

23^{me} Leçon

Hydrates de carbone. - On a employé d'abord cette dénomination pour désigner certains produits naturels dont la composition élémentaire pouvait s'exprimer par une formule telle que $C^n(H^2O)^n$. On la conserve souvent encore, en la limitant à une catégorie de substances qui possèdent des propriétés voisines et présentent une grande importance au point de vue biologique comme au point de vue des applications; ces substances comprennent, en particulier, la plupart des corps sucrés et c'est pourquoi on les appelle aussi des saccharides. Elles se rattachent aux dérivés des carbures normaux dans lesquels il y a autant de fonctions alcooliques que de carbonées. On a déjà cité :

le glycol	$CH^2OH - CH^2OH$
la glycérine	$CH^2OH - CHOH - CH^2OH$
l'érythrite	$CH^2OH - (CHOH)^2 - CH^2OH$
l'arabite	$CH^2OH - (CHOH)^3 - CH^2OH$
la mannite	$CH^2OH - (CHOH)^4 - CH^2OH$

la série se continue et après les derniers corps cités, qu'on appelle souvent les pentites et des hexites, on peut obtenir des heptites, octites, etc..

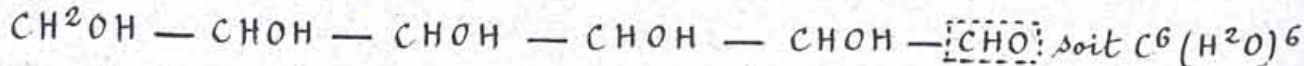
La formule générale de ces polyalcools est $C^nH^{2n+2}O^n$; si on enlève deux atomes d'hydrogène on aura des corps dont la formule générale est $C^nH^{2n}O^n$ ou $C^n(H^2O)^n$ et qui se divisent en deux groupes, suivant que la déshydrogénation porte sur une fonction alcool primaire qu'elle transforme en fonction aldéhyde, en donnant naissance à un aldose ou sur une fonction alcool secondaire qu'elle transforme en fonction cétone, en donnant naissance à une cétose.

L'ensemble des aldoses et des cétoses forme la première classe des hydrates de carbone ou monosaccharides ou monoses.

On connaît des trioses, etc.. des octoses et même des monoses, mais les plus importants de beaucoup sont les hexoses. On reviendra longuement tout à l'heure sur ces corps, parmi lesquels on en citera seulement deux.

1^o. - Le glucose ou sucre de raisin, quelquefois appelé dextrose, parce qu'il est optiquement actif et dextrogyre. Comme on le

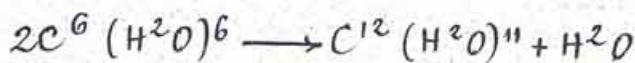
verra plus loin, le glucose est un aldohexose; il répond à la formule :



2° Le fructose ou sucre de fruits, longtemps appelé lévulose parce qu'il est lévogyre. Le fructose est une cetohexose; sa formule est :



Polysaccharides ou polyoses. - L'union de plusieurs molécules de monoses avec élimination d'une ou de plusieurs molécules d'eau donne des corps dont la formule générale est $\text{C}^n(\text{H}^2\text{O})^n$, par conséquent des hydrates de carbone que l'on appelle des polysaccharides ou des polyoses. Le plus simple et l'un des plus importants est le saccharose ou sucre de canne, dont la formule brute est $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ et qui peut être considéré comme formé par condensation de deux molécules d'hexose avec élimination d'une molécule d'eau.



Le saccharose serait donc un hexobiose.

Citons aussi un groupe très important de polyoses, encore imparfaitement étudiées au point de vue chimique, auxquelles on attribue la formule générale $[\text{C}^6(\text{H}^2\text{O})^5]^n$; on les rattache ainsi aux hexoses, et on les désigne souvent sous le nom d'hexosanes; mais on n'a pu jusqu'ici établir leur formule de constitution, ni mesurer leur poids moléculaire et par conséquent fixer le nombre n ; on sait seulement que n doit être très élevé; les plus importants de ces corps sont: les amidons, les dextrines et les celluloses.

L'idée de rattacher les polyoses aux monoses est justifiée par le fait que, par fixation d'eau, on peut généralement passer des premiers de ces composés aux seconds. Cette hydrolyse se produit facilement sous l'influence des acides étendus et aussi, dans certains cas, par fermentation.

Par exemple, une solution de saccharose, additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, se transforme intégralement en un mélange de glucose et de fructose avec une vitesse qui augmente avec la température. La réaction est ici facile à suivre parce qu'elle correspond à une variation du pouvoir rotatoire.

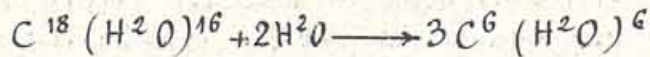
Le pouvoir rotatoire du glucose (mesuré par rapport à la raie D sur la solution aqueuse à 10% à la température de 20°) est égal à +52,5, le signe + indiquant une rotation à droite; celui du fructose est égal à -89°9. Le pouvoir rotatoire du saccharose, soit +66°5 diminue graduellement par hydrolyse puis change de signe et devient finalement égal à -37°4, somme algébrique des PR du glucose et du fructose. On dit que l'on a produit

l'interversion ou l'inversion du sucre; mais ce que l'on appelait le sucre interverti est en réalité un mélange de deux hexoses. (1)

L'hydrolyse sous l'influence des acides étendus permet aussi de transformer les hexosanes, amidons et dextrines en maltose, (sucre de malt) isomère du saccharose et par conséquent hexobiose, qui se dédouble lui-même en donnant deux molécules du glucose. Le maltose étant dextrogyre (+150°), il y a par hydrolyse variation du pouvoir rotatoire (+52° 5 × 2) mais pas d'interversion.

Signalons encore que le lactose, sucre de lait, donne par hydrolyse une molécule de glucose et une molécule d'un autre hexose qu'on appelle le galactose.

