occupe une place importante parmi les disaccharides, grâce au rôle qu'il joue dans la nutrition de l'homme et des mammifères.

On le trouve en effet en grande quantité dans le lait ; sa découverte est attribuée à Fabricio Bartholetti, qui, en 1619, l'isolait du petit-lait.

Le lactose n'est pas un produit purement animal, Bouchardat<sup>3</sup> a pu l'extraire du suc des fruits du saptotier

Demole<sup>4</sup> l'aurait préparé synthétiquement par une sorte de *reversion* des produits de son dédoublement, sous l'influence de l'acide acétique. Berthelot<sup>5</sup> pense que le lactose obtenu par ce chimiste préexistait dans le sirop dont l'hydrolyse n'aurait pas été complète, interprétation qui s'accorde bien avec la difficulté que présente le lactose à s'hydrater complètement. Cette synthèse ne paraît donc pas absolument certaine.

*Origine du lactose dans l'organisme.* — Le lactose paraît provenir de la condensation, avec perte d'une molécule d'eau, d'une molécule de galactose et d'une molécule de dextrose. La présence du dextrose s'explique par la fonction glycogénique du foie, mais la

<sup>1</sup> D'après Tollens; «Hydrates de carbone».

<sup>2</sup> Papasogli; *Journ. Ph. et Ch.*, tom. II, pag. 429 (1895).

<sup>3</sup> Bouchardat; *Bull. Soc. chim.*, tom. XVI, série 2, pag. 26.

<sup>4</sup> Demole; *Bull. Soc. chim.*, tom. XXXII, série 2, pag. 489.

<sup>5</sup> Berthelot; *Bull. Soc. chim.*, tom. XXXIV, pag. 82, série 2.

provenance du galactose est beaucoup plus obscure. Muntz<sup>1</sup> a bien fait remarquer que les foins, fourrages, etc., dont se nourrissent les bestiaux, renferment de grandes quantités de galactane pouvant se dédoubler facilement, sous l'influence d'enzymes digestifs, en galactose, mais nous ne retrouvons pas dans l'alimentation de la femme ces grandes quantités de substances riches en galactane ; il faut donc attribuer la formation du galactose à une modification subie par le glucose provenant des matières amylacées ou fourni par la fonction glycogénique.

La genèse du lactose dans l'organisme est donc encore fort mystérieuse.

*Préparation.* — Le sucre de lait est un produit secondaire de la fabrication des fromages. On le retire du petit-lait par concentration et cristallisation dans des bacs où plongent des baguettes de bois. Le lactose cristallise autour de ces baguettes et sur les parois en formant les masses grossièrement cylindriques ou en plaques que l'on trouve dans le commerce.

De ce produit impur on retire le disaccharide très pur par défécation au noir animal et cristallisations répétées.

**Propriétés physiques du lactose — Cristallisation.** — Le lactose cristallise en prismes orthorhombiques renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Ces cristaux présentent des facettes de modification sur les arêtes *g* et *b*, et sur les angles *e* (forme dominante *p*, *g*<sup>1</sup>, *b*<sup>1/2</sup>, *e*<sup>1/2</sup>) ; ils sont souvent hémédriques et hémimorphes.

*Solubilité.* — Il est très soluble dans l'eau ; d'après Tanret<sup>2</sup>, une partie se dissoudrait dans 4.9 parties d'eau à 22° ; il est très peu soluble dans l'acide acétique (Denigès<sup>3</sup>), insoluble dans l'alcool et l'éther.

*Poids moléculaire.* — Sa solubilité dans l'eau permet d'en déterminer le poids moléculaire par la cryoscopie. Denigès (*loc. cit.*) a

<sup>1</sup> Muntz ; *Ann. Phys. Chim.*, 6<sup>e</sup> série, tom. X, pag. 566.

<sup>2</sup> Tanret ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XV, pag. 349, 3<sup>e</sup> série.

<sup>3</sup> Denigès ; *Contribution à l'étude des lactoses*, Octave Doin, éditeur, 1892. Paris.

trouvé, dans une série d'expériences sur des sucres de lait de diverses origines, des nombres très voisins de 342, valeur concordant avec la formule  $C^{12}H^{22}O^{11}$ , ce qui doit faire rejeter l'opinion émise par Tollens<sup>1</sup>, qui lui ferait attribuer une formule double.

*Pouvoir rotatoire.* — Le lactose présente un exemple de ces phénomènes dont nous avons déjà parlé : la multirotation (birotation) et la paucirotation (semi-rotation).

En effet, suivant les conditions de température dans lesquelles s'effectuent sa préparation et sa dissolution, on obtient des liqueurs dont le pouvoir rotatoire diminue avec le temps jusqu'à un minimum, ou va au contraire en augmentant jusqu'à ce qu'il ait atteint une limite fixe.

Tanret<sup>2</sup> attribue cette variabilité du pouvoir rotatoire à l'existence de trois isomères du lactose : l'un stable, variété  $\beta$ , caractérisé par un pouvoir rotatoire constant  $[\alpha_D] = +56^\circ$  (anhydre), les deux autres instables, variétés  $\alpha$  et  $\gamma$ . La variété  $\alpha$  répondrait à la multirotation ; son pouvoir spécifique  $[\alpha_D] = +92^\circ,6$ , au moment de sa préparation, irait en décroissant jusqu'à la valeur  $+56^\circ$  ; à ce moment elle serait complètement transformée en variété  $\beta$ .

La variété  $\gamma$  répondrait à la paucirotation ; sa rotation initiale  $[\alpha_D] = +34^\circ,15$ , irait en augmentant et atteindrait en quelque temps la valeur  $+56^\circ$  ; elle serait alors transformée en variété  $\beta$ .

La durée de transformation des variétés  $\alpha$  et  $\gamma$  en variété  $\beta$  serait à peu près égale, elle nécessiterait 5 à 6 heures.

Suivant les conditions de l'opération, on obtiendrait soit une de ces variétés, soit un mélange, ce qui expliquerait les valeurs si différentes que l'on a trouvées pour  $[\alpha_D]$  ; l'instabilité des variétés  $\alpha$  et  $\gamma$  explique encore la variabilité du pouvoir rotatoire, qui s'abaisse ou s'élève pendant un certain temps après la dissolution.

La chaleur active cette transformation, il en est de même de l'addition de petites quantités d'alcalis, potasse, soude ammoniaque.

Toutefois, d'après Lobry de Bruyn<sup>3</sup>, il ne faudrait pas trop pro-

<sup>1</sup> Tollens ; *Hydrates de carbone*, pag. 142.

<sup>2</sup> Tanret ; *loc. cit.*

<sup>3</sup> Lobry de Bruyn ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XV, pag. 621, 2<sup>e</sup> série, 1896.

longer l'action des alcalis surtout à chaud, car le pouvoir rotatoire, devenu normal, prendrait des valeurs nouvelles et tendrait vers 0°. Cet auteur attribue cette nouvelle variation du pouvoir rotatoire à la rotation du carbone voisin de la fonction aldéhydique, phénomène analogue à celui qui a permis au professeur Jungfleisch de passer d'un sucre droit à un sucre gauche.

Il existe entre la déviation *normale* observée au polarimètre et la quantité de lactose dissoute une relation simple qui permet de calculer cette dernière, connaissant la valeur du pouvoir rotatoire spécifique.

$$\alpha_0 = \frac{\alpha \cdot V}{p \cdot l} \quad \text{d'où:} \quad p = \frac{\alpha \cdot V}{\alpha_0 \cdot l}$$

$\alpha$  = déviation lue,  $V$  = volume,  $\alpha_0$  = déviation spécifique,  $l$  = longueur du tube.

**Propriétés chimiques.** — *Composition et constitution.* — L'analyse élémentaire fait attribuer au lactose la formule  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ou un multiple.

La détermination du poids moléculaire montre que c'est un disaccharide.

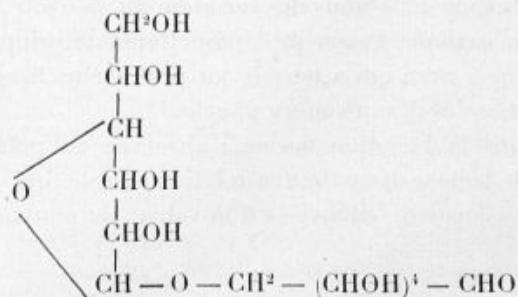
Le sucre de lait résulterait donc de l'union de deux molécules d'hexoses avec élimination d'une molécule d'eau, et en effet, l'hydrolyse le dédouble en galactose et dextrose.

Sur quels faits pourra-t-on s'appuyer pour établir l'hypothèse de sa constitution? Si on tient compte que le lactose réduit la liqueur cupro-polassique, qu'il se combine sans dédoublement préalable à la phénylhydrazine, on doit admettre qu'une au moins des fonctions aldéhydiques des deux monosaccharides constituants subsiste encore après leur union.

C'est en s'appuyant sur de telles raisons que Fischer<sup>1</sup> considère le lactose comme répondant à la constitution d'un acétal dans lequel la fonction aldéhyde du galactose serait entrée en combinaison avec

<sup>1</sup> Fischer; *D. ch. G.*, tom. XXI, pag. 231, 1888.

deux oxhydryles alcooliques du dextrose, qui, lui, conserverait intacte sa fonction aldéhydique :



Et cette façon de voir paraît bien répondre aux faits, puisque lorsque l'on hydrate la lactosone, elle se dédouble en une molécule de galactose et une molécule de glucosone<sup>1</sup>, puisque l'acide lactobionique  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{12}$  donne, dans les mêmes conditions, encore du galactose et de l'acide gluconique, puisqu'enfin l'acide lactose carbonique, en s'hydratant, se transforme toujours en galactose et en acide glucoheptonique.

Ces diverses réactions montrent qu'une fonction aldéhyde doit être préservée par combinaison (*acétals*) et que cette fonction appartient au lactose.

*Action de la chaleur.* — Le lactose, sous l'action de la chaleur, se déshydrate vers  $180^\circ$ ; la température s'élargissant, la destruction est plus profonde, il se dégage de la vapeur d'eau et du gaz carbonique, le produit se caramélise, puis charbonne et brûle enfin sans résidu.

*Hydruration.* — L'amalgame de sodium hydrate et hydrure le lactose; les hexites correspondant au galactose et au dextrose prennent ainsi naissance (dulcite et mannite).

*Oxydation.* — Le lactose se conserve fort bien au contact de l'air; pourtant, lorsqu'on chauffe du lait en vase ouvert, le sucre de lait

<sup>1</sup> D'après Tollens; *Hydrates de carbone*, pag. 496.

s'oxyde, jaunit, il se forme des acides, entre autres de l'acide formique, qui, réagissant sur les albuminoïdes, entraînent la coagulation du lait (Cazeneuve et Haddon<sup>1</sup>).

Les oxydants faibles réagissent sur lui, alors qu'ils étaient sans action sur le saccharose. Grâce à la présence de la fonction aldéhydique libre, la liqueur cupro potassique oxyde le lactose, mais avec moins d'énergie qu'elle n'oxyderait les glucoses qui le constituent.

Le pouvoir réducteur du sucre de lait est fixe, 6<sup>c-g</sup>5 de ce produit réduisent un même volume de liqueur cupro-potassique que 5<sup>c-g</sup> de glucose<sup>2</sup>. Il sera donc facile de procéder à un dosage de lactose par la liqueur de Fehling, ou toute autre semblable, en suivant de tous points la méthode d'analyse quantitative du glucose.

Oxydé indirectement par l'eau de brome et le carbonate de soude, il fixe un atome d'oxygène, et la fonction aldéhyde libre se transforme en fonction acide ; par ce procédé Fischer et Meyer<sup>3</sup> ont obtenu l'acide lactobionique  $C^{12}H^{22}O^{12}$ . Un acide analogue, renfermant un atome de carbone en plus, a pu être préparé par la méthode de Kiliani ; (action de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes et hydration du nitrile obtenu) ; c'est l'acide lactose carbonique  $C^{13}H^{24}O^{13}$ .

Une oxydation plus énergique, par l'acide chromique par exemple, paraît le faire passer partiellement à l'état de pentosane ou tout au moins le transforme en une substance donnant, par distillation avec l'acide chlorhydrique, de notables quantités de furfurol<sup>4</sup>.

*Hydratation-Inversion.* — Le lactose, par fixation d'une molécule d'eau, se dédouble en une molécule de galactose et une molécule de dextrose. Ce phénomène prend encore, par extension, le nom d'inversion, bien que la liqueur qui en résulte, examinée au polarimètre, soit plus fortement dextrogyre qu'auparavant ; en effet chacun des hexoses devenu libre, agit pour son propre compte sur la lumière polarisée ; or ils sont l'un et l'autre dextrogyres et la somme de leurs déviations est plus grande que la déviation spéci-

<sup>1</sup> Cazeneuve et Haddon ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XIII, pag. 737, 1895.

<sup>2</sup> Denigès ; *loc. cit.*

<sup>3</sup> Fischer et Meyer ; *D. ch. G.*, tom. XXII, pag. 361, 1889.

<sup>4</sup> Cros, Bevan et Beadle ; d'après Tollens. « *Hydrates de carbone* », pag. 496.

fique du lactose (galactose + 83°8, dextrose + 52°5 = 135°8). De plus, le pouvoir réducteur du galactose étant égal à celui du dextrose, il s'ensuit que le pouvoir réducteur de la liqueur intervertie augmente également.

L'hydratation du sucre de lait peut encore avoir lieu sous l'influence des acides dilués ou par l'action hydrolysante d'un enzyme spécial, la *lactase*.

*a. Par les acides.* — Comme le saccharose, mais plus difficilement, le lactose peut être dédoublé par les acides énergiques dilués ( $\text{SO}_4^2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ).

Bourquelot<sup>1</sup>, pour en séparer le galactose, a eu recours à l'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué au 100° d'une solution de lactose maintenue à 106-110° en autoclave.

Dans ces conditions, le dédoublement s'opère en une heure.

*b. Par les enzymes.* — L'émulsine renfermerait, d'après Fischer<sup>2</sup>, un ferment soluble dédoublant le sucre de lait en ses constituants.

Dans l'organisme, la lactase, ferment soluble secrété par l'intestin grêle, le dédoublerait également en galactose et dextrose<sup>3</sup>.

*Fermentation.* — La levure de bière ne fait pas fermenter le lactose<sup>4</sup> (Fischer et Thierfelder<sup>5</sup>) mais d'autres levures, notamment la levure de lactose, et celles que contiennent le *Koumys* ou *Kéfir* lui font subir, après hydrolyse, la fermentation alcoolique. Le ferment lactique le dédouble en deux molécules d'acide lactique.

*Action des acides.* — Les acides dilués hydratent le sucre de lait ; plus concentrés ils peuvent donner naissance aux éthers correspondants. Les méthodes de Schutzenberger (emploi des anhydrides) et de Baumann (action des chlorures de radicaux acides en présence de la lessive de soude) donnent surtout de bons rendements pour l'obtention des éthers des acides organiques.

<sup>1</sup> Bourquelot ; *Journ. Ph. Ch.*, 5<sup>e</sup> série, tom. XIII, pag. 51.

<sup>2</sup> Fischer ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 834, 1895.

<sup>3</sup> Rohmann et Lappe ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 2506, 1895.

<sup>4</sup> Fischer et Thierfelder ; *D. ch. G.*, tom. XXVII, pag. 2031, 1894.

<sup>5</sup> Fischer et Linder ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 984.

On prépare ainsi l'éther octo-acétique (Schmoyer<sup>1</sup>), éther correspondant à l'étherification totale du sucre de lait, si on admet dans ce disaccharide l'existence de 8 oxyhydryles alcooliques libres et les éthers hexa et heptabenoïque.

La saponification de ces éthers régénère parfois du lactose d'autres fois, du dextrose et du galactose.

Avec l'acide nitrique on obtient, entre autres, un éther pentanitrique possédant les propriétés explosives de ce groupe de corps.

L'action plus énergique des acides forts détruit profondément la molécule de lactose ; avec l'acide chlorhydrique il se forme de notables quantités d'acide lévulique, réaction caractéristique des hydrates de carbone ; l'acide azotique hydrate d'abord le sucre de lait, puis oxyde chacun des hexoses mis en liberté et les transforme en un mélange d'acide mucique et d'acide saccharique ; enfin, l'oxydation se prolongeant, le lactose se transforme en acide oxalique.

*Action des bases.* — Les bases n'hydrolysent pas le sucre de lait ; en petite quantité les alcalis détruisent immédiatement la *multi* ou *paucirotation* ; en solutions plus concentrées, ils colorent en jaune les liqueurs de lactose en même temps qu'un peu d'acide lactique et de pyrocatechine prennent naissance (De Chalmot)<sup>2</sup>.

L'ammoniaque peut se combiner au sucre de lait ; la phénylhydrazine (réactif de Fischer) donne à chaud une lactosazone cristallisée.

En solution très concentrée ou à sec, les alcalis détruisent le lactose.

*Autres variétés de lactose.* — Le lactose est-il un disaccharide unique ou bien existe-t-il plusieurs variétés stables de lactose ?

Esbach<sup>3</sup> pensait que chaque lait renferme un mélange complexe de lactoses, mais Denigès<sup>4</sup> a démontré que, si le pouvoir rotatoire d'un lait n'est pas toujours proportionnel à la quantité de lactose

<sup>1</sup> Schmoyer ; *D. ch. G.*, tom. XXIV, pag. 1452, 1891.

<sup>2</sup> De Chalmot ; *Amer. chem. journ.*, tom. XV, pag. 28.

<sup>3</sup> Esbach ; *Journ. Ph. Ch.*, 5<sup>e</sup> série, tom. XVII, pag. 533.

<sup>4</sup> Denigès ; *Contribution à l'étude des lactoses* (*loc. cit.*).

qu'y décèle la liqueur cupro-potassique, cela tient à ce que le sucre de lait est accompagné, en quantités variables, de substances lévogyres ou dextrogyres très solubles dans l'eau, non précipitables par les réactifs des albuminoïdes, ne possédant pas de pouvoir réducteur, mais très actives sur la lumière polarisée. Ce chimiste a d'ailleurs pu isoler, de laits d'origines différentes, des lactoses absolument identiques.

Pourtant Richmond et Pappel<sup>1</sup> auraient retiré, du lait du buffle d'Egypte, un lactose différent, le *tewfikose*, dont le pouvoir rotatoire serait  $[\alpha_D] = +48^{\circ},6$  et qui par hydratation ne donnerait que du glucose.

#### Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ , $H_2O$

En 1847, Dubrunfaut<sup>2</sup> démontre que la matière sucrée qui prend naissance par l'action du malt (orge germée) sur l'amidon est, non du dextrose, comme on le croyait jusqu'alors, mais bien un nouveau sucre : le *maltose*. Ce fait fut confirmé plus tard par les travaux de O'Sullivan<sup>3</sup> et de Schulze<sup>4</sup>.

Mais le ferment hydrolysant du malt n'est pas le seul qui puisse transformer l'amidon en maltose ; certains ferment solubles de l'organisme, la ptyaline de la salive, les enzymes du pancréas, de l'intestin, agissent de la même façon ; enfin c'est par un mécanisme analogue que le glycogène est dédoublé en maltose puis en glucose. Les enzymes de diverses levures hydrolysant l'amidon, le transforment partiellement en maltose.

Le maltose se forme encore dans une des phases de l'hydratation de l'amidon par l'acide sulfurique dilué.

*Synthèse.* — Ce sucre aurait été obtenu synthétiquement par Grimaux et Lefèvre<sup>5</sup>, en déshydratant du glucose par l'acide chlor-

<sup>1</sup> Richmond et Pappel ; *Chem. Soc.*, tom. LVII, pag. 723.

<sup>2</sup> Dubrunfaut ; *Ann. Phys. et Chim.*, 3<sup>e</sup> série, tom. XXI, pag. 178.

<sup>3</sup> O'Sullivan ; *D. ch. G.*, tom. V, pag. 325, 1887, et tom. X, pag. 949, 1872.

<sup>4</sup> Schulze ; *D. ch. G.*, tom. VIII, pag. 1047, 1874.

<sup>5</sup> Grimaux et Lefèvre ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XLVI, pag. 253, 1886.

hydrique concentré, mais ils n'ont pu l'isoler en nature et ne l'ont caractérisé que par son osazone. En se plaçant dans les mêmes conditions, Fischer<sup>1</sup> n'a pu réaliser cette synthèse ; il a obtenu un corps non identique mais très voisin : l'isomaltose.

*Préparation.* — Le malt touraillé renferme un enzyme, la *maltase*, qui hydrate l'amidon et le transforme en grande partie en maltose. A un kilogr. de fécale de pomme de terre, transformée en empois, on ajoute une infusion de 200 gram. de malt touraillé et on laisse digérer pendant une heure vers 60°. La maltase dissoute dans l'infusion de malt hydrate l'amidon, et la liqueur filtrée renferme du maltose ainsi que des dextrines, termes moins avancés de l'hydrolyse de la fécale.

Par addition d'alcool on ne précipite que ces dernières, et le filtratum concentré donne lentement une cristallisation de maltose ; par cristallisation fractionnée on l'obtiendra très pur (Procédé de Herzfeld)<sup>2</sup>.

**Propriétés physiques.** — Le maltose cristallise en longues aiguilles blanches prismatiques, renfermant une molécule d'eau de cristallisation ; dans certaines conditions il peut cristalliser à l'état anhydre.

Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Les solutions de maltose dévient très fortement la lumière polarisée vers la droite, mais au début on observe, suivant que l'on part du sucre hydraté ou anhydre, des phénomènes de multi et de paucirotation ; au bout de quelque temps, ou sous l'influence des alcalis dilués, le pouvoir rotatoire devient stable. D'après Meissl<sup>3</sup>, le pouvoir rotatoire spécifique du maltose est donné par la formule :

$$[\alpha_D] = + 140^{\circ} 375 - 0^{\circ} 01837 p - 0^{\circ} 095 t$$

<sup>1</sup> Fischer ; *D. ch. G.*, tom. XXIII, pag. 3688, 1890.

<sup>2</sup> Herzfeld ; *Lieb. Ann.*, tom. CLXXXIX, pag. 170 et 202.

<sup>3</sup> Meissl ; *Journ. pr. Che.*, tom. XXV, pag. 120.

Il varie donc légèrement avec la concentration et la température de la solution sur laquelle on opère.

Brown, Morris et Millar<sup>1</sup> acceptent comme chiffre définitif à 15°5:  $[\alpha_D] = +138^\circ$ .

On pourra, par conséquent, par une observation polarimétrique, doser le maltose contenu dans une liqueur.

L'hydrolyse du maltose le transforme en dextrose, dont le pouvoir rotatoire dextrogyre est beaucoup plus faible; l'hydratation se traduira donc par une déviation moins marquée mais toujours vers la droite; nous voyons que, dans ce cas encore, le terme d'inversion, que l'on emploie souvent pour désigner ce phénomène, n'est pas justifié.

Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement par Brown et Morris<sup>2</sup>, en fait un disaccharide.

**Propriétés chimiques.** — *Composition, constitution.* — Le maltose est un isomère du lactose; comme ce dernier, il répond à la formule  $C^{12}H^{22}O^{11}, H_2O$ .

Fischer<sup>3</sup> lui attribue une constitution analogue à celle du sucre de lait; c'est-à-dire celle d'un acétal formé par l'union de la fonction aldéhyde d'une première molécule de dextrose avec deux fonctions alcooliques appartenant à une deuxième molécule de dextrose, qui, elle, conserverait sa fonction aldéhyde libre. Ainsi s'expliquerait le pouvoir réducteur du maltose.

*Action de la chaleur.* — Le maltose chauffé doucement se déhydrate d'abord vers 180°, il se caramélise ensuite, puis charbonne et brûle enfin sans résidu.

*Oxydation.* — Le maltose reste inaltéré au contact de l'air, toutefois il réagit sur les oxydants peu énergiques. C'est ainsi qu'il réduit la liqueur cupro-potassique, mais plus faiblement que le

<sup>1</sup> Brown, Morris et Millar; *Chem. Soc.*, n° 1, 1897.

<sup>2</sup> Brown et Morris; *Chem. Soc.*, pag. 610, 1888.

<sup>3</sup> Fischer; d'après *Mon. Scien. Ques.*, tom. XLV, pag. 332, 1895.

lactose. Son pouvoir réducteur, une fois déterminé, permettra d'en faire le dosage dans les solutions qui le renferment.