Le raffinose, sucre extrait de la manne d'Australie, paraît donner par hydrolyse trois monoses différents, du glucose, du fructose et du galactose; ce serait donc un trisaccharide ou un hexatriose, ce qui concorde bien avec sa formule brute $C^{18}H^{32}O^{16}$.



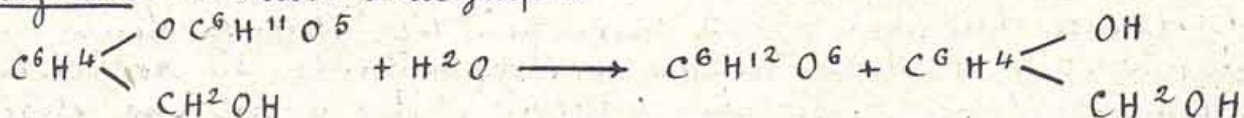
Enfin, indiquons que le stachyose, sucre extrait du *Stachys Euberrifera* (Crosnes du Japon), répondant à la formule brute $C^{24}H^{42}O^{21}$, donne par hydrolyse du glucose, du fructose et deux molécules de galactose. Ce serait donc un tétrasaccharide ou hexotérose. (2)

Etude des aldohexoses. - Le corps le plus important et le plus anciennement connu de cette série est le glucose; sa caractérisation chimique peut se résumer comme suit:

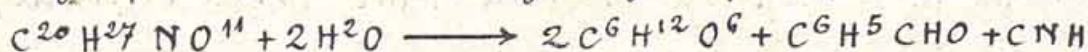
(1) L'interversion du saccharose est constamment employée en analyse, le mélange d'hexoses étant facile à titrer soit par polarimétrie soit d'après l'action réductrice sur la liqueur de Fehling. Dans les mesures polarimétriques, il faut tenir compte d'un phénomène qu'on a appelé la multirotation des sucres, d'après lequel le pouvoir rotatoire ne prend une valeur fixe qu'au bout d'un certain temps (1 heure à 100°, 48 heures à 0°) probablement parce qu'il se forme graduellement un hydrate.

(2) Ce mécanisme de transformation par hydrolyse est identique à celui qu'a déjà été signalé comme s'appliquant aux très nombreuses substances que l'on rencontre dans les végétaux et que l'on appelle des glucosides parce qu'elles peuvent en s'unissant avec l'eau, former du glucose et un autre corps qui contrairement à ce qui se produit pour les polysaccharides, peut avoir une fonction quelconque.

La salicine (de l'écorce de saule) donne du glucose et de la saligénine ou alcool salicylique.



L'amygdaline (des amandes amères) donne du glucose, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide cyanhydrique



1°. Il possède une fonction aldéhydique, reconnaissable par les réactions de réduction. Une solution de glucose réduit la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

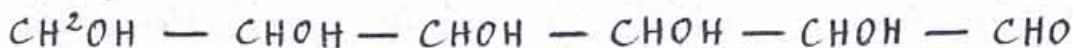
2°. Par oxydation ménagée, on obtient un acide monobasique, la fonction aldéhydique disparaissant. Si on pousse plus loin l'oxydation, on obtient un acide bibasique $C^4H^8O_4(CO^2H)^2$ (acide saccharique).

3°. Le glucose présente cinq fonctions alcool; traité par le chlorure d'acétyle, il donne successivement des dérivés mono, di, tétra, penta, acétylés.

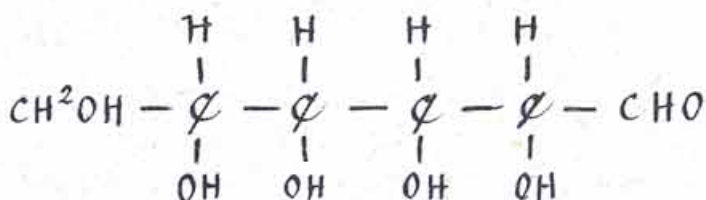
4°. Réduit par l'hydrogène naissant, il donne la sorbit qui présente six fonctions alcool (hexane hexol).

5°. Soumis à l'action réductrice énergique de l'acide iodhydrique, en tube scellé, il est ramené à l'état de carbure saturé; il donne alors l'hexane normal, ou le dérivé monoiodé de cet hexane. C'est donc un composé à chaîne non ramifiée.

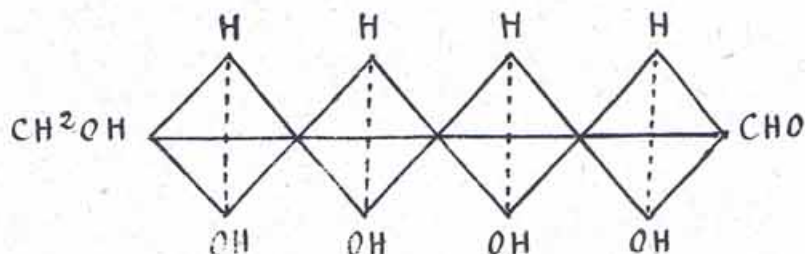
L'ensemble de ces réactions (et de quelques autres), conduit à lui attribuer la formule



On voit que la formule de ce corps, optiquement actif, présente quatre carbones asymétriques; on peut l'écrire



ou dans la notation stéréochimique, (en ne marquant que les tétraèdres relatifs aux carbones asymétriques).



Avec ce schéma stéréochimique, on peut trouver 16 dispositions différentes, formant huit groupes de deux symétriques par rapport à un plan. La stéréochimie conduit donc à prévoir l'existence de 24 aldohexoses isomères, savoir 16 corps actifs, deux à deux inverses optiques et les huit racémiques correspondants. La recherche et l'identification de ces différents composés et des nombreux dérivés qu'ils forment a été entreprise par Fischer et poursuivie par d'autres chimistes et a abouti à une confirmation très nette des vues déduites de la conception stéréochimique. Actuellement, on

ne connaît pas encore les 16 aldohexoses prévus, mais on a pu en préparer et identifier 13, dont trois seulement se trouvent dans la nature et de très nombreuses dérivés. On cherchera à donner seulement une idée des méthodes employées dans ce travail.