Par oxydation ménagée, sous l'influence du brome et du carbonate de soude, Fischer et Meyer<sup>1</sup> ont pu préparer l'acide maltobionique  $C^{12}H^{22}O^{12}$ , correspondant à l'acide lactobionique et résultant de la transformation de la fonction aldéhyde libre en une fonction acide par fixation d'un atome d'oxygène.

En suivant la méthode de Kiliani, Fischer et Reinbrecht<sup>2</sup> ont obtenu son homologue supérieur, l'acide maltose carbonique  $C^{13}H^{24}O^{13}$ .

Une oxydation plus énergique donne les dérivés correspondants à l'oxydation du dextrose.

*Hydratation, inversion.* — Ce disaccharide, comme ceux que nous avons étudiés précédemment, se dédouble, par fixation d'une molécule d'eau, en les hexoses constituants. Cette hydrolyse, effectuée par l'action des acides dilués ou des enzymes, donne naissance à deux molécules d'un même hexose : le dextrose.

*a. Acides.* — Les acides énergiques dilués hydrolysent le maltose : les meilleurs rendements sont obtenus par l'emploi de l'acide sulfurique dilué à 3 %, qui peut donner 99 % de dextrose.

*b. Enzymes.* — L'enzyme du malt (amylase) transforme l'amidon en maltose, mais ne dédouble pas ce disaccharide (Musculus)<sup>3</sup>.

L'hydratation du maltose s'effectue sous l'influence d'un enzyme spécial, auquel Bourquelot<sup>4</sup> a donné le nom de *maltase*.

La maltase existerait dans l'invertine, ferment soluble, ou mieux mélange de ferment solubles, secrété par la levure de bière, puisque cette dernière intervertit le maltose.

Gedulde (1891)<sup>5</sup> a retiré des grains de maïs un enzyme, la *glucase*, dont l'existence avait été signalée par Cuisinier, hydrolysant énergiquement ce sucre ; Rohmann<sup>6</sup> propose de désigner par ce même

<sup>1</sup> Fischer et Meyer ; *D. ch. G.*, tom. XXII, pag. 1941, 1889.

<sup>2</sup> Fischer et Reinbrecht ; *Lieb. Ann.*, tom. CCLXXII, pag. 197.

<sup>3</sup> Musculus ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XXX, pag. 66, 1878.

<sup>4</sup> Bourquelot ; *Journ. Ph. Ch.*, tom. II (6<sup>e</sup> série), pag. 105.

<sup>5</sup> Gedulde ; d'après *Mon. Sc.*, tom. XLV, pag. 62, 1895.

<sup>6</sup> Rohmann ; *D. ch. G.*, tom. XXVII, pag. 3251, 1894.

terme de glucase le ferment contenu dans l'invertine qui hydrolyse le maltose, on aurait ainsi la *glucase de levure*, qui ne devrait pas être confondue avec l'invertine proprement dite, ne réagissant que sur le saccharose.

Cette façon d'envisager la constitution de l'invertine (mélange d'invertine et de glucase) paraît confirmée par les travaux de Fischer et Lindner<sup>1</sup>; ces savants ont montré que le *schizo-saccharomices ostporos*, qui fait fermenter le maltose et non le saccharose, renferme de la glucase (ou maltase) et pas d'invertine, et que le *saccharomyces marxianus*, qui se comporte inversement, secrète de l'invertine et pas de glucase.

Enfin Bourquelot<sup>2</sup> a retrouvé cette *glucase*, à laquelle il donne le nom plus rationnel de *maltase*, dans les produits de sécrétion de deux moisissures, l'*Aspergillus niger* et le *Pénicillium glaucum*; il l'a retrouvée encore dans les divers liquides de l'organisme (suc pancréatique, suc intestinal, sang), confirmant ainsi les recherches de ses prédecesseurs; aussi ce savant considère-t-il la maltase comme un individu chimique.

Il admet aussi comme définitivement démontré que « toute consommation du maltose par les êtres vivants suppose un dédoublement préalable en glucose par un ferment soluble ».

*Fermentation.* — Le dédoublement du maltose par les enzymes des levures est suivi d'une fermentation du glucose qui en résulte.

C'est ainsi que, ensemencé par la levure de bière, il subit la fermentation alcoolique. C'est sur cette propriété fermentative du maltose qu'est basée la fabrication de la bière, dont voici le principe: l'amidon, contenu dans l'orge germée (malt), est en partie transformé en maltose par action incomplète de l'enzyme hydrolysant que renferme la gemmule (diastase); par coction, on détruit l'enzyme avant que son action soit totale, et la liqueur renferme alors du maltose et des produits d'hydratation moins avancés de l'amidon, les dextrines, substances non fermentescibles. Ensemencée de levure de bière, la

<sup>1</sup> Fischer et Lindner; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 934, 1895.

<sup>2</sup> Bourquelot; *Journ. Ph. Ch.*, tom. II, pag. 104, 6<sup>e</sup> série, 1895.

liqueur fermente ; seul le maltose est dédoublé, puis décomposé en alcool et anhydride carbonique ; on obtient ainsi une boisson alcoolique, riche en dextrines : la bière.

Les expériences de Fischer<sup>1</sup> ont démontré que la fermentation alcoolique du maltose peut avoir lieu sous l'influence de diverses espèces de levures.

Ce n'est d'ailleurs pas la seule fermentation que puisse subir ce saccharide ; il peut encore, sous l'influence de certains germes, donner naissance à des acides lactique, butyrique, etc. Il est même bon, quand on hydrolyse l'amidon par l'action prolongée du malt afin de préparer le maltose, d'additionner les liqueurs de petites quantités d'acides forts, tels que l'acide fluorhydrique, pour empêcher le développement de ces microgermes (Effront)<sup>2</sup>.

*Action des acides.* — Dilués, les acides dédoublent le maltose ; plus concentrés, ils donnent naissance aux éthers correspondants ; on obtient surtout ces derniers par l'application des méthodes de Schutzenberger et de Baumann.

C'est ainsi que, par l'action de l'anhydride acétique additionné d'un peu d'acétate de sodium, Ling et Baker<sup>3</sup> ont pu obtenir l'*octacetylmalose*, combinaison qui correspond à l'éthérification totale du maltose si on admet dans ce disaccharide l'existence de 8 oxydryles alcooliques libres.

Les acides énergiques détruisent sa molécule en donnant naissance aux corps qui se forment dans la destruction du glucose.

*Action des alcalis.* — Les alcalis, les alcalino-terreux, les hydrates métalliques, donnent avec le maltose des combinaisons analogues à celles qui se forment avec le saccharose ; l'anhydride carbonique les décompose.

Il se combine à la phénylhydrazine en donnant une maltosazone qui cristallise en aiguilles jaunes, insolubles, fusibles à 206° ; l'acide chlorhydrique en met la maltosone en liberté.

<sup>1</sup> Fischer; *D. ch. G.*, tom. XXVII, pag. 2031, 1894.

<sup>2</sup> Effront; *Bull. Soc. chim.*, tom. II, pag. 337, 1890.

<sup>3</sup> Ling et Baker; *Chem. Soc.*, tom. LXII, pag. 212.

*Autres combinaisons.* — Comme tous les sucres aldéhydiques le maltose se combine, en présence de l'acide chlorhydrique, aux *mercaptans*.

**Isomaltose C<sup>12</sup> H<sup>22</sup> O<sup>11</sup>.**

L'isomaltose a d'abord été entrevu par Grimaux et Lefèvre<sup>1</sup> qui l'obtinrent, comme produit de synthèse, par l'action déshydratante de l'acide chlorhydrique sur le glucose ; ces chimistes le considèrent comme du maltose, mais n'affirmèrent pas son existence, n'ayant pu le caractériser que par son osazone.

Quatre ans plus tard, Fischer<sup>2</sup> publiait la « synthèse d'un nouveau glucobiose », obtenu à peu près dans les mêmes conditions, mais en différant par les propriétés de son osazone, qui n'étaient pas celles de la maltosazone, il l'appela : *isomaltose*.

Presqu'à la même époque, Scheibler et Mittelmeier<sup>3</sup> reconnaissaient que la *gallisine*, produit de réversion qui se forme dans la saccharification de l'amidon par l'acide sulfurique, n'était autre chose que de l'isomaltose.

Enfin, l'année suivante, Lintner<sup>4</sup> crut retrouver l'isomaltose dans les produits de saccharification de l'amidon par la diastase (moult de bière).

L'histoire de ce disaccharide présente donc ce fait particulier, que la connaissance du produit de synthèse a précédé sa découverte dans les milieux naturels.

Mais l'existence de ce nouveau disaccharide isomère du maltose n'a pas tardé à être mise en doute.

Quelques savants, Ling et Baker<sup>5</sup>, Brown et Morris<sup>6</sup>, se sont efforcés de démontrer que l'isomaltose n'existe pas dans les produits de saccharification de l'amidon. D'autres auteurs sont allés même

<sup>1</sup> Grimaux et Lefèvre; *Bull. Soc. chim.*, tom. XLVI, pag. 250, 1886.

<sup>2</sup> Fischer; *D. ch. G.*, tom. XXIV, pag. 3687, 1890.

<sup>3</sup> Scheibler et Mittelmeier; *D. ch. G.*, tom. XXIV, pag. 301, 1891.

<sup>4</sup> Lintner; *D. ch. G.*, tom. XXVI, pag. 2553, 1893.

<sup>5</sup> Ling et Baker; *Journ. of the chem. Soc.*, 1895, pag. 702 et 739.

<sup>6</sup> Brown et Morris; cité par *Mon. Sc. Quer.*, tom. XLVII, pag. 245, 1896.

jusqu'à prétendre que le sucre de Fischer n'était pas un individu chimique, mais bien un mélange de dextrine et de maltose.

De là toute une vive polémique dont nous ne pouvons retracer les diverses phases, mais d'où il semble résulter que, si l'isomaltose n'existe pas en tant que produit d'hydratation de l'amidon, il n'en est pas de même du produit de synthèse découvert par Fischer.

*Préparation.* — Ce savant a obtenu l'isomaltose en abandonnant pendant 15 heures une solution de 100 gram. de glucose pur dans 400 gram. d'acide chlorhydrique de densité 1,19. Par addition d'alcool il sépare de ce liquide brunâtre des dextrines qui se sont formées en même temps que l'isomaltose ; les eaux-mères, traitées par l'éther, fournissent un précipité amorphe, qu'on lave rapidement avec un mélange d'alcool et d'éther, et qu'on sèche en le comprimant entre des doubles de papier filtre.

Ce précipité se transforme à l'air en un sirop, mélange de glucose, d'isomaltose et de produits indéterminés, dont on ne peut isoler directement l'isomaltose. On peut toutefois l'en séparer à l'état d'osazone par l'acétate de phénylhydrazine.

L'isomaltosazone qui se sépare par refroidissement diffère de la maltosazone par son point de fusion situé plus bas, 150-153<sup>1</sup>, par sa forme cristalline et sa solubilité beaucoup plus grande dans l'alcool absolu chaud.

L'acide chlorhydrique concentré la décompose en glucose et glucosone.

Donc, pas plus que Grimaux, Fischer n'a pu isoler ce sucre de synthèse différemment qu'à l'état d'osazone.

MM. Lindner et Düll<sup>1</sup> auraient isolé l'isomaltose en nature ; d'après eux, il se formerait dans une des phases de la saccharification de l'amidon.

Voici leur procédé : De l'amidon est saccharifié par du malt, la diastase est détruite par coction, et la liqueur ensemencée de levure de bière. Celle-ci détruit totalement le maltose, ce dont on s'assure en vérifiant qu'il ne se forme plus de maltosazone par la

---

<sup>1</sup> Lindner et Düll ; *D. ch. G.*, tom. XXVI, pag. 2553, 1893.

phénylhydrazine ; on soumet alors la liqueur à la dialyse, puis on précipite partiellement par addition d'alcool ; en dernier lieu, on obtient l'*isomaltose*.

*Propriétés.* — L'*isomaltose* ainsi préparé est une masse blanche, très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool éthylique et s'en séparant en flocons qui se réunissent en un sirop se solidifiant à la longue ; il est soluble dans l'alcool méthylique, dans lequel on peut le faire cristalliser. Il forme alors des cristaux blancs, durs, renfermant une molécule d'eau de cristallisation.

Ses solutions sont fortement dextrogyres, son pouvoir rotatoire spécifique serait :

$$[\alpha_D] = +140^\circ$$

La chaleur le détruit rapidement ; il réduit la liqueur cupropotassique, mais moins énergiquement que le maltose. Les acides dilués le dédoublent, comme le maltose, en deux molécules de dextrose.

La levure de bière le fait fermenter, mais incomplètement.

La diastase, par action prolongée, le transforme en son isomère le maltose (c'est la première fois que nous voyons un enzyme jouer un tel rôle).

Avec la phénylhydrazine il donne une osazone identique à l'*isomaltosazone* de Fischer.

D'après cet ensemble de réactions, l'*isomaltose* de Lintner se comporterait bien comme un individu chimique.

Cette conclusion a été vivement combattue par les chimistes anglais Ling et Baker, Brown et Morris<sup>1</sup>. Pour ces auteurs, l'*isomaltose* de Lintner n'est qu'un mélange de maltose et de dextrines. Le professeur Ost<sup>2</sup> partage cette façon de voir et considère même l'*isomaltose* de Fischer comme un mélange de glucose et de maltose.

Pour répondre à cette allégation, Fischer<sup>3</sup> a repris ses premiers

<sup>1</sup> *Loc. cit.*

<sup>2</sup> Ost ; *Chem. Zeit.*, pag. 1502, 1895.

<sup>3</sup> Fischer ; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 3024, 1895.

travaux ; il affirme l'existence de l'isomaltose, bien qu'il n'ait pu l'obtenir absolument pur ; il démontre que, contrairement au maltose (et contrairement à ce qu'avait avancé Lintner pour son isomaltose), il est fermentescible et que l'hydratation de ce disaccharide ne peut être obtenue par les enzymes de la levure de bière, alors que le maltose, au contraire, est interverti par ces ferment solubles.

Il démontre enfin que les propriétés de l'isomaltosazone sont très différentes de celles de la maltosazone, tout en reconnaissant toutefois l'impossibilité d'affirmer l'absolue pureté du produit sur lequel il a opéré.

En résumé, l'existence de l'isomaltose parmi les produits de la saccharification de l'amidon par la diastase est plus que douteuse, seul l'isomaltose de synthèse existerait, mais les différences qu'il présente avec le maltose ne sont pas aussi grandes qu'on l'avait admis tout d'abord.

#### Tréhalose $C^{12} H^{22} O^{11}$ , 2 $H_2O$ .

Au mois d'août 1857, le professeur Berthelot<sup>1</sup> annonçait à la Société de Biologie qu'il venait de découvrir, dans une sorte de manne, le tréhalose, dont est formé le nid du *Larinus Nidificans*, un nouveau sucre auquel il donnait, pour en rappeler l'origine, le nom de *Tréhalose*.

Quelques mois après, Mitscherlich<sup>2</sup> retirait d'un champignon, l'ergot de seigle, un sucre encore inconnu, qu'il désignait sous le nom de *Mycose*.

Muntz<sup>3</sup> retira plus tard ce même sucre de plusieurs variétés de champignons et l'identifia avec le sucre de Berthelot.

Enfin les expériences de Bourquelot<sup>4</sup> ont démontré que le tréha-

<sup>1</sup> Berthelot ; *Société de Biologie*, août 1857. — *Ann. Phys. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, tom. LV, pag. 272 et 291.

<sup>2</sup> Mitscherlich ; *Journ. für pr. chem.*, tom. LXXIII, pag. 70.

<sup>3</sup> Muntz ; *Bull. Soc. chim.*, vol. XX, pag. 219, 1873.

<sup>4</sup> Bourquelot ; Conférence sur le maltose et le tréhalose, faite au laboratoire de Friedel, 1893-1894, et *Journ. Ph. et Ch.*, tom. XXVII, pag. 497, 1893.

lose apparaît dans toutes les espèces de champignons au moment de la formation des spores, pour disparaître à la maturité; il jouerait dans ces végétaux le rôle d'aliment de réserve et serait assimilé au moment du besoin, après dédoublement préalable en monosaccharides simples sous l'influence d'un ferment soluble hydratant, sécrété par la plante, la *tréhalase*.

*Préparation.* — On retire aisément le tréhalose du tréhala par simple traitement à l'alcool bouillant, la liqueur filtrée cristallisée par refroidissement (Berthelot).

On peut encore le retirer à certaine époque des champignons; on les traite d'abord par l'alcool bouillant afin de détruire la tréhalase, on exprime la masse et on évapore la liqueur filtrée à consistance sirupeuse.

Ce sirop, additionné de 5 à 6 volumes d'alcool à 95°, laisse déposer certaines substances étrangères que l'on sépare par décantation ou filtration; on évapore à consistance d'extrait, on abandonne à cristallisation. Les cristaux apparaissent très lentement; il est bon de provoquer la cristallisation à l'aide d'un cristal précédemment obtenu (Bourquelot).

*Propriétés.* — Le tréhalose cristallise avec deux molécules d'eau en octaédres réguliers, brillants, durs, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu froid, plus solubles à chaud dans l'alcool à 90°.

Les solutions dévient fortement la lumière polarisée vers la droite sans phénomène de pauci ou multi-rotation; son pouvoir rotatoire spécifique est :

$$[\alpha]_D = +197^{\circ},3$$

Par la chaleur il fond à 100°, puis se déhydrate vers 130°; la masse privée d'eau se solidifie alors, pour entrer à nouveau en fusion à 210°. Chauffé plus énergiquement, il donne les produits de décomposition du glucose.

Les oxydants faibles sont sans action sur lui; il ne réduit pas la liqueur de Fehling: ce fait, joint à son dédoublement en deux molécules de dextrose, à la formation d'un éther octacétique et à l'ab-

sence d'osazone, doit lui faire attribuer une constitution analogue à celle du saccharose.

L'hydratation ou *inversion* de ce disaccharide peut avoir lieu, comme pour les sucres précédemment étudiés, sous l'influence des acides minéraux dilués ou des ferment solubles. Elle donne naissance à deux molécules de dextrose.

Avec les *acides*, les meilleurs résultats sont obtenus, d'après Bourquelot<sup>1</sup> et Winterstein<sup>2</sup>, par l'acide sulfurique dilué (2%) ; l'hydratation est plus lente que pour les autres disaccharides, mais est à peu près complète en 5 heures.

L'hydratation dédouble ce disaccharide en deux molécules de dextrose, ce que Bourquelot<sup>3</sup> a démontré par l'examen polarimétrique des liqueurs et Maquenne<sup>4</sup> par les caractères de l'osazone obtenue.

Certains *ferments solubles* peuvent également dédoubler complètement le tréhalose en deux molécules de glucose.

Bourquelot<sup>5</sup> a retiré d'une moisissure, *Aspergillus niger*, un tel ferment soluble différent suffisamment des enzymes connus : invertine, diastase, émulsine, maltase, pour constituer un individu chimique ; ce savant lui a donné, suivant la nomenclature usuelle, le nom de *tréhalase*.

Sous l'influence de la levure de bière, le tréhalose fermente, comme l'avait démontré Berthelot, mais lentement et incomplètement (Bourquelot)<sup>6</sup>. D'après Muntz, certains microbes anaérobies lui font subir la fermentation alcoolique.

*Ethers.* — Les acides dilués hydratent donc le tréhalose ; plus concentrés, ils peuvent donner naissance à des éthers, soit qu'on emploie la méthode directe de Berthelot ou les méthodes indirectes de Schutzenberger et de Baumann.

Ainsi le tréhalose, traité par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc, se transforme en éther octacétique.

<sup>1</sup> Bourquelot ; *Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, tom. XI, pag. 353.

<sup>2</sup> Winterstein ; *D. ch. G.*, tom. XXVI, pag. 3094, 1894.

<sup>3</sup> Bourquelot ; *loc. cit.*

<sup>4</sup> Maquenne ; *Journ. Ph. et Ch.*, tom. XIX, pag. 372, 1889.

<sup>5</sup> Bourquelot ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XI, pag. 354, 1894.

Mélibiose  $C^{12}H^{22}O^{11}$ 

Ce disaccharide n'est pas un produit naturel, il se forme dans l'une des phases du dédoublement d'un trisaccharide, *le raffinose*, par les acides ou les ferment.

Il a été découvert par Scheibler et Mittelmeier<sup>1</sup> parmi les produits d'hydratation du raffinose à côté du lévulose qui en résulte également.

C'est qu'en effet le raffinose peut être considéré comme provenant de la condensation de trois molécules d'hexoses: *galactose*, *dextrose*, *lévulose*; ce dernier se détruisant plus facilement que les deux autres, c'est lui qui se détache d'abord; il en résulte la formation d'un disaccharide: le *mélibiose*, que sa composition chimique rapproche du lactose.

*Préparation.* — Si on détache la molécule de lévulose par hydratation au moyen des acides, on séparera le mélibiose qui en résulte par addition d'alcool fort au sirop bouillant.

Si, pour le préparer, on a recours à une fermentation incomplète du raffinose par la levure haute, le lévulose sera détruit au fur et à mesure de sa formation, le mélibiose ne sera pas altéré (Bau).

*Propriétés.* — C'est un corps amorphe, fortement dextrogyre

$$[z_0] = +127^{\circ},3$$

réduisant la liqueur de Fehling, se dédoublant par l'action prolongée des acides dilués en une molécule de galactose et une molécule de dextrose.

Par la levure de bière basse, vigoureuse, il fermenté en totalité; or on peut extraire de cette levure un enzyme, la *mélibiase*<sup>2</sup>, qui dédouble le mélibiose; une levure de bière haute ne l'attaque pas.

Avec la phénylhydrazine il donne une osazone caractéristique fondant à 176°-178°, soluble dans l'eau chaude.

<sup>1</sup> Scheibler et Mittelmeier; *D. ch. G.*, tom. XIX, pag. 70, 1886.

<sup>2</sup> Fischer; *Zeit. phys. Ch.*, tom. XXVI, pag. 60.

Les acides peuvent le convertir en éthers ; ainsi l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, le transforme en éther octoacétique.

**Turanose  $C^{12}H^{22}O^{11}$ .**

Ce sucre, comme le précédent, prend naissance dans l'hydratation incomplète d'un trisaccharide, le *mélézylose*.

Alekhine<sup>1</sup> l'a obtenu en hydrolysant à froid, par l'acide sulfurique dilué, le mélézylose retiré de la manne du Turkestan, jusqu'à ce que la liqueur ait atteint un pouvoir rotatoire égal à + 63° ; l'addition d'alcool fort en précipite un sucre, auquel l'auteur a donné le nom de Turanose (ou touranose), qui rappelle le lieu de provenance de la manne dont il a été extrait.

Ce disaccharide est amorphe, dextrogyre  $[\alpha_D] = 65\text{--}68^\circ$ ; son pouvoir réducteur est environ moitié moindre que celui du glucose 45 %; il se combine à la phénylhydrazine en donnant une osazone cristallisée, fondant à 215-220°, soluble dans l'eau chaude. Il se combine à la soude en donnant le dérivé  $C^{12}H^{21}O^{11}Na$ , qui confirme la formule  $C^{12}H^{22}O^{11}$ .

L'acide sulfurique dilué ne l'hydrolyse qu'à chaud, il se dédouble alors en deux molécules d'un même hexose : le dextrose.

**TRISACCHARIDES**

**Saccharotrioses.**

Le groupe des trisaccharides comprend les sucres qui résultent de l'union de trois molécules d'hexoses avec élimination de deux molécules d'eau. Le plus important est le raffinose ; c'est par lui que nous commencerons l'étude de ces polysaccharides.

---

<sup>1</sup> Alekhine ; *Ann. Ph. Ch.*, tom. XVIII, pag. 532, 6<sup>e</sup> série, 1887.

**Raffinose  $C^{18}H^{32}O^{16}, 5H_2O$ .**

De même que le *tréhalose*, le *raffinose* a été découvert successivement par plusieurs savants qui, ignorant les travaux de leurs devanciers ou croyant avoir isolé un sucre nouveau, lui donnèrent des noms différents.

Retiré d'abord par Johnston de la manne d'Australie, exsudation sucrée qui découle de certains eucalyptus, il fut étudié par Berthelot<sup>1</sup>, qui lui donna le nom de *mélitose* et reconnut que sa constitution répondait à celle d'un trisaccharide.

Plus tard, Loiseau<sup>2</sup> l'isolait des mélasses de betterave, résidus des raffineries, et, pour rappeler son origine, l'appelait : *raffinose*.

C'est encore ce même sucre que Ritthausen<sup>3</sup> et Böhm<sup>4</sup> rencontrèrent dans la graine de coton (*gossypium*) et dont ils firent le *gossypose*.

La difficulté d'obtenir ce trisaccharide dans un état de pureté absolue rend compte des différences observées par ces savants dans les propriétés d'un même sucre : le *mélitose* de Berthelot.

En effet, ce dernier, par cristallisation répétée du sucre extrait de la manne d'Australie, en a séparé du *raffinose*; d'autre part, Scheibler<sup>5</sup>, comparant le *raffinose* au *gossypose*, a reconnu que ces deux sucres ont une constitution et des propriétés identiques.

Enfin Tollens et Rischbieth<sup>6</sup> ont fait disparaître la seule différence existant encore entre le *raffinose* et le *mélitose*, en montrant que ces deux sucres, à l'état de pureté, ont un pouvoir rotatoire identique.

Done mélitose, raffinose, gossypose, ne sont qu'un seul et même sucre, pour lequel le nom de *raffinose* a prévalu, bien qu'il eût été

<sup>1</sup> Berthelot; *Ann. Phys. Chim.*, tom. XLVI, 3<sup>e</sup> sér., pag. 66, et *C. R.*, tom. CIII, pag. 533.

<sup>2</sup> Loiseau; *C. R.*, tom. LXXII, pag. 1052.

<sup>3</sup> Ritthausen; *Journ. für pr. Ch.*, 2<sup>e</sup> série, tom. LXIX, pag. 351.

<sup>4</sup> Böhm; *Ibid.*, 2<sup>e</sup> série, tom. XXX, pag. 37.

<sup>5</sup> Scheibler; *D. ch. G.*, tom. XVIII, pag. 1409, 1885.

<sup>6</sup> Tollens et Rischbieth; *D. ch. G.*, tom. XVIII, pag. 2611, 1885.

plus juste de lui conserver la dénomination de mélitose donnée par Berthelot, qui l'a découvert le premier, ou encore, pour respecter cette priorité et rappeler sa constitution, celle de *mélitrose* proposée par Scheibler.

*Origine.* — Le raffinose a été rencontré dans la manne d'Australie, les graines de coton, l'orge, les germes de blé, les semences de soja *hispida* (?), les mélasses de betterave de France et d'Amérique, mais n'existerait pas dans les mélasses de canne (Scheibler).

*Préparation.* — On extrait le raffinose des mélasses de betterave, qui le renferment en notable quantité, surtout quand elles ont été obtenues par le procédé Steffen (voir à ce sujet un article de Horsin-Déon paru dans le *Bulletin de la Société chimique*, tom. 13, pag. 85 ; 1895).

Scheibler<sup>1</sup> a indiqué une méthode d'extraction basée sur l'insolubilité du sucrate monostrontianique, qui se forme *à froid* par addition de strontiane aux mélasses, alors que dans ces conditions le raffinose ne se combine pas ; on peut ainsi éliminer la majeure partie du saccharose.

Dans la liqueur filtrée reste le raffinose, accompagné encore d'un peu de saccharose et de toutes les impuretés qui constituent les mélasses.

On sépare ces deux sucres en les précipitant *à chaud*, par une nouvelle addition de strontiane, à l'état de raffinosate et de sucrate distrontianiques, tous deux insolubles.

Ce précipité, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par un courant de gaz carbonique ; on obtient ainsi une solution de raffinose et de saccharose.

En la traitant *à froid* par de la strontiane, on en sépare une nouvelle quantité de sucrate monostrontianique, le raffinose ne donnant pas dans ces conditions de raffinosate insoluble ; en répétant ce traitement plusieurs fois, on élimine à peu près tout le saccharose.

Enfin on ajoute à ce sirop de l'alcool fort, qui dissout le saccha-

---

<sup>1</sup> Scheibler ; *D. ch. G.*, tom. XVIII, pag. 1049, 1885.

rose, le raffinose peu soluble se sépare en une couche sirupeuse qui, traitée plusieurs fois par l'alcool, finit par cristalliser.

Stone et Baird<sup>1</sup> séparent le raffinose des mélasses de betterave américaine en précipitant le saccharose et le raffinose à l'état de combinaisons plombiques.

Le précipité mis en suspension dans l'eau est décomposé par l'anhydride carbonique ; le mélange de saccharose et de raffinose ainsi obtenu est purifié par une nouvelle précipitation par la strontiane à chaud et décomposition par le gaz carbonique ; enfin le raffinose est extrait du sirop par traitement à l'alcool méthylique, qui ne dissout pas le saccharose. La solution méthylique par évaporation laisse déposer des cristaux de raffinose.

*Propriétés.* — Le raffinose cristallise en prismes aciculaires renfermant cinq molécules d'eau de cristallisation ; sa saveur est moins sucrée que celle du saccharose. Il est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool méthylique, peu soluble dans l'alcool éthylique fort.

Ses dissolutions sont fortement dextrogyres :  $[\alpha_0] = +105^{\circ}5$  et ne présentent pas de variation dans leur pouvoir rotatoire.

Un mélange de saccharose et de raffinose dévierait donc plus fortement la lumière polarisée qu'un même poids de saccharose pur, ce qui a valu dans l'industrie le nom de *plus sucre* au raffinose.

*Poids moléculaire.* — La solubilité dans l'eau de ce polysaccharide a permis à Tollens et Mayer<sup>2</sup> d'en déterminer le poids moléculaire par la méthode cryoscopique. Les valeurs expérimentales se rapprochent suffisamment de la valeur calculée 594, pour qu'on puisse lui attribuer la formule de Scheibler :  $C^{18}H^{32}O^{16}, 5H_2O$ .

De Vries<sup>3</sup> est arrivé à la même conclusion en déterminant la force osmotique de solutions diluées de raffinose et la comparant à celle du sucre de canne.

<sup>1</sup> Stone et Baird ; *Am. chem. journ.*, tom. XIX, pag. 116, 1897.

<sup>2</sup> Tollens et Mayer ; *D. ch. G.*, tom. XXI, pag. 1566, 1888.

<sup>3</sup> De Vries ; *C. R.*, tom. CVI, pag. 751.

La chaleur déhydrate d'abord le raffinose vers 100°, puis le carmélise ; il brûle enfin sans résidu.

Les oxydants faibles sont sans action sur lui ; il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Une oxydation plus énergique, par l'acide azotique, le transforme en acide mucique (22 %), ce qui indique la présence de galactose dans sa molécule, il se forme en même temps de l'acide saccharique qui provient du dextrose.

*Hydratation, inversion.* — La présence de dextrose, galactose, lévulose dans la molécule de raffinose, que l'on pourrait en partie déduire des réactions précédentes, est confirmée par l'étude des produits d'hydratation de ce sucre (Gans, Tollens, Hadicke)<sup>1</sup>.

Cette hydratation, qui peut s'effectuer sous l'influence des acides minéraux dilués ou des ferment solubles, donne en effet naissance à trois hexoses : galactose, dextrose, lévulose, et la liqueur qui en résulte réduit fortement la liqueur cupro-potassique.

Par les *acides dilués* nous avons déjà vu, en étudiant le mélibiose, que l'on pouvait ne fixer sur ce dernier saccharide qu'une seule molécule d'eau et le scinder ainsi en un monosaccharide, le lévulose, et en un disaccharide, le mélibiose (Scheibler et Mittelmeier) ; ce dernier sucre lui-même se scindera à son tour en dextrose et galactose par action plus prolongée de l'acide hydratant.

Par les *ferments solubles*, l'hydratation peut encore être totale ou partielle ; d'après Bourquelot, les produits de sécrétion de l'*Aspergillus niger* renfermeraient un enzyme hydratant le raffinose.

Des travaux de Berthelot<sup>2</sup> et de Scheibler et Mittelmeier<sup>3</sup>, il résulte que la levure haute ne peut détacher du raffinose que la molécule de lévulose, celle-ci étant détruite au fur et à mesure en alcool et anhydride carbonique, tandis que la levure basse, plus énergique, fait

---

<sup>1</sup> Gans, Tollens, Hadicke ; *Lieb. Ann.*, tom. CCXXXVIII, pag. 308, et tom. CCXLIX, pag. 223.

<sup>2</sup> Berthelot ; *C. R.*, 108, pag. 548.

<sup>3</sup> Scheibler et Mittelmeier ; *D. ch. G.*, tom. XXII, pag. 1678 ; tom. XXIII, pag. 1438, 1889-90.

fermenter en totalité ce même sucre, après l'avoir dédoublé, suivant toute probabilité, en ses trois hexoses constituants.

*Éthers.* — Les acides dilués hydrolysent le raffinose, les acides plus concentrés peuvent en former les éthers, surtout par les méthodes indirectes ; c'est ainsi que, par l'action de l'anhydride acétique et l'acétate de soude, Scheibler et Mittelmeier ont pu préparer l'éther undécacétique ; dans les mêmes conditions, Tanret<sup>1</sup> a obtenu un éther dont la composition se rapprocherait plutôt de l'éther dodécacétique.

*Autres combinaisons.* — Les alcalis ne jaunissent pas les solutions de raffinose, mais peuvent s'y combiner ; les alcalino-terreux et certains hydrates métalliques réagissent de la même façon. Les combinaisons ainsi formées sont analogues à celles du saccharose ; l'anhydride carbonique les décompose.

Nous avons vu que la formation à chaud du dérivé distrontianique insoluble était utilisée pour l'extraction du raffinose.

Il en est de même du raffinosate triplombique, qui se sépare quand on additionne une solution de ce sucre, d'acétate de plomb et d'ammoniaque.

Enfin le raffinose donne avec la phénylhydrazine une osazone fusible à 187°-189° (Rischbieth et Tollens)<sup>2</sup>.

#### Mélézitose $C^{18}H^{32}O^{16}$ , $2H_2O$ .

De la manne de Briançon, exsudation sucrée fournie par le mélèze (*Pinus larix*, Conifères), Berthelot<sup>3</sup> a retiré un sucre auquel il a donné, pour rappeler son origine, le nom de : *Mélézitose*. Ce même sucre a été retrouvé plus tard par Villiers<sup>4</sup>, dans une manne provenant des Indes, récoltée sur le tronc d'une légumineuse, l'*Alhagi Maurorum*.

<sup>1</sup> Tanret; *Bull. Soc. chim.*, tom. XIII, pag. 265, 1895.

<sup>2</sup> Rischbieth et Tollens; d'après Tollens; *Hydrates de carbone*, pag. 157.

<sup>3</sup> Berthelot; *Ann. Phys. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, tom. LV, pag. 282.

<sup>4</sup> Villiers; *Bull. Soc. chim.*, tom. XVII, pag. 98, 1877.

Alekhine<sup>1</sup> a pu en extraire une quantité notable de la manne de Turkestan, fournie par le même arbrisseau, et connue dans le pays d'origine sous le nom de *Térenjabine*; l'étude des produits de son dédoublement par les acides lui a fait considérer ce sucre comme un trisaccharide; il se dédoublerait, en effet, sous l'influence des acides dilués et froids, en une molécule de dextrose et une molécule d'un disaccharide, le turanose; ce dernier, hydraté par le même acide à chaud, donnerait, à son tour, deux molécules de dextrose. Le méllezitose serait donc bien un trisaccharide provenant de la condensation de trois molécules de dextrose.

Toutes les variétés d'*Alhagi* ne produiraient pas une manne identique, puisque, d'après Orloff<sup>2</sup>, la manne de l'*Alhagi Camelorum* renfermerait du saccharose et non du méllezitose. Il est bon de rappeler, à ce sujet, que Villiers avait isolé, de l'échantillon qu'il avait eu entre les mains, une certaine quantité de saccharose, alors que Alekhine prétend n'en avoir jamais obtenu.

Ces faits donneraient à penser que l'échantillon analysé par Villiers n'était qu'un mélange de ces deux mannes fait inconsciemment par les indigènes au moment de la récolte!

Tout récemment, Maquenne<sup>3</sup> a pu retirer de la miellée de tilleul, qui en renferme jusqu'à 40 %, ce même sucre, le méllezitose.

Comme le raffinose, ce trisaccharide se trouve donc très répandu dans le règne végétal.

*Préparation.* — Le méllezitose étant très soluble dans l'eau, il suffit d'épuiser par ce solvant les mannes qui le renferment ou les feuilles de tilleuls atteints de la miellée, pour l'obtenir en dissolution. Ce sirop, purifié au noir animal et concentré convenablement, laisse déposer, surtout en présence d'un peu d'alcool, des cristaux que l'on purifie par lavages à l'alcool.

*Propriétés.* — Les solutions aqueuses de méllezitose donnent naissance à de beaux cristaux à faces bien développées, appartenant

<sup>1</sup> Alekhine; *Ann. Phys. et Chim.*, 6<sup>e</sup> série, tom. XIII, pag. 532, 1889.

<sup>2</sup> Orloff; *Journ. Soc. Chim. Phys. R.*, tom. XXIX, pag. 614, 1897; d'après *Bull. Soc. chim.*, tom. XX, pag. 416, 1898.

<sup>3</sup> Maquenne; *Bull. Soc. chim.*, tom. IX, pag. 725, 1893.

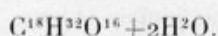
au système rhomboïdal, présentant, d'après Villiers, des formes aciculaires que n'a pu observer Alekhine (ces formes aciculaires ne seraient-elles pas dues à la présence d'un peu de saccharose ?), cristallisant avec deux molécules d'eau qu'ils peuvent perdre à 100°.

Très solubles dans l'eau, ils sont faiblement dissous par l'alcool fort et pas du tout par l'alcool absolu.

Le pouvoir rotatoire des solutions varie, comme c'est le cas général, avec la concentration, mais ne présente pas le phénomène de multi-rotation. Le pouvoir rotatoire spécifique est donné par la formule d'Alekhine :

$$[\alpha]_D = +83^\circ + 0,07014 \rho.$$

Le poids moléculaire du méllezitose, déterminée par la méthode de Raoult, répond bien à la formule



La chaleur le fluidifie vers 147-148°, puis le décompose. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

*Hydratation, inversion.* — L'hydratation peut être effectuée par les acides dilués ou les ferment solubles.

Par les acides dilués (acide sulfurique à 2 %), l'hydrolyse peut avoir lieu à froid, mais alors l'inversion s'arrête quand la solution présente une déviation spécifique de +63° ; la molécule s'est scindée en un hexose et un disaccharide : le dextrose et le turanose. Si on élève alors la température du mélange, le pouvoir rotatoire spécifique décroît jusqu'à +53°, à ce moment l'hydrolyse est complète ; le turanose s'est à son tour dédoublé en deux molécules de dextrose (Alekhine).

Par les ferment solubles on peut encore hydrater le méllezitose ; les produits de sécrétion de l'*Aspergillus niger* renferment, d'après Bourquelot et Hérissey, un enzyme dédoublant ce sucre en dextrose et turanose. La diastase et l'invertine seraient sans action sur lui, aussi ne fermente t-il pas en présence de levure de bière (Alekhine) ;

*Combinaisons.* — Il se combine aux acides en donnant des éthers.

Alekhine a pu préparer, par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, l'éther undéciacétique.

Il peut aussi se combiner aux bases et réagit sur la phénylhydrazine en donnant une osazone fusible à 172°, quoique il ne réduise pas la liqueur de Fehling, ce qui semblerait indiquer l'absence de fonction aldéhydique libre. Maquenne<sup>1</sup> a montré que l'osazone formée n'était qu'un mélange de *phénylglucosazone* et de *phénylturanosazone*, l'acide acétique du réactif de Fischer ayant d'abord dédoublé le méllezitose en ces deux sucres réducteurs.

**Gentianose C<sup>18</sup>H<sup>32</sup>O<sup>16</sup>**

En 1881, Arthur Meyer<sup>2</sup> retirait de la racine de gentiane une matière sucrée à laquelle il donna le nom de *gentianose*.

Il attribua à ce sucre la formule probable C<sup>36</sup>H<sup>66</sup>O<sup>31</sup> et détermina, non d'une façon bien précise à cause du manque de substance, quelques-unes de ses propriétés.

Tout récemment (1898), le professeur Bourquelot a repris, sur des quantités plus considérables, l'étude de ce sucre, qui semble devoir prendre place parmi les trisaccharides<sup>3</sup>.

*Préparation.* — Bourquelot et Nardin<sup>4</sup> le retirent de la racine de gentiane fraîche. Par un traitement préalable à l'alcool bouillant on détruit d'abord tout enzyme hydrolysant ; on exprime la masse et on distille la liqueur pour en récupérer l'alcool ; le liquide restant dans la cornue est neutralisé par addition de carbonate de chaux, filtré et évaporé au bain marie à consistance d'extrait.

Cet extrait est dissous dans la moitié de son poids d'eau et additionné de quatre fois et demie son poids d'alcool à 75° ; on laisse

<sup>1</sup> Maquenne ; *Bull. Soc. chim.*, tom. IX, pag. 727, 1893.

<sup>2</sup> A. Meyer ; *Zeit. f. phy. ch.*, tom. VI, pag. 135, 1882.

<sup>3</sup> Nous n'avons pu trouver, dans les diverses publications, de détermination de poids moléculaires du gentianose ; toutefois il est classé parmi les trisaccharides dans l'ouvrage de MM. Berthelot et Jungfleisch : *Chimie organique*, 1898.

<sup>4</sup> Bourquelot et Nardin ; *Journ. Ph. Ch.*, tom. VII, pag. 289, 1898.

reposer quelques heures, et on décante pour séparer la liqueur d'un dépôt visqueux formé au fond du récipient.

La liqueur alcoolique, abandonnée à elle-même, laisse lentement déposer des cristaux formant une croûte blanche adhérente à la paroi du ballon.

On les purifie par cristallisations répétées dans l'alcool.

*Propriétés.* — Le gentianose cristallise anhydre en tables lamelleuses blanches, peu sucrées, très solubles dans l'eau, fusibles à 207-209° et brûlant sans résidu.

Sa déviation spécifique est dextrogyre,  $[\alpha_0] = +31^{\circ},27$  sans phénomène de multirotation.

Il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

*Hydratation, inversion.* — Le terme d'inversion pour désigner l'hydratation est ici justifié. En effet, après hydrolyse, obtenue par les acides dilués ou les ferment solubles, la déviation devient nettement lévogyre,  $[\alpha_0] = -20^{\circ}$  environ. La liqueur paraît alors être constituée par un mélange fermentescible de dextrose et de lévulose, son pouvoir réducteur est celui du glucose (Meyer).

L'hydrolyse par les ferment a été particulièrement étudiée par Bourquelot<sup>1</sup>, qui a montré l'existence, dans les tissus du *Gentiana acaulis*, d'un ferment soluble possédant la propriété de dédoubler le gentianose ; l'existence de cet enzyme à côté du sucre, aliment de réserve, vient confirmer la théorie soutenue par ce savant que tout polysaccharide doit être dédoublé en ses constituants simples : les hexoses, avant d'être assimilé par un organisme.

Les produits de sécrétion de l'*Aspergillus niger* renferment aussi un ferment semblable, puisque, d'après le même auteur, ils hydrolysent complètement le gentianose.

L'émulsine, la ptyaline, la diastase, sont sans action sur ce sucre, l'invertine le dédouble, mais incomplètement, et fait fermenter les hexoses mis en liberté.

Se basant sur ces observations, Bourquelot a émis l'hypothèse

---

<sup>1</sup> Bourquelot ; *Journ. Ph. Ch.*, tom. VII, pag. 369, 1898.

que les hexoses, constituant la molécule de gentianose, y sont groupés en partie à l'état de saccharose dédoublé par l'invertine, et en partie en l'état de polysaccharide plus complexe que dédoublerait un des enzymes sécrétés par l'*Aspergillus*.

**Stachyose  $C_{18}H_{32}O_{16}$ , 3 H<sub>2</sub>O**

Les crosnes comestibles, tubercules du *Stachys tuberifera*, renferment une matière sucrée qui en a été extraite par von Planta, et dont l'étude a été faite par ce chimiste en collaboration avec Schulze<sup>1</sup>. Pour rappeler son origine, ces auteurs lui ont donné le nom de *Stachyose*.

*Préparation.* — Le stachyose est retiré du jus obtenu par expression des tubercules. Ce jus est traité par l'acétate de plomb et le nitrate mercurique, qui en séparent les matières albuminoïdes. L'excès de ces sels est précipité par un courant d'hydrogène sulfuré; la liqueur filtrée est évaporée, après neutralisation par l'ammoniaque, jusqu'à consistance sirupeuse.

L'addition d'alcool en sépare une substance semblable à de la mélasse que l'on redissout, après l'avoir séparée de la liqueur alcoolique surnageante, dans l'eau.

Cette solution renferme le stachyose accompagné encore de quelques impuretés, dont on le débarrasse par traitement à l'acide phosphotungstique; après filtration on se débarrasse de l'excès de ce réactif par la baryte, et de l'excès de baryte par l'anhydride carbonique.

Enfin, la liqueur évaporée est additionnée d'alcool, qui en précipite le stachyose sous forme de flocons blancs.

On le purifie par plusieurs redissolutions dans l'eau et précipitations par l'alcool.

---

<sup>1</sup> Voir Planta et Schulze; *D. ch. G.*, tom. XXIII, pag. 1692, et tom. XXIV, pag. 2705, 1890-1891.

*Propriétés.* — Le stachyose cristallise avec trois molécules d'eau dans le système anorthique ; sa saveur est très légèrement sucrée ; il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Ses dissolutions dévient fortement la lumière polarisée vers la droite, son pouvoir rotatoire spécifique est :  $[\alpha_D] = + 148^\circ$ .

De son poids moléculaire, déterminé par la méthode cryoscopique, on peut déduire la formule  $C^{18}H^{32}O^{16}, 3H_2O$ .

Le stachyose ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais l'acide azotique le transforme en une quantité telle d'acide mucique que l'on peut en déduire que sa molécule renferme environ la moitié de son poids de galactose.

*Hydratation, inversion.* — L'hydratation, effectuée à l'aide d'un acide minéral dilué, donne une liqueur réduisant fortement la liqueur cupro-potassique ; elle renferme en effet trois monosaccharides : galactose, dextrose, lévulose.

La présence de ces trois hexoses se démontre de la façon suivante. Le sirop résultant de l'hydrolyse du stachyose, convenablement concentré, laisse déposer la presque totalité du galactose qui cristallise facilement ; une partie des eaux-mères, oxydée par l'acide azotique et additionnée de carbonate de potassium et d'acide acétique, abandonne des cristaux de saccharate acide de potassium, ce qui indique la présence du dextrose ; quant au lévulose, il est retiré en nature d'une autre partie des eaux-mères par dissolution dans le mélange éthéro-alcoolique, et caractérisé par sa rotation gauche et la coloration rouge qu'il donne quand on le traite par la phloroglucine et l'acide chlorhydrique concentré (réactif de Séliwanoff).

Donc le stachyose proviendrait de la condensation de trois hexoses : galactose, lévulose, dextrose. Cette constitution rappelle celle du rafinose, mais le rapport dans lequel ces trois hexoses entrent dans la molécule serait tout différent ; d'après les auteurs, trois groupes galactose seraient unis à deux groupes glucose et un groupe lévulose, ou à deux groupes lévulose et un groupe glucose, ce qui en ferait un hexasaccharide. Or, le poids moléculaire déterminé par ces chimistes répondrait plutôt à un trisaccharide.

La constitution chimique de ce sucre n'est donc pas encore nettement établie.

**POLYSACCHARIDES.**

Dans cette dernière famille de saccharides, de beaucoup la plus importante et par le nombre et par la nature des corps qu'elle renferme, nous placerons toutes les substances résultant de l'union de  $n$  molécules d'hexoses avec élimination de  $n$  molécules d'eau, et susceptibles, sous l'influence des agents d'hydratation, de régénérer ces  $n$  molécules de glucoses; ce sont les *hexosanes*, répondant à la formule générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

La valeur de  $n$  y est généralement indéterminée; elle varie dans de larges mesures suivant les auteurs, mais est toujours assez élevée; c'est qu'en effet, la détermination du poids moléculaire de substances aussi condensées est des plus difficiles, les résultats expérimentaux étant très variables; aussi leur constitution n'est-elle souvent basée que sur des vues théoriques.