Isomérisie dans les acides hexane tétroldioïques.

On a indiqué que par oxydation, le glucose donne l'acide saccharique bibasique. La même réaction peut être obtenue avec tous les hexoses. Mais, du fait que les deux groupes CHO et CH²OH sont remplacés par deux groupes CO²H identiques, le nombre des isomères doit varier. Il est facile de constater que ce nombre est théoriquement réduit à dix; et que, de plus, certains de ces acides doivent être inactifs par compensation interne.

Les tableaux ci-contre, pages 292 et 293, indiquent schématiquement les 16 formules possibles pour les aldohexoses et pour les acides bibasiques qui en dérivent (en supposant qu'au cours de l'oxydation, il ne se produit pas de transformation isomérique).

On voit que les aldohexoses 1 et 2 donnent le même acide, qui doit être inactif par compensation interne; il en est de même pour les aldohexoses 3 et 4.

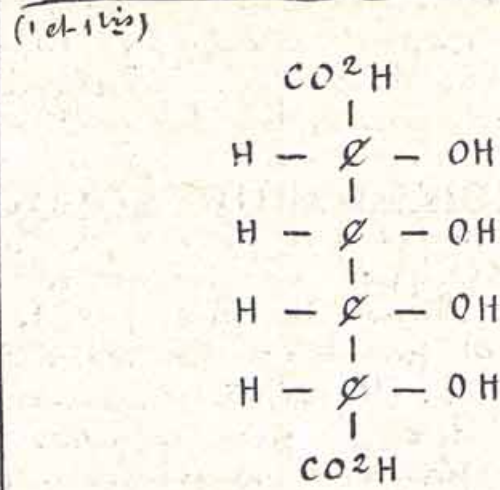
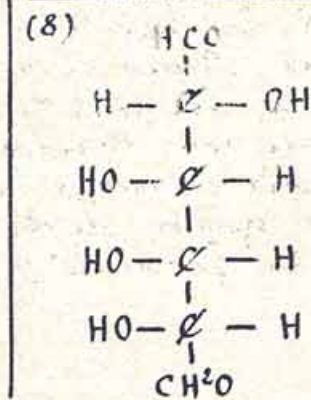
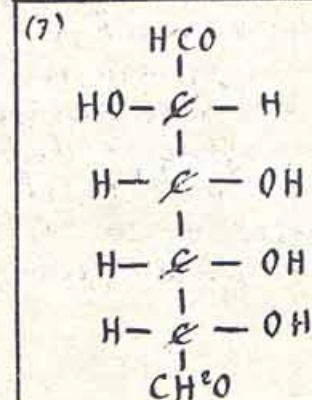
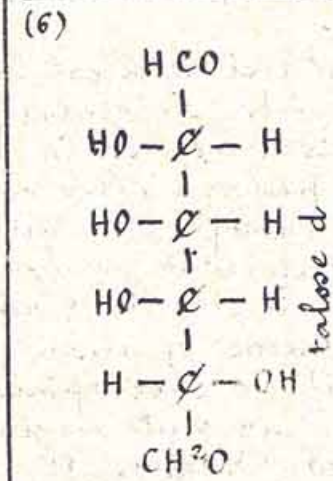
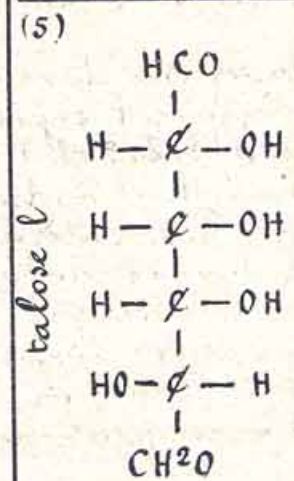
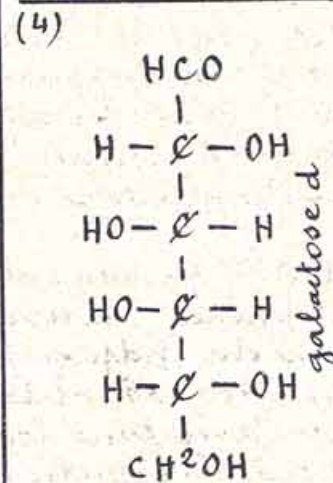
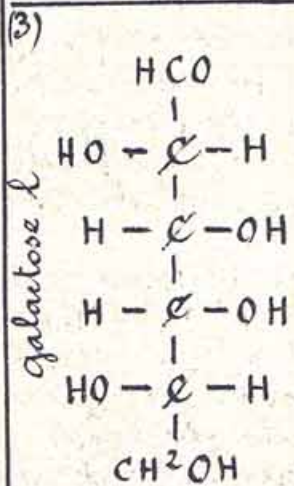
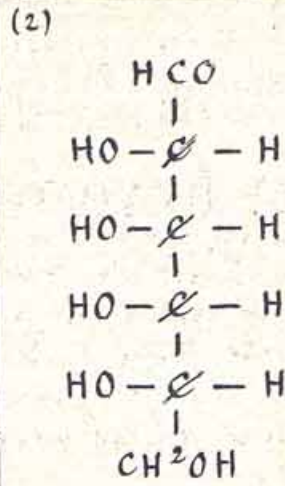
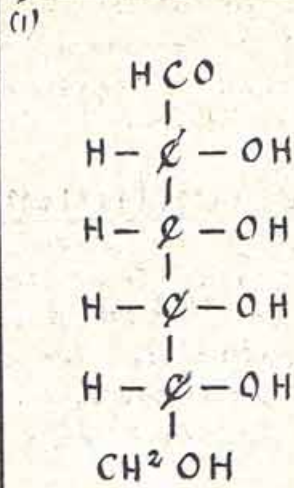
D'autre part, les acides 3 et 3^{bis} provenant des aldoses 5 et 7 sont identiques, (leurs formules (planes) pouvant se superposer par simple rotation dans le plan du papier). Il n'y a donc que 10 acides différents provenant des 16 aldohexoses, et cette réduction est bien en concordance avec tous les faits observés.

On voit de suite comment ces observations permettent de limiter l'indétermination dans le choix de la formule à attribuer à un corps déterminé.

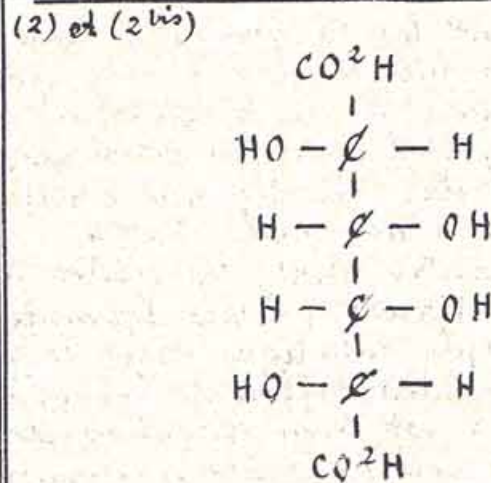
Par exemple le glucose naturel qui est dextrogyre donne naissance, par oxydation, à l'acide saccharique qui est également dextrogyre. Il en résulte que les formules 1, 2, 3 et 4 ne peuvent convenir au glucose puisqu'elles correspondent à des hexoses qui forment des acides inactifs par compensation interne.

D'autre part, certains acides doivent se former par oxydation de deux hexoses différents. Tel est le cas de l'acide saccharique qui se produit aux dépens du glucose et aussi d'un autre isomère qu'on a appelé le gulose; il doit donc correspondre à l'une des formules 3, 4, 5 ou 6 des acides et par suite le glucose ne peut pas correspondre à l'une des formules 13, 14, 15, 16.

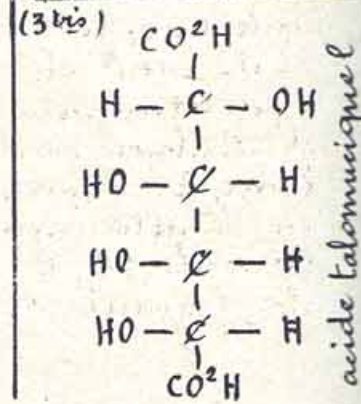
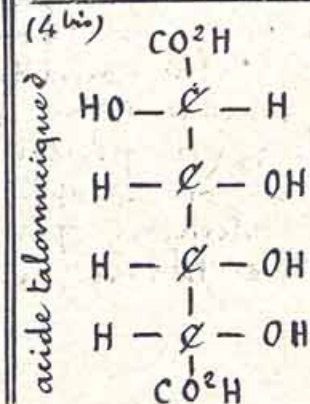
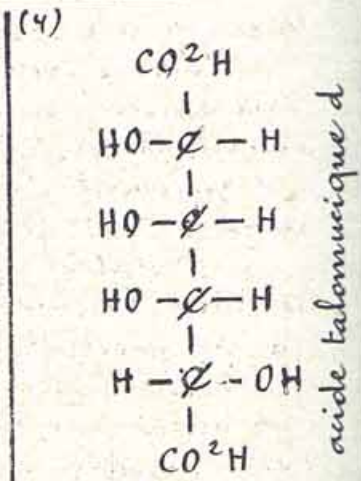
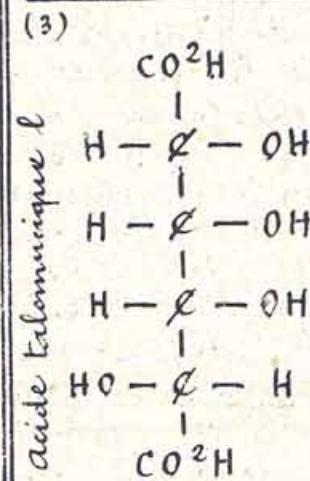
Des remarques analogues peuvent être faites à propos des autres corps rattachés aux hexoses, les hexites, les osazones, etc., et donnent de nouvelles conditions. Mais il reste toujours une indétermination venant de ce qu'on ne peut trouver une raison d'attribuer une formule plutôt que son inverse au glucose dextrogyre. Finalement on adopte pour ce corps la formule 11; il en résulte immédiatement que le gulose dextrogyre aura la formule 10, le gulose lévogyre la formule 9, le glucose lévogyre la formule 12.



acide allose
(Inactif)