Certains de ces polysaccharides provenant de l'hydratation, c'est-à-dire du dédoublement d'une substance-mère, on peut naturellement en déduire que leur molécule est moins complexe que celle du corps qui les engendre; c'est ainsi que, sans connaître d'une façon précise la valeur de  $n$  dans les diverses dextrines, on peut admettre qu'elle est inférieure à celle qu'elle possède dans la formule de l'amidon; nous pourrons donc étudier ces corps par ordre de complexité croissante.

D'autre part, les polysaccharides, par hydrolyse, se scindent en plusieurs molécules d'un même hexose ou d'hexoses différents; nous étudierons d'abord toutes les substances qui engendrent par hydratation du *dextrose*, nous les réunirons sous la désignation générale de *glucosanes*; nous étudierons ensuite les *galactanes* se dédoublant par hydrolyse en  $n$  molécules de *galactose*, les *mannanes* donnant naissance à du *mannose*, les *lévulanes* n'engendrant que du *lévulose*, enfin nous dirons quelques mots des polysaccharides mixtes que l'hydratation dédouble en deux hexoses différents, tels que les *lévulo-galactanes*, qui se scindent en *lévulose* et *galactose*.

## GLUCOSANES.

1<sup>o</sup> Dextrines.

La fixation de  $n$  molécules d'eau sur l'amidon, polysaccharide répondant à la formule générale  $(C_6H_{10}O_5)^n$ , le transforme en  $n$  molécules de glucose ; mais on comprend facilement qu'une molécule aussi complexe (d'après certains auteurs  $n$  serait au moins égal à 100) puisse, en fixant  $n \cdot x$  molécules d'eau, donner naissance à toute une série de composés intermédiaires : *les dextrines*.

Ce terme de *dextrine* a été créé par Biot, qui, en 1815, observa qu'une dissolution, obtenue par ébullition prolongée de l'amidon, déviait fortement la lumière polarisée vers la droite.

La dextrine joue dès lors un grand rôle dans la théorie de la saccharification de l'amidon ; considérée d'abord comme une *modification isomérique* de l'amidon, on pensait avec Payen, que par fixation d'eau elle se transformait en glucose.

Musculus<sup>1</sup> fut le premier à réfuter cette théorie ; pour lui, les agents d'hydratation scindent la molécule d'amidon en une molécule de dextrine et en une molécule de glucose ; *la dextrine n'engendre plus le glucose, elle est engendrée en même temps que lui*.

Mais les recherches d'autres savants font découvrir toute une série de corps analogues ; le terme de dextrine prend une signification générique, et, pour mettre en évidence les propriétés qui les distinguent, on crée les *amylodextrines*, corps soluble se colorant en bleu, comme l'amidon, par l'iode, les *érythro-dextrines*, se colorant en rouge par le même réactif, les *achroo-dextrines* ne se colorant pas du tout (Brücke-Grüsmayer)<sup>2</sup>.

Les méthodes de séparation se perfectionnant encore, de nouvelles dextrines viennent se placer à côté de celles déjà connues, et alors naissent les *érythro-dextrines* et *achroo-dextrines*  $\alpha$ .  $\beta$ .  $\gamma$ .  $\delta$ , etc.

Ces différentes substances, toutes solubles dans l'eau, se différen-

<sup>1</sup> Musculus ; *Ann. Phys. Chim.*, tom. LX, pag. 203, 3<sup>e</sup> série.

<sup>2</sup> Grusmayer-Brücke ; d'après *Mon. Sc. Qu.*, tom. XXIX, pag. 521, 1887.

cieraient, indépendamment de leur action sur l'iode, par leur *pouvoir rotatoire* et leur *pouvoir réducteur*; Musculus et Gruber<sup>1</sup>, Lintner et Düll<sup>2</sup>, en ont décrit plusieurs qui, sous la même désignation, présentent des propriétés différentes.

Enfin, Herzfeld<sup>3</sup> est venu ajouter à ce groupe une nouvelle dextrine qui répondrait à une formule de constitution plus simple: la *maltodextrine*; Brown et Morris<sup>4</sup> ont confirmé l'existence de cette substance, alors que Lintner et Düll la considèrent comme un mélange de dextrines et de maltose.

Il existerait donc toute une série de dextrines se différenciant entre elles non seulement par leur action sur l'iode, mais encore par leur pouvoir rotatoire et leur pouvoir réducteur; or Biot admettait que toutes les dextrines avaient un même pouvoir rotatoire et en avait conclu à l'identité de leur constitution chimique et de leur grandeur moléculaire.

Brown et Morris admettent aussi un même pouvoir rotatoire pour toutes les dextrines, mais leur attribuent un pouvoir réducteur nul.

Effront<sup>5</sup> a réussi à préparer des dextrines absolument pures, en détruisant les parties fermentescibles par le ferment lactique et confirme les faits avancés par Brown et Morris; il semblerait donc que les différences de pouvoir rotatoire et de pouvoir réducteur observées entre les diverses dextrines ne seraient dues qu'à la présence de quantités variables de sucres réducteurs.

Toutefois, ces derniers auteurs admettent l'existence de dextrines de constitution chimique et de poids moléculaire différents, offrant des résistances plus ou moins grandes à l'action hydrolysante des ferment ou des acides.

Effront et Lintner et Düll attribuent même aux dextrines provenant de la saccharification de l'amidon par les acides, une constitution chimique très différente de celles qui sont obtenues par l'action

<sup>1</sup> Musculus et Gruber; *Bull. Soc. chim.*, tom. XXX, pag. 54, 1870.

<sup>2</sup> Lintner et Düll; *D. ch. G.*, tom. XXVI, pag. 2533, 1893.

<sup>3</sup> Herzfeld; *D. ch. G.*, tom. XII, pag. 2121, et tom. XIII, pag. 267, 1879-80.

<sup>4</sup> Brown et Morris; *Lieb. Ann.*, tom. CCXXXI, pag. 122.

<sup>5</sup> Effront; *M. Sc. Qu.*, tom. XXIX, pag. 540, 1887.

du malt ; tout récemment, H. Johnson<sup>1</sup> a soutenu cette même hypothèse.

De ce qui précède, il résulte qu'on doit considérer ce terme de *dextrine* comme s'appliquant au mélange des corps résultant de l'hydratation incomplète de l'amidon ; il est impossible, à l'heure actuelle, d'en séparer nettement les divers termes.

Ces substances intermédiaires doivent d'ailleurs varier suivant les conditions physiques et chimiques de l'opération, aussi peut-on considérer la marche de la désintégration de la molécule d'amidon comme n'étant pas encore entièrement connue.

Les dextrines ne proviennent pas seulement de l'hydrolyse des produits végétaux ; Limpicht<sup>2</sup> a retiré de la viande de cheval des substances dextriniformes et en attribue l'origine à une hydratation du glycogène.

De semblables substances ont encore été préparées par voie de synthèse. Musculus<sup>3</sup>, Gauthier<sup>4</sup>, Grimaux et Lefèvre<sup>5</sup> ont obtenu, par l'action déshydratante de l'acide sulfurique ou chlorhydrique sur le glucose, des dextrines se rapprochant plus ou moins par leur aspect de celles provenant de l'hydratation de l'amidon, mais possédant des pouvoirs réducteur et rotatoire très différents ; d'après les auteurs, ces propriétés varieraient avec le nombre des précipitations qu'on leur fait subir pour les purifier ; ce sont des mélanges complexes ne se colorant pas par l'iode, comme les achroodextrines.

La *gallisine* est encore une sorte de dextrine de synthèse que l'on rencontre dans les glucoses du commerce et qui constitue la partie fermentescible de ces sucres.

Scheibler et Mittelmeier<sup>6</sup> considèrent cette substance comme un produit de réversion formé pendant l'hydratation de l'amidon par l'acide sulfurique, et pensent qu'elle est identique avec l'isomaltose

<sup>1</sup> Johnson; *Chem. Soc.*, tom. LXXIII, pag. 490, 1898.

<sup>2</sup> Limpicht; *Lieb. Ann.*, tom. CXXXIII, pag. 297.

<sup>3</sup> Musculus; d'après Grimaux et Lefèvre.

<sup>4</sup> Gauthier; *Bull. Soc. chim.*, tom. XXII, pag. 145, 1874.

<sup>5</sup> Grimaux et Lefèvre; *Bull. Soc. chim.*, tom. XLVI, pag. 230, 1886.

<sup>6</sup> Scheibler et Mittelmeier; *D. ch. G.*, tom. XXIV, pag. 301, 1891.

de Fischer, mais il est fort probable que ce n'est là qu'un mélange de dextrines et de maltose. (Voir isomaltose).

*Dextrine commerciale.* — La dextrine fournie par l'industrie est un mélange complexe de plusieurs polysaccharides ; elle est désignée dans le commerce sous les noms de *gomme d'amidon*, *amidon torréfié*, *leiocome*, *gommeline*, etc. Sa préparation repose sur l'hydratation incomplète de l'amidon, que l'on peut obtenir par trois procédés différents.

En torréfiant, soit à feu nu, soit à l'aide de vapeur surchauffée, de l'amidon vers 150-160°, une partie de la substance se décompose et fournit l'eau nécessaire à l'hydratation du restant de la masse, qui se transforme en un produit plus ou moins coloré, partiellement soluble dans l'eau.

Payen<sup>1</sup> a substitué à ce procédé l'hydratation de l'amidon par les acides dilués, qui donne une dextrine plus blanche et presque entièrement soluble dans l'eau. On humecte de l'amidon avec de l'acide azotique dilué, et on dessèche la masse d'abord à l'air libre, puis dans des étuves à 100-120° ; la transformation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Enfin, on prépare une dextrine plus homogène en hydrolysant l'amidon soit par les acides dilués, soit par le ferment soluble que renferme le malt, et précipitant les dextrines formées par addition d'alcool.

*Propriétés.* — Les dextrines ainsi préparées sont plus ou moins colorées, plus ou moins solubles dans l'eau. Leurs solutions visqueuses réduisent la liqueur de Fehling, car elles renferment des quantités plus ou moins grandes de sucres réducteurs (glucose ou maltose) ; leur pouvoir rotatoire est, pour la même raison, très variable, mais toujours dextrogyre, il devient constant et égal à +218° quand on détruit les sucres réducteurs qui sont fermentescibles par la fermentation lactique (Effront).

Les acides dilués ou les fermentes solubles les hydrolysent ; avec

---

<sup>1</sup> Payen ; *Chimie industrielle*, pag. 488, 1855.

les acides, l'hydratation est poussée jusqu'au bout, la transformation en glucose est complète ; avec les fermentes il n'en est pas toujours ainsi. Alors que la glucase, ferment des grains de maïs, et la maltase secrétée par la levure, les transforment rapidement en glucose, on obtient avec l'amylase, ferment de l'orge germée, une hydratation moins profonde ; le sucre qui en résulte est un bisaccharide : le maltose.

La levure de bière ne peut faire fermenter les dextrines, mais la fermentation a lieu en présence de malt qui les dédouble d'abord en maltose, la levure secrétant elle-même un enzyme (maltase) dédoublant le maltose formé en glucose fermentescible.

Les acides peuvent réagir sur les dextrines en donnant des éthers, sur les bases en formant des sels, mais les combinaisons de corps aussi mal définis ne peuvent offrir grand intérêt.

### Cellulosine

Parmi les dextrines qui se forment pendant la fermentation de la féculle de pomme de terre sous l'action du *Bacillus amylobacter*, il en est une qui mérite une place à part, car elle se différencie nettement de celles que nous venons d'étudier, en ce qu'elle est *cristallisable*.

C'est la *cellulosine* de Villiers<sup>1</sup>, qui se sépare en beaux cristaux des liqueurs alcooliques d'où on a précipité les dextrines.

Cette substance, recristallisée dans l'eau, répond à un multiple de la formule  $C^{12}H^{20}O^{10}, 3H_2O$  ; elle se sépare d'une solution alcoolique en cristaux renfermant de l'alcool et de l'eau de cristallisation auxquels Villiers attribue la formule  $(C^{12}H^{20}O^{10})^3, C_2H_6O, 5H_2O$  ou un multiple.

Les cristaux de cellulosine ont une saveur peu sucrée ; ils sont très peu solubles dans l'eau, aussi n'a-t-on pu en déterminer le poids moléculaire par la méthode cryoscopique ; cette substance est dextrogyre, mais son pouvoir rotatoire  $[\alpha]_D = + 159^{\circ}, 42$  s'écarte de celui que l'on attribue généralement aux dextrines :  $[\alpha]_D = + 218^{\circ}$

<sup>1</sup> Villiers; *Bull. Soc. chim.*, tom. V, pag. 370, 468, 470, 546, 1891.

De même que les dextrines, elle n'est pas fermentescible et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Les acides minéraux dilués le transforment totalement en glucose.

Avec les divers amidons on obtiendrait des cellulosines différentes, et un même amidon pourrait donner deux cellulosines distinctes. (Villiers).

#### Dextrane

Ce polysaccharide peut encore être rapproché des dextrines. Il se forme, d'après Kramer<sup>1</sup>, dans certaines fermentations que subissent les solutions de sucre de canne sous l'influence de deux variétés de *Bacillus viscosus*; Béchamp lui avait donné le nom de *viscose*, Scheibler l'a appelé *dextrane*.

On le sépare des liqueurs ayant subi la fermentation visqueuse par addition d'alcool; c'est un corps amorphe se gonflant dans l'eau et s'y dissolvant en présence d'une petite quantité d'alcali. Son pouvoir rotatoire se rapproche de celui des dextrines; comme ces dernières, il ne réduit pas la liqueur de Fehling, et se dédouble, par hydratation, sous l'influence des acides dilués, en glucose.

La fermentation visqueuse transformant le sucre de canne (lévulose, dextrose) en mannite et viscose, on peut admettre, avec quelque vraisemblance, que la mannite se forme aux dépens du lévulose, le dextrose mis en liberté se polymérisant pour donner naissance au viscose ou dextrane.

#### Paradextrane.

Winterstein<sup>2</sup> a retiré du *Boletus edulis*, un hydrate de carbone auquel il a donné le nom de *Paradextrane*; comme le dextrane, il se dédouble, mais moins facilement, en donnant du glucose.

Les champignons, débarrassés des matières grasses par l'éther, lavés à la potasse diluée et à l'eau, sont épuisés à l'ébullition par de l'acide sulfurique à 2.5 %; la liqueur filtrée, additionnée d'alcool, abandonne le paradextrane.

---

<sup>1</sup> Kramer; cité par Tollens. « Hydrates de carbone », pag. 541.

<sup>2</sup> Winterstein; *D. ch. G.*, tom. XXVI, pag. 3098, et tom. XXVIII, pag. 774 (1893-1895).

### Paraisodextrane. Pachymose.

Le même savant a isolé du *polyporus bétulinus* et du *pachyma cocos* un hydrate de carbone semblable, le *paraisodextrane*; ce polysaccharide est probablement identique à celui que Champion<sup>1</sup> avait découvert dans le *Pachyma pinctorum* et désigné sous le nom de *pachymose*.

Ces hydrates de carbone pourraient provenir de l'hydratation, sous l'influence d'enzymes, de l'amidon qui existe dans certains champignons et dont Bourquelot<sup>2</sup> a signalé la présence dans le *Boletus polyporus*.

Paraisodextrane et pachymose s'hydrolysent en se transformant en glucose.

### Glycogène.

La découverte du *glycogène* est due à Claude Bernard, qui l'a retiré du foie et a établi son rôle physiologique.

La constitution de ce polysaccharide et ses réactions en font un corps très voisin des dextrines et de l'amidon soluble; il se forme dans le foie, mais on le retrouve, à côté de dextrines provenant sans doute de son hydratation, dans tous les tissus de l'organisme.

Sa présence dans les végétaux a été signalée par Errera, qui a pu l'extraire de certains champignons.

Les conditions dans lesquelles il se forme ont été étudiées par de nombreux savants, entre autres par von Mering<sup>3</sup>, qui a montré que l'absorption de sucre et de matières albuminoïdes augmente la quantité de glycogène formée, alors que d'autres substances, telles que la mannite ou les graisses, n'en produisent pas.

La question se pose de savoir s'il y a plusieurs glycogènes, correspondant aux diverses dextrines, et variant avec la nourriture de l'animal. Seegen<sup>4</sup> prétend avoir obtenu plusieurs modifications de

<sup>1</sup> Champion; *C. R.*, tom. LXXV, pag. 1526.

<sup>2</sup> Bourquelot; *J. Ph. Ch.*, tom. XXV, pag. 197, 1892 (5<sup>e</sup> série).

<sup>3</sup> Von Mering; *Pflug. Ann.*, tom. XIV, pag. 274.

<sup>4</sup> Seegen; cité par Musculus.

cette substance, présentant des résistances différentes à l'action hydrolysante des ferment, suivant que l'animal aurait été nourri avec des hydrates de carbone ou avec des matières albuminoïdes ; tel n'est pas l'avis de Musculus et von Mering<sup>1</sup>, qui ont retiré du foie de divers animaux, soumis à des alimentations différentes, un même glycogène se comportant d'une façon identique vis-à-vis des ferment solubles de la salive et du malt.

Le glycogène joue le rôle d'aliment de réserve ; accumulé dans le foie et dans les muscles, il se dissout au moment du besoin sous l'influence d'enzymes spéciaux, et, réduit en un monosaccharide assimilable le glucose, il est consommé par les tissus.

*Préparation.* — On le retire du foie des animaux ; la pulpe de foie est traitée à l'ébullition par une solution de potasse faible afin de faciliter la dissolution du glycogène ; après expression, la liqueur est débarrassée des matières albuminoïdes par l'iodomercure de potassium en solution chlorhydrique (réactif de Brücke), filtrée et additionnée d'alcool, qui en précipite le glycogène.

D'après Kistiakowsky<sup>2</sup>, on pourrait le séparer de la pulpe par simple traitement à l'acide chlorhydrique dilué et froid.

On peut encore l'extraire de la chair de moules fraîches, qui en renferme en grande quantité, en broyant celle-ci avec une solution légèrement alcaline et portant à l'ébullition ; la liqueur obtenue par expression de la masse est débarrassée des substances albuminoïdes par l'acide acétique et l'acétate de zinc. L'addition de perchlorure de fer à la solution filtrée entraîne la précipitation d'une combinaison d'hydrate de fer et de glycogène.

Ce précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique, qui se combine au fer et libère le glycogène ; l'addition d'alcool fort à cette liqueur en précipite ce dernier.

La substance ainsi préparée retient encore des traces de fer ; on la redissout dans l'eau à 80°, et on l'additionne de phosphate d'ammonium et d'ammoniaque en excès ; il se forme un précipité de phosphate de fer, qu'on sépare par filtration, on acidule le filtratum et on en précipite le glycogène par l'alcool (Bourquelot).

<sup>1</sup> Musculus et von Mering ; *Bull. Soc. chim.*, tom. XXXI, pag. 114, 1878.

<sup>2</sup> Kistiakowsky ; d'après *Bull. Soc. chim.*, tom. XII, pag. 840, 1894.



*Propriétés.* — C'est une substance blanche, se dissolvant facilement dans l'eau en donnant une solution opalescente ; peu soluble dans l'alcool, surtout en présence de traces de sels (Kulz), elle se dissout dans les solutions faiblement acides ou alcalines en donnant des liqueurs limpides.

Son poids moléculaire, déterminé par Sabanéieff<sup>1</sup>, correspondrait à la formule  $(C_6 H_{10} O_5)^{10}$ .

Le glycogène est fortement dextrogyre, son pouvoir rotatoire spécifique varie, suivant les auteurs, de + 196°63 à + 213°4.

*Hydratation.* — Les acides dilués, les ferment solubles, peuvent hydrater le glycogène et le dédoublent finalement en plusieurs molécules d'un seul hexose, le glucose.

Si l'hydratation est incomplète, il se forme une série de termes intermédiaires ; *les dextrines, le maltose*. Avec les ferment solubles, ptyaline, amylase, enzymes du pancréas ; c'est surtout du maltose qui paraît se former (Musculus, von Mering), mais ce sucre devra être dédoublé à son tour en deux molécules de glucose avant d'être assimilé par l'organisme (Bourquelot), et, en effet, le produit ultime de l'action de l'enzyme hépatique est du dextrose et non du maltose (Tebb.)<sup>2</sup>.

Ce mode de dédoublement de la molécule de glycogène rappelle le mécanisme de la désintégration de la molécule d'amidon ; l'action de la levure de bière rapproche encore ces deux saccharides, elle ne réagit pas plus sur le glycogène que sur les dextrines.

Le glycogène ne réduit pas la liqueur de Fehling, il est pourtant oxydé par le brome en tube scellé ; par ce procédé, Chittenden<sup>3</sup> a pu obtenir l'*acide glycogénique*, qui n'est peut-être que de l'acide glycuronique ; il en a préparé quelques sels.

Une oxydation plus énergique par l'acide azotique le transforme en acide oxalique.

Dans certaines conditions, les acides peuvent réagir sur les oxy-

<sup>1</sup> Sabanéieff ; *Zeit. Phys. chem.*, tom. X, pag. 192.

<sup>2</sup> Tebb ; *Journ. of Physiol.*, tom. XXII, pag. 423.

<sup>3</sup> Chittenden ; *Lieb. Ann.*, tom. CLXXXII, pag. 201.

dryles du glycogène en donnant des éthers ; c'est ainsi qu'on a pu préparer les éthers dinitrique (Lustgarten<sup>1</sup>), dibenzoïque (Panormow), et triacétique (Schutzenberger).

Ce polysaccharide se colore en rouge ou en brun par l'iode, mais cette coloration, comme celle de l'iodure d'amidon, disparaît par la chaleur ou par addition de substances se combinant énergiquement à l'iode, telles que les alcalis.

Enfin avec certaines bases, baryum, plomb, le glycogène donne des combinaisons insolubles analogues à celles qui se forment avec les dextrines.

### Amidon

De tous les glucosanes, l'amidon est le plus important, tant au point de vue de son histoire chimique et physiologique qu'au point de vue du rôle qu'il joue dans l'alimentation.

Sa molécule paraît être des plus complexes ainsi qu'on peut le déduire des tentatives qui ont été faites pour en déterminer le poids moléculaire, et de son insolubilité dans l'eau, les polysaccharides solubles devenant insolubles en se polymérisant.

Semblable en cela à tous les corps que nous avons placés dans ce groupe, il répond à la formule générale ( $C_6 H_{10} O_5$ ), et, sous l'influence des agents hydratants énergiques, il se dédouble en  $n$  molécules de dextrose.

L'amidon est un des corps les plus répandus dans la nature ; localisé dans les organes les plus divers des végétaux, il y joue le rôle d'aliment de réserve.

La théorie de sa formation a donné lieu à de longues discussions ; celle-ci n'est pas encore élucidée<sup>1</sup>. Nous rappellerons qu'on le rencontre non seulement dans les tissus des plantes à chlorophylle, mais encore dans certains champignons (Bourquelot)<sup>2</sup> dépourvus complètement de chromoleucites.

Il paraît provenir, comme la plupart des hydrates de carbone

<sup>1</sup> Jadin ; Thèse d'agrégation des Écoles de Pharmacie, 1894.

<sup>2</sup> Bourquelot ; *J. Ph. Ch.*, tom. XXV, pag. 197, 1892.

existant dans les végétaux, de la fixation de l'anhydride carbonique et des éléments de l'eau condensés en une molécule de glucose, celle-ci par polymérisation se transformant en les divers polysaccharides qu'on rencontre dans les plantes, saccharose dans les racines de betteraves, amidon dans le grain de blé et dans le tubercule de la pomme de terre, etc.

L'amidon, ne pouvant être assimilé sous cette forme, sera solubilisé d'abord et dédoublé ensuite en glucose, au moment du besoin, par les enzymes secrétés par la plante. (Epoque de la germination, développement de la plantule).

*Préparation.* — L'amidon que l'on trouve dans le commerce porte des noms différents suivant son origine et suivant les préparations qu'on lui a fait subir (fécule, amidon, sagou, manioc, etc.)

Industriellement, on le retire de la pomme de terre, il porte alors le nom de *fécule* ou de diverses graines céréales ; dans ce cas on lui conserve le nom d'*amidon* : amidon de blé, de riz, de maïs, etc.

La préparation de l'amidon consiste à séparer les particules amyloïdées des tissus qui les renferment ; leur ténacité extrême et leur non-cohésion permettent d'opérer en grande partie cette séparation par des moyens mécaniques.

*Fécule.* — Après avoir réduit en pulpe les tissus riches en eau de la pomme de terre, on les traite, sur une série de tamis superposés, à mailles de plus en plus serrées, par un courant d'eau qui entraîne la féculé, les débris de cellule étant retenus par les divers tamis.