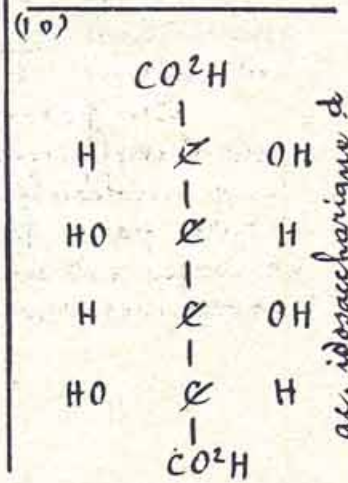
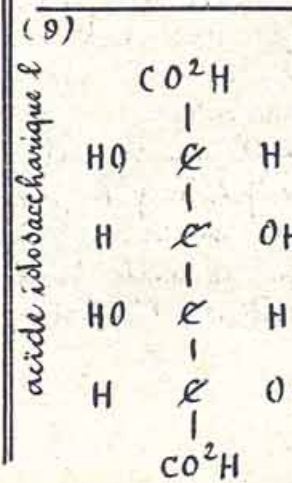
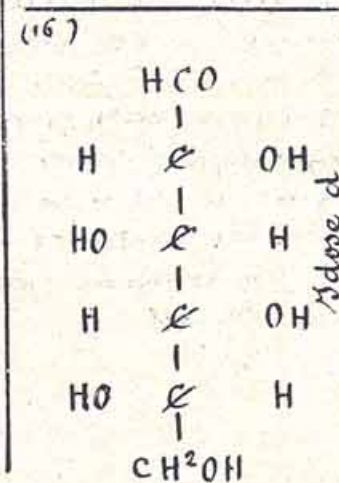
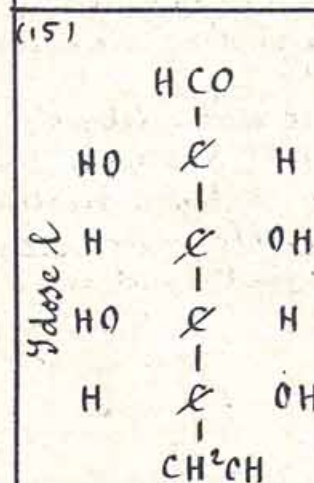
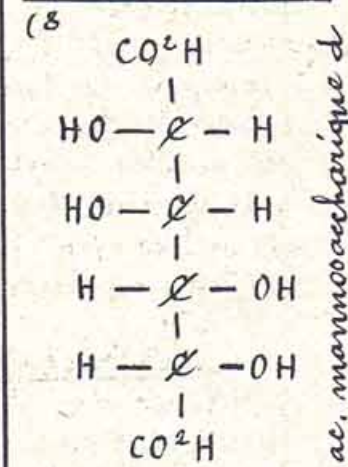
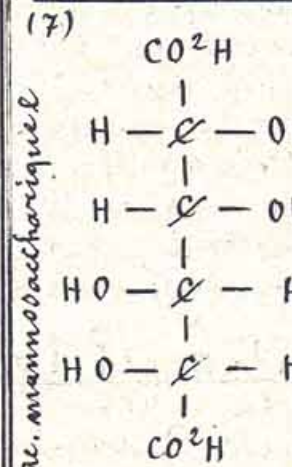
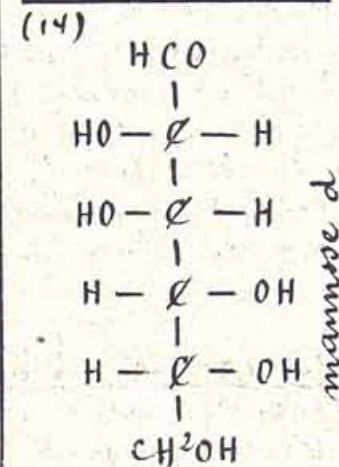
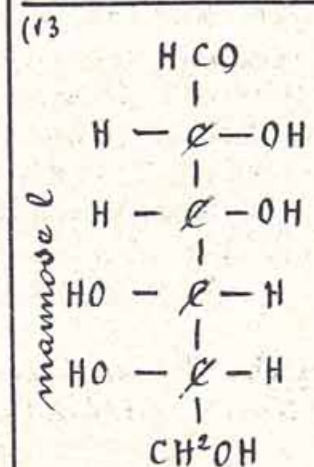
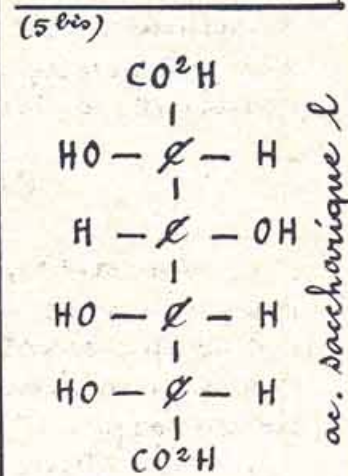
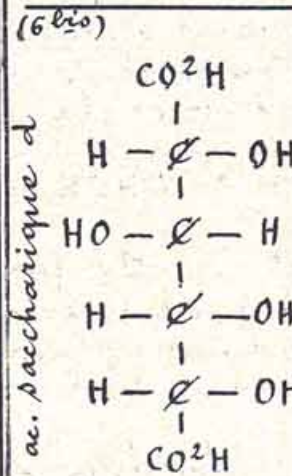
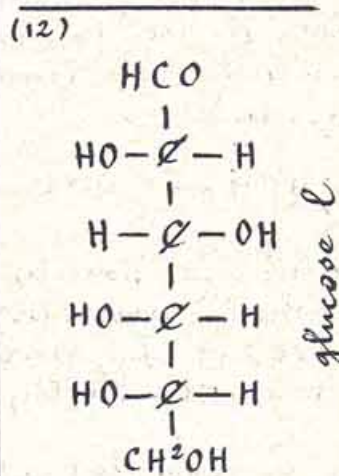
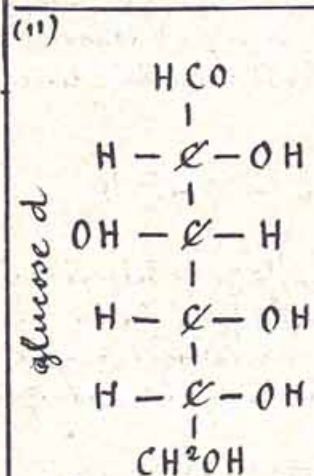
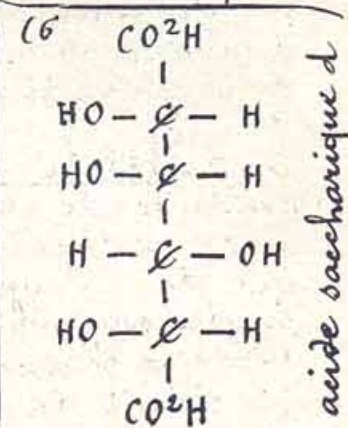
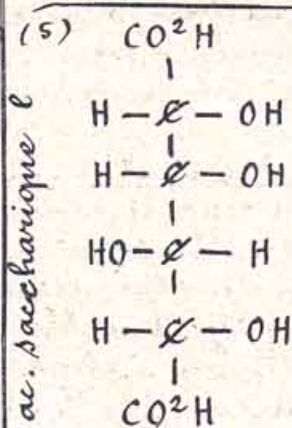
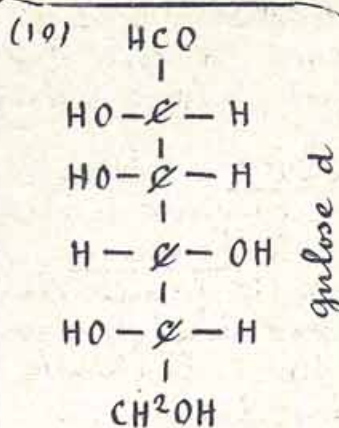
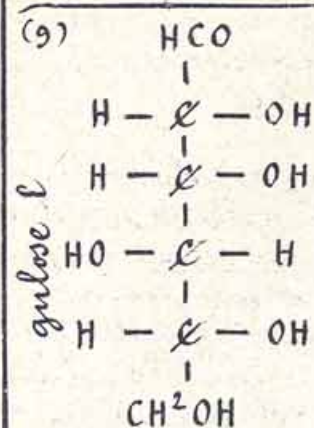


acide mucique
(Inactif)