Les liqueurs laiteuses tiennent en suspension la féculé et de petites quantités de substances terreuses ; recueillies dans des cuves, elles laissent déposer ces dernières, plus denses, en premier lieu ; on les sépare par décantation et on abandonne les liqueurs au repos jusqu'à ce que la féculé se soit déposée ; on décante à nouveau l'eau claire surnageante.

La féculé est recouverte d'une couche grisâtre, le *gras de féculé*, formée par des substances de faible densité, débris de cellules, etc. qui se sont déposées en dernier lieu ; on la dispose sur des plans inclinés parcourus par un lent courant d'eau, et on en agite doucement la surface ; les matières les plus légères sont entraînées.

On obtient ainsi une féculle purifiée, très blanche, mais renfermant une grande quantité d'eau ; on en sépare la majeure partie par égouttage ou turbinage, et on fait absorber le restant par une aire poreuse en plâtre, sur laquelle on dispose la pâte divisée en blocs.

Les blocs sont brisés et séchés à l'air libre ou dans des étuves à air chaud ; ces fragments, écrasés et blutés, constituent la *féculle sèche* du commerce.

*Amidon.* — Pour extraire des graines dures (céréales) l'amidon qu'elles renferment en grande quantité, on les réduit d'abord en *farine*, que l'on sépare par tamisage des parties corticales constituant le *son*.

La farine de blé, indépendamment de l'amidon, renferme une substance azotée, le *gluten*, qu'il faut en séparer ; on met à profit pour cela, la propriété que possède cette substance de s'agglutiner quand on malaxe la farine réduite en pâte, sans retenir l'amidon que l'on peut entraîner par un filet d'eau.

On prépare une pâte bien homogène avec de la farine de blé, on la lave en la malaxant mécaniquement sous un filet d'eau, le gluten s'agglomère, les grains d'amidon sont entraînés. Le liquide laiteux s'écoule à travers un tamis qui retient les parties grossières, on le laisse reposer pendant 24 heures dans des cuves, on décante le liquide clair surnageant ; l'amidon formant le dépôt n'est pas absolument pur, il renferme des parcelles de gluten dont il faut le débarrasser, sans quoi il donnerait un empois de mauvaise qualité.

A cet effet, on délaie le dépôt dans l'eau, on y ajoute 5 % d'eau sûre provenant d'une opération précédente (de nombreux microorganismes, apportés par l'air, se sont développés dans ce milieu nutritif), on maintient à 16-20°, et on laisse s'établir la fermentation, qui dure 6-10 jours.

Sous l'influence de cette fermentation, la matière sucrée se dédouble en alcool, acides carbonique, acétique, lactique, etc., le gluten est en partie détruit, en partie désagrégé, on peut alors le séparer facilement de l'amidon par une série de lavages. Les liqueurs sont passées au tamis de soie ; abandonnées au repos, elles laissent déposer un amidon recouvert d'une couche grise, dont on le débarrasse

par un nouveau lavage, il constitue alors l'*amidon blanc de 1<sup>re</sup> qualité*.

Mis à égoutter dans des baquets percés de trous, doublés de toile, puis turbiné ou étalé sur des aires en plâtre, il est finalement desséché à l'air libre.

Pour achever cette dessiccation sans altérer sa blancheur, chaque fragment, enveloppé dans du papier, est porté à l'étuve; en se déshydratant il subit des retraits dans sa masse, qui le divisent en pyramides à pointes tournées vers le centre du bloc, ce qui le fait désigner dans le commerce sous le nom d'*amidon en aiguilles*.

Lorsque les farines sont avariées, le gluten se forme mal et ne peut être séparé par agglutination; dans ce cas on peut soumettre directement la farine délayée dans de l'eau à la fermentation poussée jusqu'à la putréfaction; le gluten seul est détruit, l'amidon n'est pas altéré.

Cette opération est des plus insalubres à cause des gaz putrides qui se dégagent.

Les amidons de riz et de maïs ne peuvent être préparés par ce même procédé, le gluten que renferment ces farines ne possédant pas de propriété agglutinative; mais, cette substance azotée se dissolvant facilement dans les solutions alcalines, on traite les farines par une solution faible de potasse ou de soude, et, après lavages, on continue les opérations comme précédemment.

**Propriétés.** — L'amidon est constitué par des grains microscopiques, de forme bien définie, variant avec la plante qui l'a fourni. Il ne présente pas en apparence de structure cristalline, mais pourtant il agit sur la lumière polarisée (Moitessier).

Le grain d'amidon est généralement formé d'une série de couches superposées, de densité différente, ne réfractant pas la lumière avec la même intensité.

A la température ordinaire, l'amidon ne se dissout pas dans l'eau; mais, si on chauffe le mélange, le grain se désagrège, se gélatinise et forme l'*empois d'amidon*, qui n'est pas à proprement parler une véritable solution, bien qu'elle puisse passer à travers les pores d'un papier filtre.

La filtration à travers une chandelle poreuse ou la congélation en séparent l'amidon, qui ne se redissout pas à la température ordinaire.

L'amidon se dissout pourtant dans l'eau quand on chauffe le mélange sous pression vers 150°, mais la dissolution est alors précédée d'une hydratation qui en change la nature, l'amidon s'est transformé en dextrines solubles.

*Action de la chaleur.* — L'amidon prend une coloration jaunâtre quand on le chauffe vers 150-200°; en même temps la substance se modifie, elle est devenue partiellement soluble. Il est probable que, sous l'influence de la chaleur, une partie de la masse se déhydrate et que cette eau, réagissant sur l'autre partie, l'hydrolyse et la transforme en un mélange de dextrines solubles.

A plus haute température l'amidon charbonne, puis brûle sans laisser de résidu.

*Hydratation.* — L'amidon, par fixation de  $n$  molécules d'eau, sous l'influence des acides minéraux dilués ou de certains ferment solubles, se dédouble complètement en  $n$  molécules d'un même hexose : le glucose droit (dextrose).

Si le terme final de l'hydratation de l'amidon est bien connu, il n'en est pas de même des termes intermédiaires ; le mode de désintégration de la molécule d'amidon a été, depuis Payen, qui tenta le premier d'en expliquer le mécanisme, l'objet de bien des discussions, le sujet de bien des théories.

Nous ne pouvons entrer dans l'étude approfondie de tous les travaux parus sur le dédoublement de la molécule d'amidon, nous nous contenterons d'indiquer les principaux faits sur lesquels reposent les diverses théories émises et d'en donner le principe.

Les premiers observateurs ont été frappés par ce fait que, lorsqu'on saccharifie l'amidon, à quelque moment que l'on arrête l'opération, la liqueur renferme toujours un sucre et une dextrine. C'est ce fait qui, interprété différemment, a donné naissance à toutes les théories ; celles-ci se rattachent d'ailleurs à deux hypothèses fondamentales émises l'une par Payen, l'autre par Musculus.

L'hypothèse de Payen<sup>1</sup> est la première en date. Ce savant admet que l'amidon est transformé, sous l'influence de la diastase, en une substance isomère, la *dextrine*, qui se dédoublerait ensuite en un sucre : le glucose.

Cette théorie, avec quelques modifications, notamment la distinction d'une série de dextrines intermédiaires, *amylo*, *achroo*, *érythrodextrine*, marquant des degrés successifs d'hydratation, est celle que soutiennent Lintner et Düll<sup>2</sup>, Scheibler et Mittelmeier<sup>3</sup>. Herzfeld<sup>4</sup> l'accepte aussi, mais y introduit un terme de plus, la *maltdextrine*, se dédoublant en maltose, et celui-ci en glucose.

Tout récemment, Petit<sup>5</sup> a apporté à cette théorie des arguments nouveaux, en isolant une dextrine peu condensée, qui se dédoublerait, comme le mélézitose et le raffinose, en un disaccharide et un monosaccharide, le disaccharide se dédoublant à son tour en deux molécules d'hexose.

Ces savants admettent en outre que le *sucré* qui se forme par hydratation sous l'influence de la diastase est, non un monosaccharide, le *glucose*, comme le croyait Payen, mais bien un disaccharide, le *maltose*, sucre réducteur découvert par Dubrunfaut et dont l'existence a été confirmée par O'Sullivan. Dans cette hypothèse, la présence de sucre et de dextrine au début de la saccharification s'explique par une désintégration de la molécule d'amidon achevée en certains points, alors qu'elle est à peine commencée dans d'autres.

La théorie de Payen fut combattue par Musculus<sup>6</sup>, qui, se basant sur des observations qu'il croyait à l'abri de toute critique, a admis que la désintégration de la molécule d'amidon suivait en quelque sorte une marche inverse ; l'amidon, sous l'influence de la diastase, se dédoublerait en un sucre réducteur (qu'il croyait être du glucose et qui est du maltose) et en dextrine. *La dextrine naîtrait donc en même temps que le sucre et n'engendrerait pas ce dernier comme*

<sup>1</sup> Payen ; *Ann. Ph. Ch.*, 1833.

<sup>2</sup> Lintner et Düll ; *D. ch. G.*, tom. XXVI, pag. 2533, 1893.

<sup>3</sup> Scheibler et Mittelmeier ; *D. ch. G.*, tom. XXVI, pag. 2930, 1893.

<sup>4</sup> Herzfeld ; *D. ch. G.*, tom. XII, pag. 2121, et tom. XIII, pag. 267, 1879-80.

<sup>5</sup> Petit ; *C. R.*, tom. CXXV, pag. 315.

<sup>6</sup> Musculus ; *Ann. Ph. Ch.*, tom. LX, pag. 203 (3<sup>e</sup> série, 1860).

*l'admettait Payen.* Cette théorie, en désaccord avec les faits, en ce qu'il n'y a pas de rapport constant, comme le croyait son auteur, entre les quantités de sucre et de dextrine formés et qu'il est incontestable que la dextrine peut se dédoubler en donnant du sucre, a été acceptée, avec quelques modifications pour la faire cadrer avec les faits, par O'Sullivan<sup>1</sup>, Brown Héron<sup>2</sup> et Morris<sup>3</sup>.

Pour ces savants, l'amidon hydrolysé par la diastase donne un sucre, le maltose, et une dextrine ; celle-ci, par hydratation plus profonde, se dédouble en une nouvelle molécule de maltose et une nouvelle dextrine moins complexe, et cela jusqu'à désintégration complète de la dernière dextrine, se dédoublant finalement en maltose. Les diverses théories basées sur cette hypothèse diffèrent entre elles par la conception de la constitution des diverses dextrines, constitution qui ne peut être établie d'une façon précise, puisque jusqu'ici la détermination des poids moléculaires de ces corps n'a pas donné de résultats concordants.

En résumé, pour les partisans de la théorie de Payen, le maltose ne prend naissance qu'à la fin de la saccharification, comme produit ultime de la désagrégation des dextrines, termes intermédiaires.

Les partisans de la théorie de Musculus admettent, au contraire, que le maltose apparaît dès le début de la saccharification et continue à prendre naissance, aux dépens des dextrines qui se forment en même temps que lui, jusqu'à ce que ces dernières, par désagrégations successives, soient elles-mêmes transformées en maltose.

Quelle que soit la théorie acceptée, les auteurs admettent que les diverses dextrines prennent naissance par rupture des *liaisons chimiques* de la molécule d'amidon en certains points où elles offrent le moins de résistance. Dans les mêmes conditions d'opération, les dextrines obtenues doivent donc être identiques.

Duclaux<sup>4</sup>, tout en acceptant la théorie de Payen, attribue la formation de dextrines différentes à un phénomène purement *physique*.

<sup>1</sup> O'Sullivan; *Journ. of the chem. Soc.*, pag. 579, 1872; pag. 125, 1876.

<sup>2</sup> Brown et Héron; *Id.*, pag. 596, 1879.

<sup>3</sup> Brown et Morris; *Id.*, pag. 527, 1885.

<sup>4</sup> Duclaux; *Ann. Institut Pasteur*, 1895, pag. 56, 170.

La structure feuilletée du grain d'amidon répond à une différence de densité, de compacité, en ses divers points. La particule d'amidon sera d'autant moins facilement désagrégée, qu'elle appartiendra à un groupement moléculaire plus compact ; il en résultera des dextrines de poids moléculaires très variables, qui offriront à leur tour une résistance plus ou moins grande suivant leur degré de compacité, mais qui, finalement, seront hydratées et transformées en maltose.

Pour ce savant, la gélatinisation du grain d'amidon ne ferait pas disparaître les différences de compacité qui existent entre les diverses parties du granule, elles les atténueraient simplement, et, en conséquence, l'empois présenterait en ses divers points des résistances inégales ; sous l'influence de la diastase, il se produirait deux phénomènes bien distincts, d'abord il y aurait décoagulation progressive des parties les plus denses jusqu'à leur transformation en une dextrine unique, et, en second lieu, cette dextrine serait dédoublée, par hydrolyse, en maltose.

Pour expliquer ce double rôle, Duclaux<sup>1</sup> admet l'existence, dans la diastase, d'un ferment décoagulant : l'*amylase* et d'un ferment hydratant : la *dextrinase*.

Cette théorie de Payen, modifiée par la conception physique de la dextrine, a été également soutenue par Pottevin<sup>2</sup>.

Dans l'exposé rapide de ces diverses théories, nous avons vu que la désagrégation de la molécule, sous l'influence de l'*amylase* ou *diastase*, ferment soluble du malt, donne naissance, non au glucose comme le croyaient Payen et Musculus, mais bien à un disaccharide, le maltose (avec de très petites quantités de glucose).

Mais il n'en est pas ainsi lorsqu'on emploie comme agents hydratants les acides minéraux dilués.

Dans ce cas, l'hydrolyse est totale ; l'amidon se transforme complètement en glucose ; dans l'industrie cette transformation s'effectue par l'intermédiaire de l'acide sulfurique.

Cette hydratation comprend des termes intermédiaires, les dex-

<sup>1</sup> Duclaux ; *Traité de Microbiologie*, 1899, pag. 392.

<sup>2</sup> Pottevin ; *C. R.*, avril 1898, tom. CXXVI.

trines, qui ne correspondraient pas toujours à celles qui résultent de l'action du malt (orge germée, renfermant de la diastase).

L'amylase ou diastase, ferment soluble dont le rôle est de transformer l'amidon, aliment de réserve, en un sucre, le maltose, qui se dédoublera lui-même, sous l'influence d'autres enzymes, en un sucre directement assimilable le glucose, existe dans toutes les plantes où se rencontre ce polysaccharide; on la retrouve dans les produits de sécrétion de certaines moisissures, telles que l'*Aspergillus niger* (Bourquelot), elle existe encore dans les sécrétions animales : salive, suc pancréatique, etc. Son action hydrolysante varie avec la température à laquelle elle agit; elle est nulle vers 100°.

La levure de bière ne secrète pas d'amylase, aussi n'attaque-t-elle pas l'amidon; mais, en présence de malt, elle le fait fermenter, car elle renferme du maltase, qui dédouble le maltose en glucose fermentescible.

Certains bacilles, tels que le *Bacillus amglobacter*, dédoublent l'amidon en dextrines, mais ne font pas fermenter celles-ci (Villiers)<sup>1</sup>.

Du grain de maïs on peut retirer un enzyme hydrolysant: la *glucase*, découverte par Cuisinier, qui transforme l'amidon directement en glucose; la glucase existe en plus petite quantité dans les autres céréales, à côté de la maltase, dont elle complète sans doute l'action saccharifiante.

Les levures chinoises et japonaises, le koji, le migen, sécrètent aussi un enzyme transformant directement l'amidon en glucose.

*Ether.* — Les acides dilués agissent comme hydratants sur l'amidon; plus concentrés, ils peuvent donner des éthers en réagissant sur les fonctions alcooliques libres. C'est ainsi qu'on a obtenu des amidons sulfuriques, des amidons mono, di, tétranitrique (xyloïdine pyroxane), triacétique, etc.

La saponification de ces éthers met généralement en liberté des dextrines, l'éthérification étant précédée d'une hydratation plus ou

---

<sup>1</sup> Villiers; *Bull. Soc. chim.*, tom. V, pag. 168, 1891.

moins avancée ; toutefois l'éther triacétique, obtenu par la méthode de Schutzemberger, régénère l'amidon quand on le saponifie.

L'action prolongée des acides concentrés à chaud détruit l'amidon en donnant les produits de décomposition du glucose, l'acide azotique le transforme d'abord en acide saccharique et finalement en acide oxalique.

Les halogènes réagissent d'une façon différente sur l'amidon ; le chlore joue le rôle d'un oxydant indirect, le brome et l'iode donnent des combinaisons colorées, les premières en jaune, les deuxièmes en bleu ; ces dernières surtout ont été étudiées.

*Iodures d'amidon.* — Lorsqu'on ajoute à de l'empois d'amidon une solution d'iode, il se forme un beau précipité bleu *d'iodure d'amidon*.

Gerhardt<sup>1</sup> considérait cette coloration comme l'effet d'une précipitation mécanique de l'iode et non comme celui d'une combinaison chimique particulière de l'iode avec l'amidon ; nous verrons que cette opinion, partagée par Duclaux, a été reprise récemment par Kuster.

Payen, Bondonneau, Mylius, ont considéré cette coloration bleue comme l'indice d'une combinaison chimique ; d'après Mylius<sup>2</sup>, il existerait même une deuxième combinaison de l'iode et de l'amidon caractérisée par une coloration brune ; ces combinaisons ne se produiraient qu'en présence de petites quantités d'acide iodhydrique ou d'un iodure.

Rouvier<sup>3</sup> conteste que la présence de ces derniers corps soit indispensable ; il montre, en outre, que les quantités d'iode fixées par les amidons de riz et de blé fournis par des plantes d'une même famille (Graminées) sont semblables, mais diffèrent nettement de celle que fixe l'amidon de pomme de terre (Solanées) ; l'origine botanique influerait donc sur la nature de l'amidon. Enfin, dans ses dernières publications, il partage en partie l'opinion de Kuster et admet que l'iodure

<sup>1</sup> Gerhardt ; *Précis de chimie organique*, tom. II, pag. 221, 1845.

<sup>2</sup> Mylius ; *D. ch. G.*, tom. XX, pag. 694, 1887.

<sup>3</sup> Rouvier ; *C. R.*, tom. CXIV, CXVII, CXX, CXXIV.

d'amidon, une fois formé, peut dissoudre une quantité variable d'iode par la superposition d'un phénomène physique à un phénomène chimique.

Kuster<sup>1</sup> envisage en effet la formation d'iodure d'amidon comme un phénomène purement physique, partageant en cela les idées de Gerhardt; l'iodure d'amidon ne serait qu'une dissolution de periodure de potassium ou d'hydrogène, dans l'amidon non dissous mais fortement gonflé et très divisé.

La composition du produit varierait donc avec les *conditions physiques* de l'expérience: quantités relatives des corps mis en présence, température, etc.

Harz<sup>2</sup> a repris tout récemment cette étude sur des amidons de différentes origines, crus ou transformés en empois par une légère coction. Il attribue à l'iodure d'amidon qui se forme avec les amidons crus une formule moyenne se rapprochant de celle de Payen,  $(C^6 H^{10} O^5)^{10} I$ , et à celui qui se forme avec l'amidon cuit (empois) une formule moyenne analogue à celle de Mylius 4  $(C^6 H^{10} O^5)^4 I, I H$ .

Des chiffres qu'il donne, il résulte que les empois d'amidon de blé (Graminées) et de pomme de terre (Solanées) absorbent des quantités très voisines d'iode (20<sup>gr</sup>,62 et 20<sup>gr</sup>,72 %), alors que l'empois de riz (Graminées) n'en absorberait que 17<sup>gr</sup>,61 %; cet amidon s'éloignerait donc de l'amidon de blé, bien qu'ils soient fournis l'un et l'autre par des plantes d'une même famille.

De ce qui précède on peut conclure que la nature de l'iodure d'amidon n'est pas encore nettement connue; il est donc impossible d'en représenter la constitution par une formule chimique. On peut toutefois faire remarquer que, s'il y a combinaison entre l'iode et l'amidon, celle-ci est fort peu stable; en effet, il suffit de la chauffer au sein de l'eau pour en obtenir la complète décoloration; par le refroidissement la coloration bleue réapparaît. On peut reproduire cette expérience plusieurs fois mais non indéfiniment, soit que l'iode se volatilise, soit qu'il se transforme en acide iodhydrique sans action sur l'amidon.

<sup>1</sup> Kuster; *D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 783, 1895.

<sup>2</sup> Harz; *J. Ph. Ch.*, tom. VII, pag. 426, d'après *Apot. Zeit.*, 1893, pag. 260.

Exposé à la lumière solaire en suspension dans l'eau, l'iodure d'amidon se décolore, l'iode se transformant en acide iodhydrique ; enfin l'hyposulfite de soude, l'anhydride arsénieux, le décolorent comme s'ils réagissaient sur l'iode libre ; l'alcool, le chloroforme, lui enlèvent de l'iode.

Pour ces diverses raisons, Duclaux<sup>1</sup> ne voit dans la formation d'iodure bleu d'amidon qu'une action de teinture.

*Action des bases.* — L'amidon peut aussi s'unir aux bases ; avec l'ammoniaque il donne des corps bruns, azotés ; avec la potasse et la soude il forme des combinaisons qu'on peut en séparer par addition d'alcool. Pfeiffer et Tollens<sup>2</sup> ont pu isoler les deux composés  $C^{24}H^{39}O^{20}Na$  et  $C^{24}H^{39}O^{20}K$ , qui donnent une idée de la grandeur minimum de la molécule d'amidon ; celle-ci doit, en effet, renfermer au moins quatre groupements glucose.

*Amidon soluble.* — D'après Wroblewski<sup>3</sup>, les solutions diluées de potasse hydrolysent très faiblement l'amidon et le transforment en une dextrine qui, comme ce dernier, possède la propriété de bleuir au contact de l'iode.

Cette substance a reçu le nom d'*amidon soluble*. Sous ce nom d'*amidon soluble* ou d'*amiduline* on désigne encore une amylodextrine qui se forme sous l'action ménagée des acides ou de la diastase sur l'amidon, mais la dextrine que l'on obtient ainsi paraît répondre à un degré d'hydratation plus avancé que l'amidon soluble de Wroblewski ; en effet, sa dissolution se colore en rouge vineux par l'iode et non en bleu franc comme celle de ce dernier produit.

En faisant réagir sur l'empois d'amidon du bioxyde de sodium, Syniewski<sup>4</sup> a obtenu une dextrine semblable à laquelle il attribue la formule  $C^{18}H^{32}O^{16}$ .

L'amidon soluble est une substance blanche assez soluble dans

<sup>1</sup> Duclaux ; *Traité de Microbiologie*, pag. 396, 1899.

<sup>2</sup> Pfeiffer et Tollens ; *Lieb. Ann.*, tom. CLXXII, pag. 11, cité dans Tollens.

<sup>3</sup> Wroblewski ; *D. ch. G.*, tom. XXX, pag. 2415, 1897.

<sup>4</sup> Syniewski ; *D. ch. G.*, tom. XXX, pag. 2415, 1897 et tom. XXXI, pag. 17891, 1898.

l'eau, fortement dextrogyre et sans action sur la liqueur de Fehling; ce n'est autre chose qu'une dextrine à poids moléculaire élevé, répondant à un premier degré d'hydratation de l'amidon.

La potasse en fusion oxyde profondément l'amidon et le transforme, comme l'acide azotique, en acide oxalique.

### Paramylon

Entre l'amidon et la cellulose il convient de placer un polysaccharide, le *paramylon*, que l'on rencontre dans l'organisme de certains infusoires. L'un d'eux, auquel sa couleur verte a valu le nom d'*Euglena viridis*, renferme de très petits grains amylacés d'une substance insoluble dans l'eau, mais se dissolvant au contact des alcalis dilués, propriété qui a permis à Gottlieb<sup>1</sup> de l'isoler.

La dissolution alcaline, neutralisée par un acide dilué, abandonne le paramylon. Cette substance répond à la formule de l'amidon ( $C_6H^{10}O_5$ )<sup>n</sup>, elle paraît dériver de la condensation du dextrose; en effet, l'hydratation par les acides dilués le dédouble en un sucre fermentescible dextrogyre qui paraît être du dextrose, et l'acide azotique le transforme en acide gluconique, puis, par oxydation plus profonde, en acide oxalique.

Le paramylon ne bleuit pas en présence de l'iode; le ferment soluble qui hydrate l'amidon, l'amylase, est sans action sur lui.

### Cellulose

La cellulose paraît être le type le plus condensé des polysaccharides, bien que sa grandeur moléculaire n'ait pas été déterminée. Son insolubilité, non seulement dans l'eau mais encore dans les divers réactifs qui dissolvent l'amidon, vient à l'appui de cette façon de voir, car, en général, la polymérisation d'un saccharide diminue sa solubilité.

Quant à sa présence dans le groupe des glucosanes, elle est auto-

---

<sup>1</sup> Gottlieb; *Lieb. Ann.*, tom. LXXV, pag. 50.

risée par ce fait qu'une hydratation énergique le transforme complètement en dextrose.

Il est vrai que les travaux de Hofmeister et de Schulze ont démontré l'existence de toute une série de celluloses qui, par leur dédoublement, donnent naissance à des monosaccharides de nature différente ; mais celle que l'on rencontre le plus souvent, formant le squelette des jeunes tissus dans les végétaux, paraît provenir de la condensation d'un certain nombre de molécules de dextrose ; c'est cette raison qui nous a permis de l'étudier dans ce groupe.

Nous avons vu en effet, au sujet des pentosanes, que la cellulose est en général accompagnée d'une substance, la gomme de bois ou xylane, qui, par hydrolyse, se transforme en une pentose, le xylose ; dans d'autres cas, c'est un saccharide se dédoublant en galactose qui constitue la membrane cellulaire, tel est l'hydrate de carbone que Schulze<sup>1</sup> a retiré de l'enveloppe de la graine de Lupin et auquel il a donné le nom de *galactane* ; enfin le fruit du *phytéléphas macrocarpa* (corrozo, ivoire végétal) est presque entièrement formé d'une substance cellulosique que l'hydratation dédouble en mannose ; la nomenclature de Schulze en fait un *mannane*.

Ces diverses celluloses sont-elles des espèces bien définies, isolables les unes des autres, et par conséquent engendrées par la condensation d'un seul monosaccharide, ou bien sont-elles étroitement combinées entre elles, la condensation s'étant effectuée entre des molécules de monosaccharides différents, en donnant naissance à un polysaccharide mixte ? C'est là une question qui n'est pas élucidée à l'heure actuelle, toutefois il reste bien établi, par les travaux de Schulze, que certaines celluloses hydrolysées se dédoublent en un monosaccharide unique, alors que d'autres, dans les mêmes conditions, donnent naissance à un mélange de ces corps.

Le type le plus répandu fournissant du dextrose, nous lui conserverons le nom de cellulose, nous réservant d'étudier sous le nom de paramannane, de paragalactane etc., les autres types dans des groupes spéciaux.

---

<sup>1</sup> Schulze ; *Zeit. Phys. che.*, tom. XVI, pag. 387, 1892.

Comme tous les hydrates de carbone, la cellulose paraît provenir de la polymérisation d'un glucose créé par la fixation du carbone de l'anhydride carbonique et des éléments de l'eau, dans les tissus des plantes.

Sa condensation extrême doit répondre au rôle qu'elle joue dans les végétaux; en effet, ce n'est plus un aliment de réserve (sauf quelques rares cas) comme l'amidon, c'est une charpente séparant les unes des autres les cellules d'un tissu et qui doit pouvoir résister à l'action dissolvante des enzymes que secrètent celles-ci.

D'ailleurs, lorsque cette cellulose, changeant de rôle, devra fournir un aliment à des tissus nouveaux, nous la verrons changer aussi de structure; sous l'influence d'un enzyme spécial, la cellulose se transformera en *hémi-celluloses*, comme l'amidon se transforme en dextrines, et ces hémicelluloses, hydratées plus profondément par ce même enzyme, ou par d'autres qui achèvent l'action commencée, se dédoublera finalement en un sucre directement assimilable, le dextrose.

La cellulose est le polysaccharide le plus répandu dans la nature; on la rencontre non seulement dans les plantes à chlorophylle, mais encore dans les champignons<sup>1</sup> et même chez les êtres vivants; elle entre, en effet, dans la structure de la tunique des Tuniciers et des Ascidiés (tunicine), et on la retrouve dans les ailes des coléoptères.

*Préparation.* — La charpente des parties tendres des végétaux est constituée par de la cellulose non inscrutée de lignine (corps qui n'appartient pas au groupe des polysaccharides<sup>1</sup>), il en est de même de la moelle de sureau, des fibres de lin; ces substances épuisées par des dissolvants faibles, eau, alcool, éther, alcalis ou acides dilués, fournissent de la cellulose à peu près pure.

Mais il vaut mieux avoir recours au vieux linge que des lessivages réitérés ont transformé en cellulose presque pure, ou au papier à filtrer, débarrassé par les traitements industriels des substances

---

<sup>1</sup> La présence de cellulose dans les champignons, admise par certains auteurs et notamment par Hoppe-Seyler, a été contestée par Winterstein, et tout récemment par Gilson (*D. ch. G.*, tom. XXVIII, pag. 821, 1895).

étrangères (surtout au papier Berzélius, auquel des lavages à l'acide fluorhydrique ont enlevé toute trace de silice).

Ces substances doivent subir une ébullition avec de la potasse faible, qui dissout les hydrates de carbone autres que la cellulose et les albuminoïdes, puis, après avoir été soigneusement lavées, on les soumet à l'action oxydante du chlore ou des hypochlorites, on les épouse par l'acide acétique, et on les lave à l'eau, à l'alcool, à l'éther.

Pour retirer la cellulose du bois, il faut la soumettre à un traitement plus énergique pour détruire la substance incrustante, la lignine ; on fait bouillir la sciure de bois avec de la potasse plus concentrée, de l'acide sulfurique, on l'oxyde par le mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse, on l'épouse par les divers dissolvants neutres, et encore n'est-il pas facile d'en retirer la cellulose pure ; après ce traitement, elle renferme de petites quantités d'oxy-celluloses donnant naissance à du furfural quand on la distille en présence d'acide chlorhydrique.

*Propriétés.* — La cellulose ainsi préparée est une substance blanche, translucide, insoluble dans l'eau, les solvants neutres, les bases ou les acides dilués.

L'analyse chimique lui fait attribuer la formule  $(C_6H_{10}O_5)^n$ , mais son insolubilité ne permet pas de déterminer sa grandeur moléculaire par la méthode cryoscopique.

Certains réactifs paraissent toutefois dissoudre la cellulose sans en changer la constitution ; c'est ainsi qu'elle se dissout dans une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal (réactif Schweizer-Péligot) en donnant une liqueur visqueuse, dont l'eau ou les acides la reprécipitent sans qu'elle ait subi de modification apparente ; elle se dissout encore dans une solution chlorhydrique de chlorure de zinc (réactif de Cross et Bevan<sup>1</sup>) et peut de même en être reprécipitée.

Ces deux réactifs permettent donc de séparer la cellulose des substances étrangères qui ne se dissolvent pas.

Les acides concentrés la dissolvent encore en s'y combinant et

---

<sup>1</sup> Cross et Bevan ; *Chem. News.*, tom. LXIII, pag. 66, 1891.

sans doute en l'hydratant en partie, car les substances qu'on en précipite, tout en présentant les réactions de la cellulose, sont plus facilement désagrégées par les réactifs ; ce sont des *hydrocelluloses*, corps analogues aux dextrines.

*Chaleur.* — Chauffée, la cellulose brunit, puis charbonne en donnant une série de composés : alcool méthylique, acide acétique, phénols, que l'on retrouve dans les produits de distillation du bois ; il se forme en même temps une petite quantité de furfurol.

*Hydrogène.* — L'hydrogène naissant ( $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ ) la transforme en hydrocellulose présentant à peu près les mêmes propriétés que la cellulose (Vignon<sup>1</sup>).

*Oxydation.* — Les oxydants énergiques la transforment en oxy-celluloses, composés auxquelles nous consacrerons une étude spéciale.

*Hydratation.* — Les acides et les enzymes peuvent hydrolyser la cellulose, mais c'est surtout par l'intermédiaire des acides énergiques que l'hydratation peut être poussée jusqu'au bout ; elle est alors dédoublée en  $n$  molécules de dextrose.

1<sup>o</sup> *Par les acides.* — La cellulose se dissout dans l'acide sulfurique concentré ; si à cette dissolution on ajoute de l'eau, il se précipite une cellulose modifiée qu'une ébullition prolongée au sein de la liqueur mère redissout ; mais l'hydratation est alors complète, et la liqueur renferme un monosaccharide, *sucré de chiffons* de Bracconnot, le dextrose.

Entre la cellulose et le dextrose il existe toute une série de termes intermédiaires, dont la complexité va en décroissant : les *hydrocelluloses*.

Sous le nom d'*amyloïde*, on désigne une hydrocellulose précipitée par addition d'eau à la solution de cellulose dans l'acide sulfurique

---

<sup>1</sup> Vignon ; *C. R.*, tom. CXXVI, pag. 1355.

froid. Ce corps bleuit par l'iode comme l'amidon, ce qui lui a valu son nom ; c'est un premier degré d'hydratation de la cellulose. On obtient un corps semblable en traitant directement la cellulose par l'acide sulfurique concentré et l'iode ; la substance bleuit ; c'est une réaction caractéristique de la cellulose.

Du papier filtre plongé dans de l'acide sulfurique étendu du quart de son volume d'eau et lavé se transforme en une sorte de parchemin par suite de l'hydrolyse partielle de la cellulose, avec formation d'une amyloïde qui s'est précipitée entre les fibres végétales et les a agglutinées (papier parchemin). Il faut encore ranger parmi ces corps intermédiaires l'*hydrocellulose* de Girard, la *ligno-dextrine* de Béchamp.

2° *Par les enzymes.* — Brown et Morris<sup>1</sup> ont isolé de l'orge un enzyme, la *cytase*, dont le rôle serait de dissoudre, par hydrolyse, l'enveloppe cellulosique des grains d'amidon ; ce serait un pareil enzyme qui, d'après Sachs, dissoudrait la cellulose de l'albumen pendant la germination des noyaux de dattes. L'existence de la cytase dans l'orge a été mise en doute par Reinitzer<sup>2</sup>, qui considère la cellulose de la membrane enveloppant le grain d'amidon comme une hémicellulose facilement hydrolysable et attribue à l'*amylase* la propriété de la dissoudre.

L'action complète de la cytase est encore mal connue ; il est probable que cet enzyme ne fait qu'aider, par un premier degré d'hydratation, à l'action de l'*amylase* et du *maltase*, qui dédoublent l'*hydrocellulose* formée en *maltose* et enfin en *glucose* directement assimilable.

*Fermentation.* — La cellulose desséchée ne s'altère pas à l'air sec ; exposée à l'humidité, elle peut subir, sous l'influence de plusieurs bactéries, la fermentation forménique ; c'est à une telle fermentation qu'il faut attribuer le dégagement de formène dans les marais où se

<sup>1</sup> Brown et Morris ; *Journ. of the chem. Soc.*, juin 1890.

<sup>2</sup> Reinitzer ; d'après *M. Sc. Qu.*, tom. I, pag. 908, 1877. — *Zeit. für physiol chem.*, tom. XXIII, pag. 175, 1897.

décomposent lentement les matières végétales. Une semblable décomposition s'effectue encore dans le tube digestif des animaux qui se nourrissent de substances riches en cellulose (ruminants).

*Combinaisons de la cellulose : 1<sup>o</sup> Avec les acides.* — L'acide sulfurique, à divers degrés d'hydratation, hydrolyse plus ou moins profondément la cellulose ; concentré, il peut encore réagir sur les fonctions alcooliques libres en donnant des éthers acides : les acides cellulose-sulfuriques (acide végéto-sulfurique de Braconnot).

La composition de ces éthers varie avec la concentration de l'acide, la durée et la température de l'opération, aussi les diverses formules qu'en donnent les auteurs ne concordent-elles pas entre elles.

Ces éthers, analogues à l'acide sulfovinique, se combinent à la baryte en donnant des sels solubles dans l'eau ; ils se saponifient facilement, par simple ébullition en présence de l'eau, en régénérant, non la cellulose, mais un produit d'hydratation, une *hydrocellulose* à pouvoir rotatoire variable ; il se forme en même temps une certaine quantité de glucose (Stern)<sup>1</sup>.

L'acide nitrique se combine aussi à la cellulose en donnant toute une série d'éthers qui, comme tous les composés de ce genre, conservent presque intégralement l'énergie de leurs composants, de telle sorte que cette énergie latente se manifeste avec violence lorsqu'on détermine leur combustion interne aux dépens de l'oxygène de l'acide nitrique, de l'hydrogène et du carbone de la cellulose.

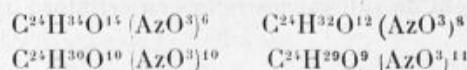
De là résultent les propriétés explosives si puissantes de cette série de corps (Berthelot)<sup>2</sup>.

La nitration des composés cellulosiques est d'autant plus profonde qu'on substitue à l'acide azotique fumant un mélange renfermant des proportions plus grandes d'acide sulfurique. Par cette méthode on a pu obtenir des celluloses hexa, octo, déca, undécanitrique,

<sup>1</sup> Stern ; *Chem. Soc.*, tom. LXVII et LXVIII.

<sup>2</sup> Berthelot ; *La synthèse chimique*, 1876.

dans lesquelles la proportion d'acide est rapportée à la formule simplifiée de l'amidon  $C^{24}H^{40}O^{20}$ :



Les deux composés les plus importants de ce groupe sont l'éther oclonitrique, qui est la base du collodion, et l'éther undécanitrique, qui constitue le fulmi-coton ou coton-poudre.

*Colon à collodion.* — C'est à Ménard qu'il faut attribuer la découverte de l'éther oclonitrique.

Diverses formules ont été données pour sa fabrication, suivant qu'on le destine à la préparation du collodion chirurgical ou qu'on le réserve aux usages photographiques.

On obtient un bon colon pour collodion chirurgical en faisant digérer, pendant 24 heures, 55 parties de coton dans un mélange de 100 parties d'acide azotique de densité 1,38 et de 1000 parties d'acide sulfurique monohydraté; la masse, exprimée entre des baguettes de verre et soigneusement lavée, est mise à sécher à l'air libre.

Insoluble dans l'alcool et dans l'éther, cette substance se dissout très bien dans un mélange fait dans la proportion de deux tiers d'éther pour un tiers d'alcool, en donnant une liqueur visqueuse : le *collodion*.

Par évaporation, le collodion abandonne le coton nitrique sous forme d'une pellicule mince, translucide, dont les propriétés adhésives sont utilisées dans l'industrie pour la préparation des plaques photographiques, et, en chirurgie, pour la fixation de certains appareils; il est bon, dans ce cas, de l'additionner d'une petite quantité de glycérine ou d'huile de ricin (collodion riciné) qui donne une très grande élasticité à la membrane adhésive et facilite les mouvements des tissus.

C'est une semblable cellulose nitrée qui, mélangée à du camphre et à d'autres substances, constitue le *celluloïde*; elle permet encore de préparer une sorte de soie artificielle obtenue en faisant passer par compression un collodion épais à travers de petites ouvertures. Les fils qui résultent de l'évaporation immédiate du mélange d'éther

et d'alcool à l'air sont formés de coton octonitrique, qui peut se décomposer spontanément avec explosion. Pour pouvoir les utiliser, il faut détruire toute trace d'acide nitrique, ce que l'on fait en les traitant à froid par le sulfure d'ammonium. On obtient ainsi des fils brillants qui constituent la soie artificielle.

*Coton-poudre.* — *Fulmi-coton.* — En faisant réagir l'acide azotique sur du papier, Pelouze obtint une substance excessivement inflammable ; plus tard, Schœnbein obtint une semblable substance en traitant du coton par un mélange d'acide nitrique et sulfurique, il en reconnut les propriétés explosives et proposa de la substituer à la poudre de guerre, comme poudre sans fumée.

Les premiers essais de préparation industrielle de ce coton-poudre furent suivis de terribles explosions (catastrophe de l'usine du Bouchet près Paris) dont les causes restèrent inconnues jusqu'au moment où les travaux du général autrichien von Lenk démontrent que le coton-poudre ne pouvait être emmagasiné, sans danger d'explosion, qu'après avoir été débarrassé de toute trace d'acide azotique.

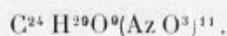
Depuis cette époque, les travaux de sir Frederick Abel, à qui on doit l'invention du coton-poudre comprimé, de Berthelot qui a mesuré la chaleur de formation de cet explosif, de Sarrau et de Vieille, qui ont déterminé la chaleur dégagée par l'explosion et la nature des gaz qui en résultent, ont permis de substituer à l'ancienne poudre de guerre la nouvelle poudre sans fumée.

Le coton-poudre se prépare en plongeant du coton bien trié et bien sec, dans un mélange refroidi formé d'une partie d'acide nitrique, de densité 1,52, et de trois parties d'acide sulfurique de densité 1,84.

Après un trempage de 5-6 minutes dans ce bain, le coton est retiré, lavé à grande eau, puis soumis à l'action de l'eau bouillante, jusqu'à ce que sa réaction ne soit plus acide. On le traite alors par un mélange d'eau de chaux, de craie et de soude caustique, on l'essore, on le comprime, et on obtient ainsi des blocs très denses qui peuvent se conserver parfaitement sans risque d'explosion.

L'aspect du coton-poudre rappelle celui du coton ordinaire, mais

il est plus rude au toucher; d'après Vieille, sa constitution chimique répond à celle d'un éther undécanitrique de formule



Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, de même que dans le mélange éthéro-alcoolique; comme toutes les nitro-celluloses, il se dissout dans l'éther acétique.

Le fulmi-coton s'enflamme avec la plus grande facilité vers 130°, il fait explosion sous le choc; sa combustion est tellement rapide qu'elle peut avoir lieu sur la main sans occasionner de brûlure, le volume de gaz dégagé par la combustion est considérable, il est constitué par un mélange de gaz carbonique, d'oxyde de carbone, d'azote, d'hydrogène, et contient parfois un peu de formène.

Il fait explosion sous l'influence de la détonation d'une capsule de fulminate, les vibrations qui en résultent étant absorbées par le coton-poudre et transformées en énergie calorifique, qui en détermine la brusque décomposition (Berthelot).

Sa force explosive est double de celle de la poudre de guerre, cette propriété l'a fait utiliser pour remplacer cette dernière; il est la base des poudres sans fumées, découvertes en 1886, par Vieille.

Le fulmi-coton, éther undécanitrique, peut être saponifié par la potasse, la masse se colore, il se forme du nitrate de potassium; l'acide nitrique peut y être mis en évidence par l'action du chlorure ferreux chlorhydrique, qui le décompose avec mise en liberté de bioxyde d'azote.

Par les méthodes de Schutzenberger et Baumann, on peut encore préparer des éthers acétiques et benzoïques; la saponification en régénère de la cellulose ou des hydrocelluloses; leurs poids moléculaires n'ont pas été déterminés.

*Action des bases.* — La cellulose peut se combiner aux alcalis ou aux bases métalliques, en donnant des composés mal définis; la potasse ou la soude en fusion l'oxydent énergiquement et la transforment en acide oxalique.

### Oxycelluloses

Nous avons réservé une place à part au groupe des oxycelluloses, car cette désignation, d'abord appliquée aux produits d'oxydation de la cellulose sous l'influence des réactifs chimiques, a été ensuite étendue, par les chimistes anglais Cross, Bevan, Smithe et Beadle, à des produits naturels, voisins de la cellulose, mais en différant en ce qu'ils renferment une plus grande quantité d'oxygène que ne le comporte la formule  $(C_6 H_{10} O_5)_n$ ; ces oxycelluloses naturelles présenteraient d'ailleurs les réactions des oxycelluloses de synthèse: hydratation plus facile, dégagement d'une quantité notable de furfural par l'acide chlorhydrique.

Les oxycelluloses de synthèse sont obtenues en soumettant la cellulose à l'action des oxydants énergiques, acide azotique, mélange chromique, chlorure de chaux, ozone, etc; les substances qui en résultent se combinent à la phénylhydrazine, réduisent la liqueur cupropotassique, se dissolvent dans les alcalis ou les acides dilués, et s'hydrolysent facilement en donnant un sirop qui renferme du dextrose et pas de pentose.

Pourtant, distillées avec l'acide chlorhydrique, elles donnent naissance à des quantités assez fortes de furfural; enfin, l'analyse chimique décèle une teneur en oxygène supérieure à celle de la cellulose. L'oxydation entraîne donc la formation de *groupements furfuroïdes*.

Ce sont des substances semblables que Cross, Bevan et Beadle crurent avoir isolées des tiges des graminées; elles répondaient, en effet, aux mêmes réactions, et leur analyse indiquait une teneur en oxygène supérieure à celle de la formule des celluloses.

Distillées avec de l'acide chlorhydrique, elles donnaient aussi de notables proportions de furfural, bien que les réactions colorées des pentoses fussent négatives.

C'était donc bien là des furfuroïdes, analogues aux oxycelluloses. Mais les travaux plus récents de ces savants<sup>1</sup> ont montré que, si

---

<sup>1</sup> Cross, Bevan et Smith; *Chem. Soc.*, tom. LXIX, pag. 1604, 1896.

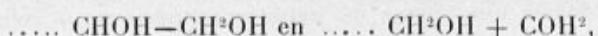
ces corps sont bien des générateurs de furfuroïdes, leur teneur en oxygène ne dépasse pas celle des celluloses, à moins que les réactifs énergiques employés pour les isoler ne les aient en même temps oxydés.

Ils ont pu, en effet, séparer ces furfuroïdes de la cellulose type par dissolution dans l'acide sulfurique dilué, sous pression, sans en altérer la constitution ; ils ont reconnu que leur formule répondait à celle des celluloses ( $C^6H^{10}O^5$ )<sup>n</sup> sans excès d'oxygène, ce qui ne justifie plus le terme d'oxycellulose ; mais ils ne considèrent pas ces furfuroïdes comme des anhydrides d'hexoses, ils leur attribuent la formule d'un acétal de l'aldéhyde formique et d'une molécule de pentose :



En effet, ces corps oxydés par l'acide azotique ne donnent pas de dérivés en  $C^6$  ; par contre, hydrolysés par les acides, ils donnent une osazone qui paraît être la xylosazone ; distillés avec de l'acide chlorhydrique, ils fournissent de grandes quantités de furfuroïdes ; chauffés avec de l'eau oxygénée, ils laissent dégager une odeur d'aldéhyde formique.

D'après ces auteurs, les furfuroïdes dériveraient des hexoses par la transformation d'un groupement :



la molécule d'aldéhyde formique mise en liberté formant aussitôt un acétal avec le pentose qui en résulte.

Les chimistes anglais reviennent donc, somme toute, à la théorie de Chalmot<sup>1</sup>, qu'ils avaient combattue alors qu'ils se méprenaient sur la constitution des furfuroïdes (oxycelluloses).

Leur théorie fait dériver les pentosanes des hexosanes par oxydation et détachement d'un carbone à fonction alcoolique placé à l'extrémité d'une chaîne, la fonction aldéhyde échappant à cette oxydation par sa combinaison avec les groupements voisins. Le pentose formé

---

<sup>1</sup> De Chalmot ; d'après *D. ch. G.*, tom. XXVII, pag. 2722, 1894.

resterait fixé à la molécule complexe qui, suivant le degré d'oxydation, se transformerait en un pento-hexosane ou en un pentosane.

La formation des furfuroïdes constituerait une phase de la décomposition d'une molécule d'hexosane.

### Tunicine

La tunicine, ou cellulose animale, paraît répondre à un degré supérieur de condensation du dextrose, si on en juge par la résistance plus grande qu'elle offre à l'action des réactifs.

On la rencontre dans la tunique des tuniciers et des ascidies, ainsi que dans les ailes des coléoptères.

Découverte par Schmidt<sup>1</sup>, elle fut d'abord considérée comme étant identique à la cellulose ordinaire; Berthelot<sup>2</sup> a démontré qu'elle en différait par une stabilité bien plus grande; d'après Hoppe-Seyler<sup>3</sup>, elle se comporterait sous l'action de la potasse comme la cellulose.

*Préparation.* — Les enveloppes de tuniciers, après traitement par les solutions énergiques, acides et alcalis concentrés, laissent comme résidu la cellulose animale.

*Propriétés.* — C'est une substance blanche conservant sa forme initiale; comme le démontre son mode de préparation, elle résiste aux réactifs qui dissolvent la cellulose; la potasse en fusion ne la détruit que vers 220°; on peut la faire bouillir dans l'acide chlorhydrique concentré sans qu'elle s'y dissolve; l'acide fluoborique ne la carbonise pas.