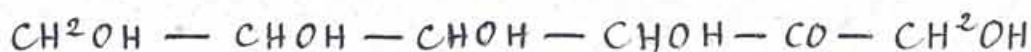
aldohexoses

acides hexanététroldioïques



On raisonne ainsi de proche en proche, en considérant l'ensemble des composés rattachés aux hexoses. Le fait qu'un nombre considérable d'observations expérimentales a pu être représenté ainsi sans contradictions est évidemment très remarquable.

Étude des cétohexoses. - L'étude des cétohexoses est conduite de la même façon et conduit à des résultats analogues. Le corps type de cette série est le fructose, ou lévulose (lévogyre) qui se rencontre dans beaucoup de fruits en même temps que le glucose. Il est plus fusible que ce dernier (95° au lieu de 145°) et beaucoup plus soluble dans l'alcool. Comme le glucose, il réduit la liqueur de Fehling, donne un hexol par réduction et cinq types d'éthers par le chlorure d'acétyle. Mais sous l'influence des actions oxydantes, il ne fournit pas d'acide à six atome de carbone et la molécule se scinde. On est donc conduit à lui attribuer la formule



En adoptant à cette formule la notation stéréochimique, on voit que l'on peut prévoir huit isomères actifs (trois de ces corps existent dans la nature) et les quatre racémiques correspondants. On a déjà obtenu synthétiquement la plupart de ces corps.

L'étude systématique du groupe des aldoses, des cétohexoses, des alcools et acides qui s'y rattachent a donc fait ressortir clairement l'importance des notations stéréochimiques comme moyen de prévision du nombre d'isomères possibles. Dans ce travail d'ensemble, on a employé de multiples réactions parmi lesquelles nous citerons seulement les plus importantes, celles qui permettent de passer des aldoses aux cétohexoses et inversement, et celles qui permettent de passer de l'un de ces corps à l'homologue supérieur ou inférieur.

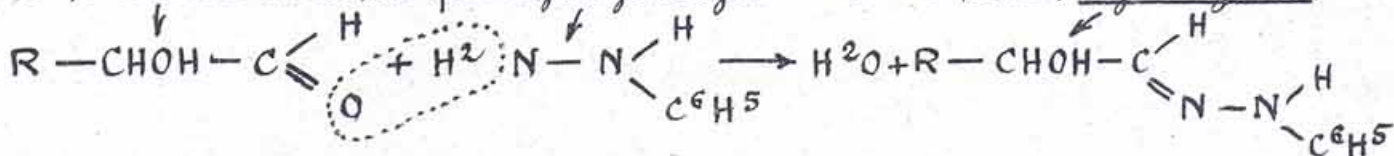
Passage des aldoses aux cétohexoses. - Les aldoses et cétohexoses donnent les réactions spéciales aux fonctions aldéhydes et cétones qui ont été indiquées précédemment.

En particulier l'action de la phénylhydrazine donnant naissance aux osazones, qui est commune aux aldéhydes et aux cétones, permet de passer des aldoses aux cétohexoses.

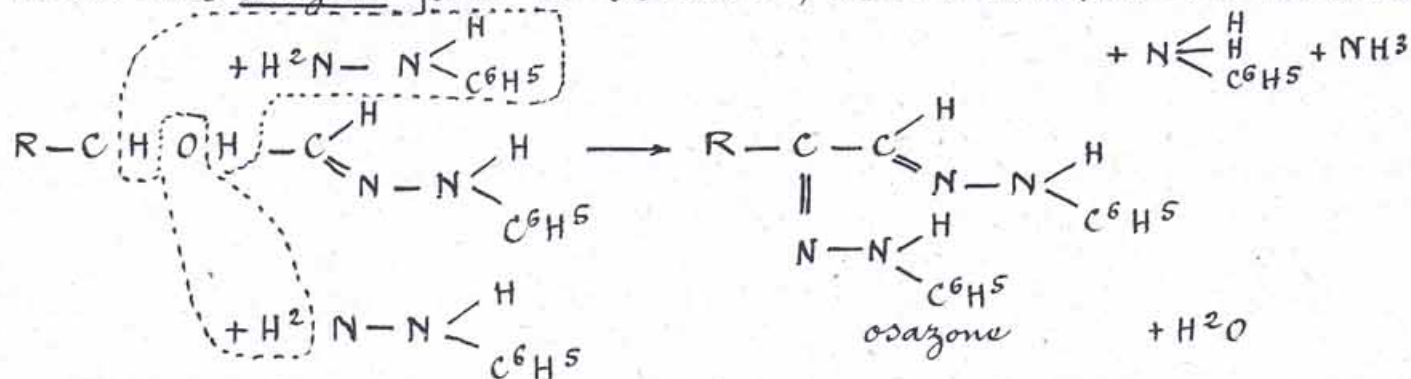
On forme d'abord l'osazone correspondant à l'aldose choisi, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, l'osazone perd deux molécules de phénylhydrazine et se combine à deux molécules d'eau pour former un aldéhyde cétone, qu'on appelle une osone. Ce corps est ensuite réduit par l'hydrogène naissant et donne la cétohexose correspondant à l'aldose de départ.

Voici comment se formulent les réactions successives :

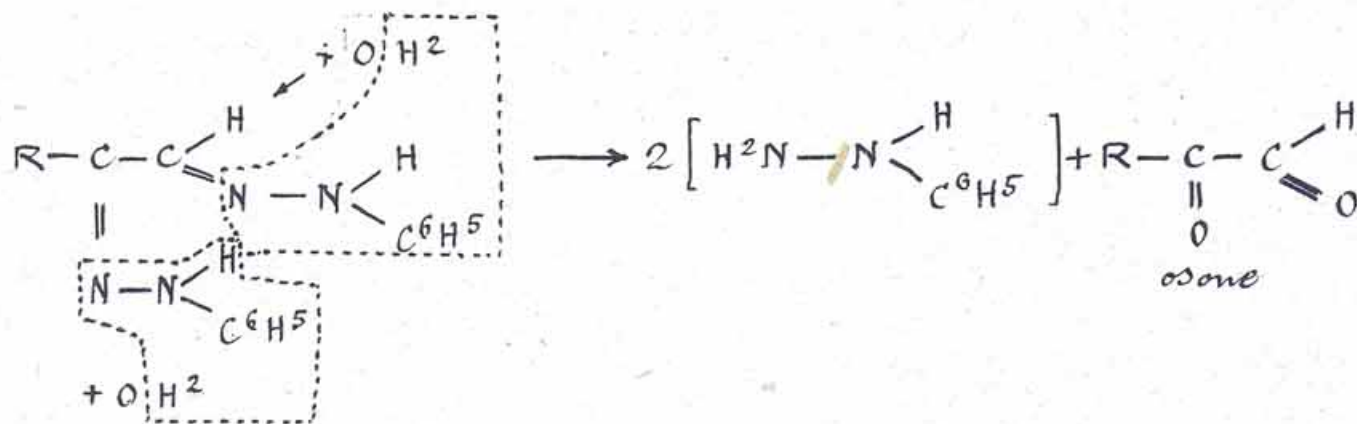
1° L'aldose avec la phénylhydrazine donne une hydrazone.



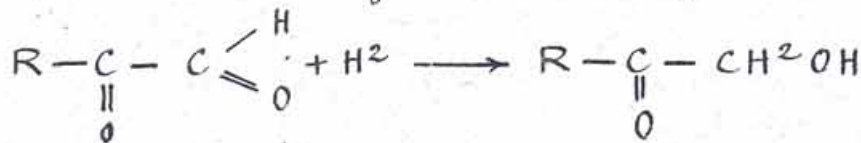
2° L'hydrazone avec deux molécules de phénylhydrazine donne une osazone plus de l'aniline, de l'ammoniac et de l'eau.



3° En présence d'acide chlorhydrique l'osazone fixe de l'eau, perd de la phénylhydrazine et forme une osone.

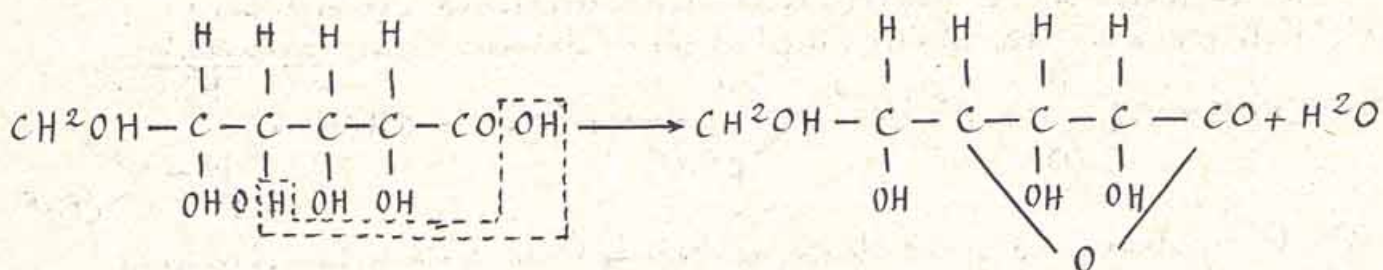


4° La réduction ménagée de l'osone forme la cétose

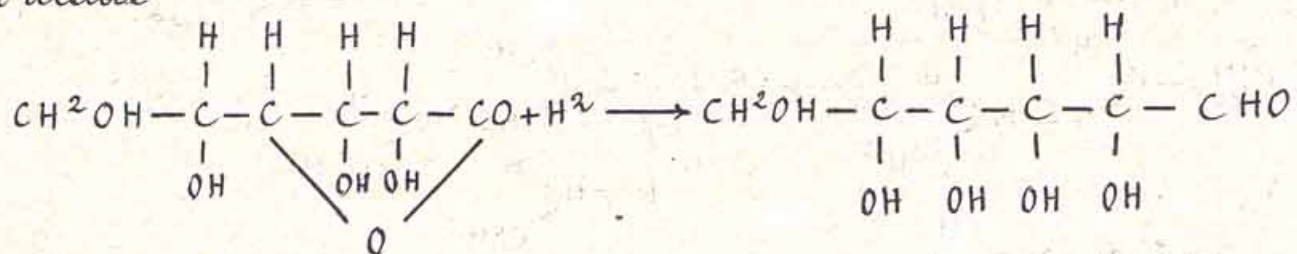


Passage des cétooses aux aldoses. La cétose, soumise à l'action d'un réducteur, se transforme en alcool; une cétose donne ainsi l'hexol en C⁶ à chaîne droite ou hexite.

Par oxydation, l'un des groupements alcool primaire de l'hexite est transformé en carbonyle, CO²H, et l'on a un acide monobasique. Ces acides-alcools à longue chaîne carbonée peuvent être réduits, en passant par la formation intermédiaire d'une lactone qui se produit par simple chauffage.