Toutefois on peut l'hydrater en la dissolvant dans l'acide sulfureux concentré et froid, puis diluant la solution et la faisant longuement bouillir.

La liqueur que l'on obtient ainsi renferme du dextrose; la tunicine est donc bien un glucosane.

<sup>1</sup> Schmidt; *Lieb. Ann.*, tom. LIV, pag. 318.

<sup>2</sup> Berthelot; *C. R.*, tom. XLVII, pag. 227.

<sup>3</sup> Hoppe-Seyler; *D. ch. G.*, tom. XXVII, pag. 3329, 1894.

## MANNOSANES

Le groupe des mannosanes ou mannanes comprend tous les polysaccharides qui par l'hydrolyse donnent, non du glucose, mais bien son isomère stéréochimique le mannose.

Certains de ces hydrates de carbone jouent le rôle d'aliments de réserve ; de ce nombre sont la *séminine*, constituant la majeure partie de la noix de corozzo, fruit du *Phytelephas macrocarpa*, auquel sa dureté a valu le nom d'ivoire végétal, et la *mannane* des noyaux de dates ; ces substances sont absorbées pendant la germination, sans doute après hydratation préalable sous l'influence de ferment solubles (cytases) <sup>1</sup>.

Pour cette raison, Reiss leur avait donné le nom de *celluloses de réserve*.

Le mucilage de salep ne renferme pas de pentose, l'hydrolyse le dédouble en mannose, il est donc mieux placé dans ce groupe que dans celui des pentosanes.

Dans d'autres cas, les mannanes paraissent jouer le même rôle que la cellulose à laquelle elles sont étroitement unies ; c'est sous cette forme qu'elles existent dans les téguments de certaines graines (grains de café, tourteaux de coco et de sésame).

Suivant leur degré de solubilité dans les réactifs, on les a divisées en *mannanes* et *paramannanes* ; Schulze <sup>1</sup> en a fait le groupe des *hemicelluloses*, dénomination qui ne préjuge en rien ni de leur nature ni de leur rôle et qui indique simplement que leur molécule est moins dense que celles des celluloses.

Cette moins grande résistance aux solvants chimiques a permis à Gilson <sup>2</sup> de séparer les mannanes des celluloses qui les accompagnent ; en effet, ces deux substances se dissolvent également dans le réactif de Schweizer, mais, si l'on fait passer dans leur solution un

<sup>1</sup> Schulze ; *Zeit. f. phys. chem.*, tom. XVI, pag. 387, 1892 ; d'après *J. Ph. Ch.*, tom. XXVIII, pag. 178, 1893.

<sup>2</sup> Gilson ; d'après Tollens. *Hydrates de carbone*, pag. 564.

courant de gaz carbonique, c'est la cellulose, moins soluble, qui se sépare d'abord. La liqueur filtrée, évaporée à siccité, abandonne un résidu dont on sépare le mannane par épuisement à l'acide chlorhydrique étendu et précipitation par l'alcool.

La substance que l'on isole ainsi est bien une *manno-cellulose*, car l'hydrolyse en régénère du mannose.

*Préparation.* — Ce n'est pas à ce procédé que l'on a recours pour isoler le mannane, la séparation d'avec les autres hydrates de carbone étant toujours imparfaite ; il vaut mieux s'adresser à la noix de corozo, qui ne renferme que cet hydrate de carbone. On en réduit 500 gram. en fine sciure, que l'on traite, après lavage et dessiccation, par 500 gram. d'acide sulfurique concentré et froid (à 70 %). Le mannane s'y dissout sans modification ; on ajoute un litre d'eau et on filtre. Par addition d'une petite quantité d'alcool on en précipite les impuretés, on achève la précipitation par addition d'un mélange d'alcool et d'éther, on lave, on dessèche.

*Propriétés.* — Le mannane ou paramannane est une poudre incolore qui se gonfle dans l'eau et finit par s'y dissoudre partiellement,

Les acides dilués l'hydrolysent plus facilement que la cellulose, le sucre qui prend naissance est du mannose.

Les graines dures qui renferment ce polysaccharide (grains de café, graines de chamaerops humilis, d'asparagus officinalis, de fœniculum officinale, de strychnos nux vomica etc) doivent sécréter, pendant la germination, une diastase (cylase) le rendant soluble et assimilable.

#### GALACTOSANES

Nous étudions dans le groupe des galactosanes ou galactanes non seulement les polysaccharides qui, par hydrolyse, se transforment en un seul hexose, le galactose, mais d'autres encore qui donnent naissance à un mélange d'hexoses où domine le galactose, ou à un mélange d'hexoses et de pentoses dans lequel figure toujours le galactose. Ce groupe est donc moins bien limité que les précédents ; quelques-uns des hydrates de carbone qui y figurent trouveraient sans doute leur place parmi les pentoso-hexosanes, car il est impos-

sible d'isoler le galactane des pentosanes qui l'accompagnent souvent, et par conséquent de déterminer si l'on a affaire à un mélange de ces deux corps ou à une combinaison mixte, provenant de l'oxydation partielle d'un hexosane.

Toutefois nous les avons placés dans ce groupe parce que leur rôle paraît être le même que celui des celluloses avec lesquelles ils sont étroitement unis.

Muntz<sup>1</sup> le premier a extrait du testa des graines de luzerne, une matière gommeuse, la *galactine*, qui constitue la majeure partie de leurs téguments, (42%). Cette substance s'hydrate sous l'influence des acides dilués en donnant un sirop dont on peut faire cristalliser du galactose ; oxydée par l'acide azotique, elle se transforme en acide mucique, réaction caractéristique de ce sucre.

Ce galactane a été retrouvé par Levallois<sup>2</sup> dans les semences de *Soja hispida*.

Le tégument des graines de Lupin renferme un galactose un peu différent, le lupéose ou  $\beta$  galactane, qui a été étudié par Schulze<sup>3</sup>. Ce polysaccharide peut être retiré de l'extrait aqueux de graines de lupin épuisé par l'eau ; on débarrasse cette solution des substances azotées par précipitation au tannin, à l'acétate de plomb et à l'acide phosphotungstique ; après filtration, l'addition d'alcool en précipite une substance, le *lupéose*, qui desséchée se présente sous forme d'une poudre blanche, très soluble dans l'eau, fortement dextrogyre  $[\alpha_0] = + 138^\circ$ .

Maxwell<sup>4</sup> a retiré un sucre semblable des graines de vesce, des pois, des fèves, etc. Pavvy<sup>5</sup> aurait rencontré un galactane semblable dans diverses substances albuminoïdes ; muscles, blanc d'œuf, etc.

Le  $\beta$  galactane, dont la grandeur moléculaire ne doit pas être considérable si on en juge par sa facile solubilité dans l'eau, se dédouble sous l'influence des acides dilués, en donnant d'abord du

<sup>1</sup> Muntz ; *Bull. Soc. chim.*, 2<sup>e</sup> série, tom. XXXVII, pag. 409, 1882.

<sup>2</sup> Levallois ; *C. R.*, tom. XLIII, pag. 281.

<sup>3</sup> Schulze ; *D. ch. G.*, tom. XXV, pag. 2263, 1892.

<sup>4</sup> Maxwell ; d'après Tollens. *Hydrate de carbone*, pag. 546.

Pavvy ; cité par Tollens, pag. 546.

lévulose puis du galactose, on peut donc le considérer comme une lévulo-galacto-cellulose ou un lévulo-galactane, mélange ou combinaison de deux hexosanes différents.

Les cosses et les graines de lupin, de pois, de haricot, etc., épuisées par l'eau pour en retirer le  $\beta$  galactane, renferment encore un galactane plus condensé qu'on peut en extraire par épuisement à la potasse à 10 % et précipitation par l'alcool, c'est le *paragalactane*, hémicellulose que les acides dédoublent en galactose et en un sucre qui paraît être l'arabinose.

Ce polysaccharide est donc un arabino-galactane et, à ce titre, pourrait être étudié à côté des gommes.

On désigne sous le nom de  $\gamma$ -galactane une substance isolée par von Lippmann<sup>1</sup> des produits entraînés par la carbonatation du jus de betteraves.

L'eau de lavage de ces résidus, débarrassée de la chaux par l'acide oxalique et additionnée d'alcool, laisse précipiter un hydrate de carbone qui se transforme par hydrolyse, en galactose et donne de l'acide mucique à l'oxydation, mais dont le pouvoir rotatoire droit est plus élevé que celui des galactanes  $\alpha$  et  $\beta$ ;  $[\alpha_D] = +238^\circ$ .

Le nom de  $\delta$ -galactane a été donné à une substance retirée par Payen de l'agar-agar, et à laquelle il avait donné le nom de *gélose*.

Cette substance, hydratée par les acides dilués, donne naissance à du galactose, mais on a pu en isoler aussi du pentose, on pourrait donc placer la gélose dans le groupe des mucilages parmi les pentosohexosanes ; on peut encore considérer comme des galactanes les mucilages du carraghéen (*chondrus crispus*), du lichen d'Islande (*cetraria Islandica*) et de la racine de guimauve (*allœa officinalis*). Tous ces mucilages hydrolysés fournissent, entre autres sucres, du galactose.

#### Lactosine.

La lactosine est un mélange ou une combinaison de galactane et d'un autre polysaccharide de nature indéterminée. Cet hydrate de carbone, qui paraît entrer dans la constitution de la plupart des

---

<sup>1</sup> Von Lippmann; *D. ch. G.*, tom. XX, pag. 1001, 1887.

caryophyllées, a été retiré par A. Meyer<sup>1</sup> de la racine de silène vulgaire (*silense vulgaris*).

*Préparation.* — La racine de silène fournit par expression un suc dont on précipite les matières albuminoïdes par addition de son volume d'alcool fort. Après filtration, l'addition d'une nouvelle quantité d'alcool entraîne la précipitation de la lactosine impure. On la redissout, et on la précipite plusieurs fois ; on achève de la purifier en ajoutant à sa solution de l'acétate de plomb, qui précipite les dernières traces de matières albuminoïdes, on filtre et on ajoute une plus grande quantité d'acétate de plomb et un excès d'ammoniaque ; dans ces conditions la lactosine donne, avec le plomb, une combinaison insoluble, qu'on lave soigneusement et qu'on décompose par un courant d'hydrogène sulfuré ; la lactosine entre en dissolution, on la précipite finalement par addition d'alcool.

*Propriétés.* — Desséchée, c'est une poudre amorphe dont le pouvoir rotatoire spécifique a la valeur  $[\alpha_D] = +168^\circ$ .

Après une longue ébullition, elle se sépare de sa solution sous forme de petits cristaux brillants, hydratés, répondant à la formule  $C^{36}H^{62}O^{31}, H^2O$ .

Elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique, l'acétate de plomb ne la précipite qu'en présence d'un excès d'ammoniaque.

Sous l'influence des acides dilués, elle s'hydrate, son pouvoir rotatoire diminue  $[\alpha_D] = +48^\circ,9$ , et du sirop qui en résulte, on peut isoler par cristallisation du *galactose*, qui forme environ la moitié des produits de la saccharification, l'autre moitié étant constituée par un sucre incristallisable dextrogyre  $[\alpha_D] = +17^\circ$  dont la nature n'a pu être déterminée.

#### Amyloïde.

Cette substance ne doit pas être confondue avec l'hydrocellulose, qui a reçu le même nom ; elles n'ont de commun que la propriété de bleuir au contact direct de l'iode.

<sup>1</sup> A. Meyer ; *D. ch. G.*, tom. XVII, pag. 685, 1884.

L'hydratation ne la transforme pas uniquement en dextrose, mais bien en un mélange de *galactose*, de *xylose* et d'un autre sucre qui paraît être du *dextrose*.

L'amyloïde est donc un mélange ou une combinaison de trois polysaccharides; *galactane*, *xylane*, *dextrane*.

A cette composition mixte paraît répondre aussi une fonction mixte; tantôt aliment de réserve, tantôt tissu de soutien, on le rencontre soit dans les graines (fruit de tamarin, graines de pivoine, de capucine, etc.), soit dans les tiges (tissu cambial de certaines conifères et amentacées).

*Préparation.* — D'abord isolée par Reiss<sup>1</sup> en épuisant des graines à amyloïde par l'acide sulfurique fort, cette substance fut considérée comme un glucosane, le sirop résultant de son hydrolyse renfermant du dextrose.

Mais dans un traitement aussi énergique, une certaine quantité de cellulose (glucosane) pouvait avoir été dissoute, aussi Winterstein<sup>2</sup> a-t-il repris l'étude de ce corps en s'entourant de plus de précautions.

Les graines de capucine (*tropaeolum majus*), d'abord débarrassées des matières protéiques et grasses par épuisements successifs à l'éther, à l'alcool bouillant, à l'ammoniaque et à la soude diluées, sont mises à bouillir avec de l'eau, de façon à dissoudre l'amyloïde.

On obtient ainsi une liqueur mucilagineuse ne filtrant pas, mais que l'on peut séparer des impuretés par décantation. L'addition d'alcool fort entraîne la séparation de l'amyloïde; pour le purifier on le redissout sous pression dans l'eau bouillante, et on le reprécipite par l'alcool, on en facilite l'agglomération par addition d'éther, enfin on l'exprime et on le dessèche.

*Propriétés.* — Ainsi préparé, l'amyloïde se présente sous la forme d'une masse fibreuse, se gonflant dans l'eau froide, mais s'y dissolvant par l'ébullition prolongée, en donnant une liqueur visqueuse et

<sup>1</sup> Reiss; *D. ch. G.*, tom. XXV, pag. 609, 1892.

<sup>2</sup> Winterstein; *Zeit. f. phys. chem.*, pag. 352, tom. XVII.

légèrement opalescente ; cette facile solubilité permet de le ranger dans le groupe des *hémi-celluloses* de Schulze.

Il est fortement dextrogyre  $[\alpha_D] = +93-94^\circ$ , mais ne possède pas de propriété réductrice ; il se dissout dans le réactif de Schweizer-Péligot et n'en est pas reprécipité par les acides, mais bien par addition d'alcool.

Sous l'influence des acides dilués, l'amyloïde s'hydrolyse facilement en donnant un sirop renfermant du *galactose* et du *xylose*, qu'on peut en retirer par cristallisation, et un troisième sucre qui paraît être du *dextrose*.

L'acide azotique l'oxyde et le transforme partiellement en acide mucique, réaction caractéristique du galactose.

L'amyloïde doit être saccharifié par certains enzymes, mais l'amylose est sans action sur lui.

Comme la plupart des galactanes, ce corps trouverait donc sa place parmi les pentoso-hexosanes, dans le groupe des mucilages.

### Caroubine

Effront<sup>1</sup> a retiré récemment des graines du caroubier (*cératonia siliqua*) un nouvel hydrate de carbone : la *caroubine*, polysaccharide analogue aux celluloses, mais dédoublé par l'hydratation en un sucre dextrogyre paraissant différent du glucose et de ses isomères connus : le *caroubinose*.

Nous n'avons donc aucune raison pour placer la caroubine dans ce groupe, si ce n'est que cette substance, comme la gélose ( $\beta$ -galactane), se dissout dans l'eau en formant un mucilage.

*Préparation.* — Effront<sup>1</sup> l'a extraite de l'albumen des graines du caroubier. Après les avoir débarrassées de leurs téguments extérieurs et de l'embryon, on les traite par l'eau bouillante et on en précipite la caroubine par l'alcool. On la purifie en répétant plusieurs fois ce traitement.

<sup>1</sup> Effront ; *C. R.*, tom. CXXV, pag. 38, 116, 309.

*Propriétés* — La caroubine est une substance blanche, soluble dans l'eau et les alcalis dilués, c'est donc une *hémi-cellulose* ; la solution se prend en une gelée très-visqueuse. Sa composition chimique est celle des celluloses ( $C_6H_{10}O_5$ ) $n$ .

Elle n'agit ni sur la lumière polarisée, ni sur la liqueur de Fehling ; traitée par l'acide azotique, elle donne de l'acide lévulique, réaction caractéristique des hydrates de carbone en C<sup>6</sup>, et très peu de furfrol.

Les acides dilués l'hydrolysent aisément et la dédoublent en un hexose fermentescible, dextrogyre,  $[\alpha]_D = + 24^\circ$  : le *caroubinose*.

L'hydratation peut encore avoir lieu sous l'influence d'un ferment soluble, la *caroubinase* isolée par Effront, qui se forme pendant la germination de la graine.

Cet enzyme serait un agent liquéfiant et saccharifiant transformant la caroubine en un sucre directement assimilable.

En résumé, les galactanes constituent un groupe fort peu homogène ; les polysaccharides qu'il renferme donnent bien par hydrolyse du galactose, mais en même temps d'autres sucres (pentoses ou hexoses) prennent naissance, soit que l'on ait affaire à des pentosohexosanes, à des hexosanes mixtes ou à des mélanges intimes dont il est impossible de séparer les divers éléments.

C'est en raison de cette hétérogénéité que nous avons cru pouvoir placer la caroubine à la fin de ce groupe, bien que rien ne nous y autorise, afin de ne pas créer une nouvelle subdivision.

### LÉVULANES

Les divers polysaccharides que nous venons d'étudier peuvent être considérés comme dérivant de la condensation des *aldo-hexoses* ; le groupe des lévulosanes ou lévulanes, dont il nous reste maintenant à faire l'histoire, comprend une série d'hydrates de carbone qui, par hydratation, donnent naissance à une *céto-hexose* : le lévulose.

Nous retrouverons, parmi les lévulanes, les divers degrés de condensation correspondant aux dextrines ; leur solubilité ira en diminuant à mesure que croîtra la grandeur moléculaire, jusqu'au terme

extrême, l'inuline, polysaccharide analogue à l'amidon et comme lui jouant le rôle d'aliment de réserve, dont la solubilité dans l'eau est excessivement faible.

Toutefois, dans la constitution de ces corps ne figure pas toujours un hexose unique, le lévulose, mais parfois encore un autre monosaccharide, généralement le dextrose ; de sorte que nous devrons les envisager comme des polysaccharides mixtes ou comme des mélanges tellement intimes que les procédés actuels ne peuvent les séparer.

#### Lévosine

La lévosine paraît répondre, d'après les déterminations de sa grandeur moléculaire, à un degré de condensation peu élevé du lévulose.

Elle a été retirée par Tanret<sup>1</sup> des graines du seigle, du blé et de l'orge ; les graines d'avoine n'en contiendraient pas.

*Préparation.* — On épouse la farine de seigle par de l'alcool à 50° ; l'addition de 2 volumes d'alcool à 94° à cette colature en précipite des substances gommeuses. La liqueur décantée, débarrassée de l'alcool par distillation, est additionnée d'eau de baryte jusqu'à ce qu'une nouvelle affusion ne détermine plus qu'un précipité se dissolvant immédiatement. La liqueur est ainsi débarrassée des matières étrangères, on la filtre et on l'additionne d'eau de baryte concentrée et chaude ; il se forme un précipité entraînant la lévosine. Après lavage à l'eau de baryte froide, on le décompose par un courant de gaz carbonique, et la liqueur filtrée et évaporée aban-donne de la lévosine souillée par un peu de baryte, on l'en débarrasse en la dissolvant dans l'eau et y ajoutant juste la quantité nécessaire d'acide sulfurique dilué.

L'addition d'alcool en précipite alors la lévosine pure.

*Propriétés.* — La lévosine répond à la formule générale des polysaccharides  $(C_6H_{10}O_5)^n$ . Sa solubilité dans l'eau a permis de déter-

<sup>1</sup> Tanret ; *Journ. Ph. Ch.*, tom. XXIII, pag. 217, 1891.

miner sa grandeur moléculaire, qui se rapproche de la valeur  $(C_6H_{10}O_5)^4$ .

Elle dévie la lumière polarisée vers la gauche; son pouvoir rotatoire spécifique est  $[\alpha_D] = -36^\circ$ ; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Les acides dilués l'hydratent facilement et la dédoublent en trois molécules de lévulose pour une de dextrose, ce qui en fait un dextroso-lévulosane, à moins qu'on ne le considère comme un mélange de ces polysaccharides.

La diastase est sans action sur elle.

Les acides concentrés éthérifient ses fonctions alcooliques libres; elle s'unit aussi aux bases en donnant des combinaisons parfois insolubles comme avec la baryte.

Elle ne se colore pas en bleu au contact de l'iode.

### Lévulines

Le terme de *Lévuline* servant à désigner un polysaccharide qui, d'après Tanret<sup>1</sup>, ne serait qu'un mélange de divers hydrates de carbone (*Inulénine* et *Hélianthénine*) Schulze et Frankfurt<sup>2</sup> désignent sous le nom de  $\beta$ -lévuline un polysaccharide qui se trouve associé dans le seigle vert à du saccharose.

*Préparation.* — On le précipite de sa solution à l'état de combinaison strontianique insoluble. Ce précipité est décomposé par le gaz carbonique, et la solution filtrée, additionnée d'alcool, abandonne la  $\beta$ -lévuline.

*Propriétés.* — Poudre blanche soluble dans l'eau, pouvant cristalliser par addition d'alcool à sa dissolution; pouvoir rotatoire lévogyre  $[\alpha_D] = -28^\circ 6$  à  $-28^\circ 9$ ; grandeur moléculaire  $(C_6H_{10}O_5)^4$ .

La  $\beta$ -lévuline, hydratée par les acides dilués, ne donnerait naissance qu'à du lévulose.

Si on rapproche la  $\beta$ -lévuline de la lévosine, on voit que ces deux

<sup>1</sup> Tanret; *Journ. Ph. Ch.*, tom. XXVIII, pag. 411, 1893.

<sup>2</sup> Schulze et Frankfurt; *D. ch. G.*, tom. XXVII, pag. 65 et 3525, 1894.

saccharides ne diffèrent que par un groupement dextrose, et l'on est amené à se demander si la  $\beta$ -lévuline ne serait pas de la lévosine débarrassée complètement du saccharose qui l'accompagne dans le seigle; ce saccharose hydrolysé donnant du dextrose, que l'on retrouverait dans les produits d'hydratation d'une  $\beta$  lévuline impure: la lévosine.

### Inulines

De la racine de l'*Inula helenium* (Aunée), V. Rose retirait, en 1804, un polysaccharide semblable à l'amidon et, comme lui, jouant le rôle d'aliment de réserve: l'*inuline*. Cet hydrate de carbone diffère toutefois essentiellement de l'amidon en ce que, par hydrolyse, il engendre, non du dextrose, mais bien son isomère: le lévulose.

Cette substance, que sa légère solubilité dans l'eau rapprocherait plutôt de l'amidon soluble (amylodextrine), s'accumule dans les racines et les tubercules d'un grand nombre de synanthérées; on l'y trouve sous forme de masses gélatineuses ou en solution dans le suc de la plante. On la rencontre encore dans certains champignons et dans une solanée, la douce-amère (*solanum dulcamara*), et dans un produit de sécrétion de l'*Eucalyptus dermosa*, la manne de Lerp.

L'inuline s'accumule dans certains organes pendant l'automne, pour y constituer des matériaux de réserve qui, pendant la période de végétation suivante, seront transformés, par des enzymes spéciaux, en un sucre directement assimilable, le lévulose.

Savigny et Ferrouillat<sup>1</sup> admirent l'existence de plusieurs inulines différant entre elles, suivant leur origine, par leur pouvoir rotatoire. Cette opinion a été combattue par Lescœur et Morelle<sup>2</sup>, qui ont trouvé un même pouvoir rotatoire pour les inulines d'aunée, de dahlia et de chicorée.

Plus récemment, Tanret<sup>3</sup>, ayant retiré des tubercules de topinam-

<sup>1</sup> Savigny et Ferrouillat; *Bull. Soc. chim.*, 2<sup>e</sup> série, tom. XII, pag. 209.

<sup>2</sup> Lescœur et Morelle; *C. R.*, tom. LXXXVII, pag. 216, 1879.

<sup>3</sup> Tauret; *Journ. Ph. Ch.*, tom. XXVII, pag. 354, 449; tom. XXVIII, pag. 57, 107, 1893.

bour, des inulines dont le pouvoir rotatoire variait avec le mode de préparation, a attribué ce fait à ce que le produit qu'il obtenait était un mélange de polysaccharides et non une espèce chimique définie.

Et en effet, par des précipitations fractionnées à l'aide de la baryte, ce savant a pu isoler, des inulines de diverses origines qui les renferment en proportions variables, les hydrates de carbone suivants :

*Synanthrine, Hélianthonine, Inulénine, Pseudo-inuline, Inuline.*

Ces divers polysaccharides possèdent un pouvoir rotatoire différent et répondent à des condensations de plus en plus grandes.

Ils peuvent donc être rapprochés des diverses dextrines ; leur solubilité, comme pour ces dernières, va en diminuant à mesure que croît leur poids moléculaire. Mais, alors que les dextrines sont obtenues par l'hydratation de l'amidon, par les acides ou les ferment, les dérivés de l'inuline sont des produits naturels que l'on trouve tout formés dans les plantes. Que leur hydratation ait lieu sous l'influence d'un ferment soluble (Bourquelot)<sup>1</sup>, ou d'un acide dilué (Lintner et Düll)<sup>2</sup>, ils se transforment directement en lévulose.

Mais le lévulose ne serait pas, d'après Tanret, le seul monosaccharide engendré par l'hydrolyse de l'inuline et de ses satellites ; une certaine quantité de dextrose prendrait en même temps naissance, ce qui ferait attribuer à ces hydrates de carbone la constitution des polysaccharides mixtes ; à moins toutefois qu'on ne les considère comme de simples mélanges de deux hexosanes.

En faisant réagir sur du lévulose une solution concentrée d'acide chlorhydrique, Wohl<sup>3</sup> a pu obtenir un lévulane de synthèse, la *fructosine* ; de semblables corps se forment, véritables produits de réversion, dans l'hydrolyse de l'inuline par les acides forts. Il faudrait sans doute en rapprocher la *lévuline* de Béchamp<sup>4</sup>, matière gommeuse

<sup>1</sup> Bourquelot ; *Journ. Ph. Ch.*, tom. XXVIII, pag. 10, 1893.

<sup>2</sup> Lintner et Düll ; *Ch. Zei.*, pag. 166, 1895.

<sup>3</sup> Wohl ; *D. ch. G.*, tom. XXIII, pag. 2094, 1890.

<sup>4</sup> Béchamp ; *Bull. Soc. chim.*, tom. IX, pag. 212, 1893.

qui prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur l'inuline.

Mais les corps les plus intéressants de ce groupe sont ceux qui ont été isolés par Tanret du mélange qui constitue l'*Inuline ordinaire*.

**Synanthrine.** — Cet hydrate de carbone paraît être le moins condensé de tous les satellites de l'inuline; il répondrait à la formule  $8[C^6H^{10}O^5, H_2O]$ , dont la grandeur moléculaire a été vérifiée par des déterminations cryoscopiques. Sa très grande solubilité dans l'alcool à  $84^\circ$  bouillant permet de le séparer, en même temps que l'hélianthénine, du mélange des divers hydrates de carbone que l'on précipite, par addition d'eau de baryte et d'alcool, du jus défiléé des tubercules de topinambour.

Cette solution laisse cristalliser par le repos la presque totalité de l'hélianthénine; la synanthrine, incristallisable, s'obtient par évaporation de la liqueur mère. On la reprend à froid par 10 fois son poids d'alcool à  $84^\circ$ , qui ne redissout pas l'hélianthénine.

La synanthrine est un corps blanc, amorphe, à peu près insipide, fusible à  $170^\circ$ , très soluble à froid dans l'eau et l'alcool faible. Son pouvoir rotatoire, lévogyre, est voisin de  $[\alpha_D] = -17^\circ$ ; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Les acides dilués l'hydratent en la transformant en un mélange de lévulose et d'une petite quantité de glucose; ces deux sucres ont pu être obtenus cristallisés; sous l'influence d'une bonne levure, et en présence de certains sels, elle fermente rapidement et complètement. (Tanret<sup>1</sup>).

**Hélianthénine.** — La molécule de cet hydrate de carbone paraît être plus condensée; d'après les déterminations cryoscopiques, elle répondrait à la formule  $12 C^6H^{10}O^5, 3H_2O$ .

L'hélianthénine cristallise en fines aiguilles microscopiques de la solution obtenue en traitant l'ensemble des dérivés inuliniques par l'alcool à  $84^\circ$  bouillant. Elle fond à  $176^\circ$ , dévie à gauche la lumière

<sup>1</sup> Tanret; *Journ. Ph. Ch.*, tom. XXVIII, pag. 110, 1893.

polarisée  $[\alpha_D] = -23^{\circ}5$ ; hydrolysée par les acides dilués, elle se dédouble en un mélange de lévulose et d'une faible quantité de glucose, elle est fermentescible (Tanret).

**Inulénine.** — Elle entre seule en dissolution quand on épouse le résidu des opérations précédentes par l'alcool bouillant à  $70^{\circ}$ . Par refroidissement, elle cristallise en fines aiguilles; elle constitue probablement les sphéro-cristaux que l'on voit se former dans une coupe de dahlia conservée dans l'alcool (Tanret).

Sa condensation serait intermédiaire à celles des corps précédents,  $10 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ; elle dévie à gauche la lumière polarisée  $[\alpha_D] = -29^{\circ}6$ ; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, l'eau de baryte concentrée et tiède la précipite de ses dissolutions.

Hydrolysée complètement, son pouvoir rotatoire spécifique s'élève jusqu'à  $-83^{\circ}6$ , mais n'atteint pas  $-88^{\circ}54$ , pouvoir rotatoire du lévulose pur; cette différence serait due à la présence d'une certaine quantité de glucose dextrogyre (Tanret).

**Pseudo-inuline.** — Le mélange d'inuline et de ses dérivés a abandonné à l'alcool à  $84^{\circ}$  l'hélianthénine et la synanthrine, le résidu traité par l'alcool à  $70^{\circ}$  lui a cédé l'inulénine; il reste donc un mélange de pseudo-inuline et d'inuline qui, épuisé par l'alcool à  $60^{\circ}$ , lui abandonnera la pseudo-inuline.

La pseudo-inuline, d'après des déterminations cryoscopiques, répond à la formule  $16 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Elle est levogyre  $[\alpha_D] = -32^{\circ}2$ ; très soluble dans l'eau; les acides dilués l'hydratent, son pouvoir rotatoire s'élève alors jusqu'à  $-85^{\circ}6$ , et, de la liqueur ainsi obtenue, on peut retirer, par cristallisation, du lévulose et une petite quantité de dextrose.

Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, elle donne des combinaisons bien définies avec les sels de baryum, de calcium et de plomb (Tanret).

**Inuline.** — Avant les travaux de Tanret, les propriétés attribuées par les différents auteurs à l'inuline ne pouvaient qu'être peu concordantes puisqu'elles s'appliquaient à un mélange de divers

hydrates de carbone en proportions très variables suivant l'origine, suivant le mode de préparation, et suivant la période de l'extraction.

Alors que le pouvoir rotatoire de l'inuline serait, d'après Bouchardat<sup>1</sup>, de 26°, il s'élèverait, d'après Béchamp<sup>2</sup> à 42°. Nous retrouvons les mêmes écarts dans la détermination du poids moléculaire; pour Kiliani<sup>3</sup>, sa formule serait 6 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>); d'après Brown et Morris elle s'élèverait à 12 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>); Lintner et Düll lui attribuent une valeur plus grande encore 18 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), enfin Tanret pense qu'elle atteint la grandeur 30 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>).

*Préparation.* — Tanret prépare l'inuline pure en la précipitant à l'état de combinaison barytique insoluble dans l'eau, ses satellites formant dans ces conditions des combinaisons solubles.

La pulpe des tubercules de topinambour récoltés en septembre ou octobre fournit par expression un suc dont on sépare les matières protéiques par addition d'un dixième d'extrait de saturne. L'excès de plomb étant précipité par de l'acide sulfurique dilué, on verse dans la liqueur filtrée une solution concentrée et chaude d'eau de baryte qui précipite de l'inuline souillée d'inulénine et de pseudo-inuline.

Le précipité, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par le gaz carbonique; la liqueur filtrée est reprécipitée par l'hydrate de baryte, et cette opération est répétée jusqu'à ce que l'inuline présente un pouvoir rotatoire constant.

Finalement la solution aqueuse additionnée d'alcool à 95° laisse déposer de l'inuline pure.

Les eaux-mères renferment les hydrates de carbone voisins qu'on pourrait en retirer par précipitation fractionnée à l'aide de la baryte sans excès et de l'alcool.

<sup>1</sup> Bouchardat; *C. R.*, tom. XXV, pag. 274.

<sup>2</sup> Béchamp; cité par Tanret; *Journ. Ph. Ch.*, tom. XXVIII, pag. 455, ainsi que plusieurs autres auteurs.

<sup>3</sup> Kiliani, etc.; cités par Töllens dans « Les hydrates de carbone ».

*Propriétés.* — L'inuline pure de Tanret se présente sous la forme de globules irréguliers qui s'agglomèrent par la dessiccation en une masse cornée, mais restent isolés comme les grains d'amidon s'ils ont été suffisamment lavés à l'alcool.

Elle est peu soluble dans l'eau froide et ne s'y gonfle pas, mais elle se dissout très bien dans l'eau bouillante en donnant une solution très limpide ; elle se dissout aussi dans l'alcool faible mais en est précipité par l'alcool fort. Elle dévie la lumière polarisée vers la gauche, et présente un pouvoir rotatoire spécifique, quelle que soit son origine, de  $[\alpha_D] = -39^{\circ}5$ .

Les déterminations cryoscopiques lui font attribuer une formule voisine de  $3\alpha$  ( $C_6H_{10}O_5$ ).

Sous l'action de la chaleur, elle fond vers  $178^{\circ}$ , en subissant une modification analogue à celle qui transforme l'amidon en dextrines ; elle jaunit légèrement, prend une réaction acide et se dissout très facilement dans l'eau froide.

Chaussée plus fortement, elle brunit, son pouvoir rotatoire diminue, puis change de sens (pyro-inuline), elle brûle enfin sans laisser de résidu.

*Hydratation.* — Les acides dilués et les ferment solubles peuvent également, par fixation d'eau, la dédoubler en lévulose et en une petite quantité de glucose.

Par les acides, cette hydratation s'effectue directement sans qu'on puisse observer la formation de termes de passage (Lintner et Düll) ; toutefois il se formerait parfois des produits de réversion. L'action prolongée de l'eau bouillante peut encore saccharifier l'inuline.

Le sirop qui résulte de cette hydrolyse renferme, d'après Tanret, pour douze parties de lévulose, une partie de dextrose. Cet auteur attache une grande importance à la présence du dextrose qui expliquerait la transformation, observée par Dubrunfaut, de l'inuline en saccharose dans les tubercules de topinambour.

Par les ferment solubles, l'inuline est encore transformée directement en lévulose sans formation de dextrine intermédiaire (Bourquelot)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Bourquelot ; *Journ. Ph. Ch.*, tom. XXVIII, pag. 5, 1893.

Au moment de la germination, les tubercules de topinambour renferment un enzyme dont le rôle est de liquéfier et de saccharifier l'inuline en la transformant en un sucre directement assimilable. Cet enzyme a été isolé par Green<sup>1</sup>, qui, conformément à la nomenclature de Duclaux, lui a donné le nom d'*inulase*.

Bourquelot<sup>2</sup> a retrouvé un pareil ferment, jouissant des mêmes propriétés, dans les produits de sécrétion de l'*Aspergillus niger*, mais n'a pu le différencier du maltase ; il est toutefois nettement distinct de l'invertine et de la diastase, qui sont sans action sur ce polysaccharide.

En présence de l'inulase, la levure de bière fait fermenter l'inuline.

**Réactions.** — L'eau de baryte froide en excès précipite l'inuline, même en solution très diluée : le précipité répond à la formule  $6 \text{C}_6 \text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 3 \text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; l'iode ne donne pas de coloration bleue.

**Phléine. — Graminine.** — Ces polysaccharides ont été retirés du suc de quelques plantes par Ekstand et Johanson<sup>3</sup>, avant que Tanret ait fait connaître sa méthode de purification ; bien que présentant des pouvoirs rotatoires lévogyres différents, il est probable que ces hydrates de carbone ne sont que des inulines plus ou moins pures.

**Irisine. — Triticine. — Sinistrine.** — Il n'en est pas de même pour ces polysaccharides que Keller<sup>4</sup> a pu extraire de l'*Iris pseudacorus* (Iris), du *Triticum repens* (Chiendent), et de la *Scilla maritima* (Scille), en suivant toutes les précautions indiquées par Tanret pour les obtenir exempts d'hydrates de carbone voisins (précipitations fractionnées à l'aide de l'hydrate de baryte).

Bien que leurs pouvoirs rotatoires soient assez différents, ( $-50^{\circ}6.$  —  $49^{\circ}5.$  —  $44^{\circ}48^{\circ}$ ),

<sup>1</sup> Green; *Annals of Botany*, 1888, 1893, cité par Bourquelot.

<sup>2</sup> Ekstand et Johanson; *D. ch. G.*, tom. XX, pag. 3310, et tom. XXI, pag. 594, 1887-88.

<sup>3</sup> Keller; Thèse Munster, 1894, cité dans Tollens.

Keller les considère comme identiques, et attribue ces variations à la présence d'impuretés. Ils différeraient de l'inuline non seulement par un pouvoir rotatoire plus grand, mais surtout en ce que, par l'hydrolyse, ils ne donneraient naissance qu'à du lévulose exempt de dextrose.

On se trouve donc amené à considérer ces derniers polysaccharides comme de véritables lévulanes, et les produits isolés par Tanret, comme des polysaccharides mixtes, des dextro-lévulanes.

---



## APPENDICE

---

Dans le cours de ce travail nous avons eu souvent l'occasion de signaler la formation de *substances ulmiques* ou *humiques*, par l'action de la chaleur, des alcalis ou des acides sur les polysaccharides.

Pendant longtemps ces substances ont été considérées comme provenant d'une simple déshydratation des saccharides et conservant, en conséquence, la constitution des hydrates de carbone, les quantités d'hydrogène et d'oxygène étant toujours dans le rapport de 2 à 1.

Mulder<sup>1</sup> attribuait leur formation à une transformation du sucre en acide glucique  $C^{12}H^{18}O^6$ , ce dernier donnant naissance, par métamorphoses ultérieures, à des matières brunes ou noires n'en différant que par les éléments de l'eau.

Il désignait sous les noms d'*humine* et d'*acide humique* les produits bruns et réservait ceux d'*ulmine* et d'*acide ulmique* aux produits noirs.

Les caramels (*caramélane*, *caramélene*, *caraméline*) sont des produits analogues provenant de la déshydratation plus ou moins profonde du saccharose sous l'influence de la chaleur.

Dans ce groupe entrent encore le terreau, les tourbes, les charbons de diverses origines, corps qui répondent à une déshydratation de plus en plus avancée des substances cellulosiques sous l'influence des agents atmosphériques et des ferment.

Les alcalis donnent de semblables composés en réagissant sur les polysaccharides ; les matières ulmiques noirâtres qui prennent naissance sont insolubles dans l'eau et les acides, mais se dissolvent dans les alcalis.

Avec les acides énergiques on obtient encore de pareils dérivés ;

---

<sup>1</sup> Mulder; *Ann. Ph. Ch.*, 2<sup>e</sup> série, tom. XXXVI, pag. 245.

les substances humiques qui résultent de l'action de l'acide chlorhydrique sur les saccharides ont été particulièrement étudiées dans ces dernières années par Berthelot et André<sup>1</sup>.

D'après ces savants, le composé brun, fort peu soluble, qui se forme dans cette réaction, doit être regardé comme un acide, l'acide humique  $C^{18}H^{16}O^7$ , renfermant plus d'hydrogène que ne le comporte la formule des hydrates de carbone. Cet excès d'hydrogène serait fourni par la décomposition d'une molécule d'acide formique (prenant naissance dans une réaction secondaire) en anhydride carbonique et hydrogène, lequel, se fixant sur le glucosane résultant de la déshydratation du saccharide, le transformerait en acide humique<sup>2</sup>.

La chaleur déhydrate l'acide humique, en donnant un anhydride  $C^{18}H^{14}O^6$ ; sous l'influence des alcalis dilués, il se gonfle et s'y combine en donnant des sels insolubles.

L'anhydride humique participe à la fois des propriétés des anhydrides acides et des anhydrides alcooliques, il est comparable aux lactones.

Sous l'influence des agents atmosphériques, les matières humiques deviennent plus solubles; c'est par un mécanisme semblable que l'humus, exposé à la lumière solaire, se transforme en produits assimilables par les plantes.

D'après les travaux récents des mêmes auteurs<sup>3</sup>, les pentoses donneraient des substances ulmiques encore plus facilement que les hexoses.

L'acide iodhydrique réagit sur ces composés en les transformant en hydrures de carbone, notamment en hydrure de duodecylène,  $C^{12}H^{16}$  (Berthelot).

En résumé, les matières humiques proviennent des saccharides, mais elles en diffèrent en général en ce qu'elles ne conservent pas la composition des hydrates de carbone, la réaction qui leur donne naissance étant plus complexe qu'une simple déshydratation.

<sup>1</sup> Berthelot et André; *Ann. Ph. Ch.*, 6<sup>e</sup> série, tom. XXV, pag. 364 à 420.

<sup>2</sup> *Id.*; *C. R.*, tom. CXXIII, pag. 567, 1897.

<sup>3</sup> *Id.*; *C. R.*, tom. CXXIII, pag. 625, 1897.

## CONCLUSIONS

---

L'hypothèse de Berthelot, qui le premier a considéré les polysaccharides comme dérivant de la condensation des sucres et non comme n'en étant que les générateurs, a été féconde en résultats.

Faible est le nombre des substances synthétiques qui ont pu être obtenues par déshydratation des monosaccharides, mais les quelques types qui ont été isolés, dextrines, isomaltose, sont suffisants pour montrer le bien-fondé de cette hypothèse. D'autre part, tous les polysaccharides connus ont pu être dédoublés, par simple hydration, en les monosaccharides constituants.

Mais si on admet, ainsi qu'on le fait généralement, qu'un glucose, provenant de la condensation de six molécules d'aldéhyde formique, se combine à lui-même pour former les hexosanes, devra-t-on admettre par analogie que, par un mécanisme semblable, cinq molécules d'aldéhyde formique pourront donner naissance à un pentose dont la polymérisation engendrera un pentosane, que quatre molécules de ce même aldéhyde pourront former un tetrose d'où naîtra un tétrösane, etc.

Cette extension de l'hypothèse de Berthelot n'est pas généralement admise. On considère les pentosanes comme dérivant, non de la condensation d'un pentose initial, mais bien de la décomposition d'un hexosane qui, sous une influence oxydante, aurait perdu un atome de carbone dans chacun de ces groupements hexoses à l'état d'anhydride carbonique.

Cette nouvelle hypothèse, née des travaux de Chalmot et de l'Ecole anglaise, nous paraît confirmée par l'existence de corps renfermant, à côté de groupements hexoses et pentoses, des groupements acides en C<sup>6</sup>, tels que la gomme de Djedda étudiée par

O'Sullivan. Il nous semble, en effet, que la formation de la fonction acide peut être considérée comme une phase de la métamorphose du groupement hexose en groupement pentose, l'oxydation créant d'abord une fonction acide, puis détachant le carbone oxydé à l'état d'anhydride carbonique.

Si l'oxydation porte également sur tous les groupements hexoses de la molécule, il en résultera un pentosane; si une partie seulement de ces groupes est oxydée, il pourra se former un polysaccharide mixte, un pentoso-hexosane; enfin, une oxydation plus profonde donnera naissance à un tetrosane, mais ces derniers corps existent en petit nombre et sont mal connus.

Quel que soit le mécanisme par lequel les polysaccharides prennent naissance, après leur formation ils jouent le rôle d'aliments de réserve, ou, plus fortement condensés, celui de charpente, de squelette des jeunes tissus.

Aliments de réserve, ils sont absorbés par la plante au moment du besoin; leur assimilation est précédée d'un dédoublement de la molécule en monosaccharides sous l'influence des diastases, seule forme sous laquelle il paraissent être directement assimilables (Bourquelot, Fischer).

Au point de vue pharmaceutique, nous rappellerons que le groupe des polysaccharides fournit :

Le **saccharose** (*sucre de canne*), qui forme la base de tous les saccharolés liquides, mous ou solides.

Le **lactose** (*sucre de lait*), employé en pharmacie comme excipient, et en médecine comme diurétique puissant.

L'**amidon** (fécule), employé comme analeptique, émollient.

La **dextrine**, qui résulte de l'action hydrolysante des agents d'hydratation (acides, ferment solubles) sur l'amidon, et que l'on emploie parfois dans la préparation de certains bandages (pansement des fractures).

La **cellulose**, qui, sous forme d'éther nitrique, nitro-cellulose, est la base des collodions.

---

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<b>INTRODUCTION.....</b>	1
<b>CHAPITRE I</b>	
PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES POLYSACCHARIDES	
Origine et formation.....	5
Constitution.....	6
Fermentation et configuration.....	7
Poids moléculaires.....	9
Action sur la lumière polarisée.....	11
Combustion.....	14
Préparation.....	15
Synthèse.....	16
<b>CHAPITRE II</b>	
POLYSACCHARIDES DÉRIVÉS DES PENTOSES	
<b>PENTOSANES.....</b>	17
<i>Généralités.....</i>	17
<i>Origine.....</i>	18
<b>Arabanes.....</b>	20
ARABINONE.....	20
MÉTARABANE.....	21
<b>Xylanes.....</b>	21
GOMME DE BOIS.....	22
<b>CHAPITRE III</b>	
POLYSACCHARIDES DÉRIVÉS DES HEXOSES ET DES PENTOSES (PENTOSO-HESOXANES)	
<b>GOMMES, MATIÈRES PECTIQUES, MUCILAGES.....</b>	24
<i>Généralités.....</i>	24

	Pages
<b>Gommes.....</b>	26
GOMME ARABIQUE (ARABINE).....	26
GOMME DE CERISIER (CÉRASINE).....	28
GOMME ADRAGANTE (BASSORINE).....	29
<b>Matières pectiques.....</b>	29
<b>Mucilages.....</b>	32
MUCILAGE DE GRAINE DE LIN.....	43
MUCILAGE DE SALEP.....	35

## CHAPITRE IV

## POLYSACCHARIDES DÉRIVÉS DES HEXOSES

<b>HESOXANES.....</b>	36
<b>Disaccharides (Saccharobioses).....</b>	37
SACCHAROSE.....	37
1 <sup>o</sup> <i>Sucre de canne</i> .....	37
2 <sup>o</sup> <i>Sucre de betterave</i> .....	41
Propriétés physiques du saccharose.....	48
Propriétés chimiques.....	51
LACTOSE.....	58
Propriétés physiques.....	59
Propriétés chimiques.....	61
MALTOSE.....	66
Propriétés physiques.....	67
Propriétés chimiques.....	68
ISOMALTOSE.....	72
TRÉHALOSE.....	75
MÉLIBIOSES.....	78
TURANOSE.....	79
<b>Trisaccharides (Saccharotrioses).....</b>	79
RAFFINOSE.....	80
MÉLEZITOSE.....	84
GENTIANOSE.....	87
STACHYOSE.....	89

TABLE DES MATIÈRES.	151
	Pages
<b>Polysaccharides.....</b>	<b>91</b>
<b>GLUCOSANES.....</b>	<b>92</b>
DEXTRINES.....	92
CELLULOSINE.....	96
DEXTRANE .....	97
PARADEXTRANE.....	97
PARAISODEXTRANE, PACHYMOSE.....	98
GLYCOCÉNE.....	98
AMIDON.....	101
PARAMYLON.....	113
CELLULOSE.....	114
Coton à collodion.....	120
Coton poudre, fulmi-coton.....	121
OXYCELLULOSES.....	123
TUNICINE.....	125
<b>MANNOSANES.....</b>	<b>126</b>
<b>GALACTOSANES.....</b>	<b>127</b>
LACTOSINE.....	129
AMYLOÏDE .....	130
CAROUBINE.....	132
<b>LÉVULANES.....</b>	<b>133</b>
LÉVOSINE.....	134
LÉVULINES.....	135
INULINES .....	136
<i>Synanthrine</i> .....	138
<i>Hélianthénine</i> .....	138
<i>Inulénine</i> .....	139
<i>Pseudo-inuline</i> .....	139
<i>Inuline</i> .....	139
<i>Phléine, Graminine</i> .....	142
<i>Irisine, Triticine, Sinistrine</i> .....	142
<b>APPENDICE.....</b>	<b>145</b>
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>147</b>