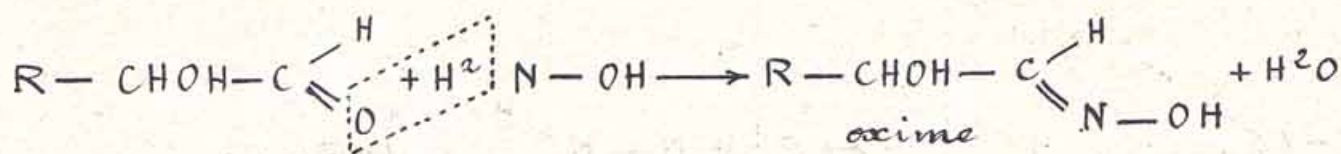


La lactone est enolite, sous l'influence d'un réducteur transformée en aldose

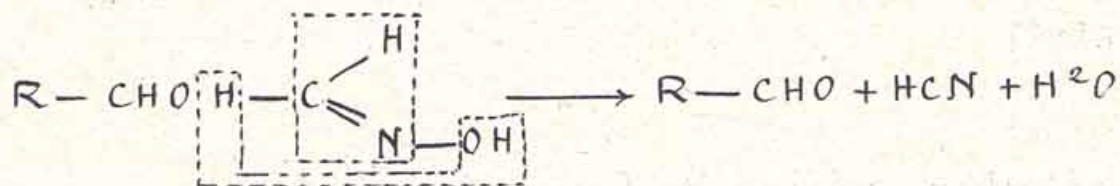


Passage d'un aldose en Cⁿ à un aldose en Cⁿ⁻¹

La réaction de l'hydroxylamine, sur le groupement fonctionnel aldéhydique, avec formation d'oxime, permet cette transformation.



L'oxime, traitée par la sonde, perd une molécule d'eau et une molécule d'HCN



On obtient donc l'aldose R-CHO contenant un atome de carbone de moins que l'aldose de départ. On passe ainsi des hexoses aux pentoses, des pentoses aux tétroses, etc.

Passage d'un aldose en Cⁿ à un aldose en Cⁿ⁺¹

L'acide cyanhydrique s'additionne aux aldoses pour donner des nitriles, transformables en acide par hydrolyse suivant la réaction générale connue.



L'acide ainsi obtenu, transformé en lactone par chauffage, puis réduit donne l'aldose R-CHOH-CHOH-CHO contenant un atome de carbone de plus que l'aldose de départ.

On passe ainsi des hexoses aux heptoses, des heptoses aux octoses, etc.

Synthèse des composés actifs. - a/ Les transformations effectuées sur des corps optiquement actifs donnent, en général d'autres corps actifs. Mais il y a fréquemment passage d'un composé dextrogyre à un composé lévogyre, sans qu'on puisse expliquer ou prévoir ce phénomène.

ainsi le mannose dextrogyre (aldose) donne une osazone, d'où on retire comme il a été dit plus haut une cétose, qui est le fructose lévogyre.

b/. La préparation des sucres par synthèse en partant de composés non actifs, donne des racémiques qu'on peut ensuite dédoubler soit par fermentation, soit par combinaison avec un corps actif.

Ex : L'acrose, isomère synthétique du fructose est un racémique, l'action de la levure de bière détruit le fructose gauche et permet d'isoler le fructose droit.

La mannite racémique donne par oxydation l'acide mannonique racémique qu'on dédouble en isomères optiques par combinaison avec la strychnine.

c/ Certains composés actifs, sous l'influence de la chaleur, tendent à se transformer en racémiques, donnant ainsi naissance à leur inverse optique. C'est ce qu'on appelle le phénomène de l'auto-racémisation. Il est surtout marqué dans les acides hexoniques. Mais pour éviter que ces acides au cours du chauffage donnent naissance à une lactone suivant la réaction indiquée plus haut, il faut bloquer les groupes carbonyle en les combinant avec une base. On emploie généralement la quinoléine, qui donne des sels stables même à chaud.

Partant d'un acide actif, on forme le sel de quinoléine, on le chauffe ; il se racémise ; on peut donc du produit obtenu retirer une certaine quantité de l'inverse optique du corps de départ. On passe ainsi d'un corps à son inverse.

Synthèse totale. - Les réactions qu'on vient d'indiquer, et d'autres analogues, ont permis d'effectuer la synthèse de presque tous les monosaccharides et de leurs dérivés. On a pu rattacher ces corps au méthanal (aldéhyde formique) qui sous l'influence de l'eau de chaux se polymérise et donne une cétose.



On a donc réalisé la synthèse totale des monosaccharides.

L'étude des disaccharides et des polysaccharides relève des mêmes méthodes mais est beaucoup moins avancée

24^e Leçon

Principaux saccharides naturels

Le tableau suivant donne les principaux produits naturels de cette série.

Monosaccharides ou Monoses	}	Pentoses	{	Arabinose... S'extrait de l'arabane
				Xylozes... S'extrait des xylozes
Dissaccharides ou bioses	}	Hexobioses	{	Glucose... } Existent à l'état libre dans de
				Fructose... } nombreux sucs végétaux
				Galactose... S'extrait du lactose
				Mannose... S'extrait de certaines hexosanes
Trisaccharides ou trioses	}	Hexotrioses	{	Saccharose.. Libre dans divers sucs végétaux.
				Lactose... Sucre de lait
				Tréhalose.. Libre dans certains champignons
				Maltose.. S'extrait du malt
				Gentiobiose.. S'extrait de la gentiane
Tétracosaccharides ou tétroses	}	Hexotétroses	{	Raffinose... Libre dans la betterave
				Mélézitose.. Libre dans certaines mannes
Polysaccharides	}	Pentosanes	{	Arabane... Libre dans certaines gommés végétales.
				Xylane... Libre dans les tissus ligneux
Polysaccharides	}	Hexosanes	{	Amidons... } Existent en abondance dans les vé-
				Celluloses... } gétaux.
				Dextrines... S'extrait des amidons par hydrolyse.
				Glycogène... Existe dans le foie.

Monoses. - a/ Pentoses. - On citera d'abord l'arabino-
nose $C^5H^{10}O^5$ qui s'obtient en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu la gomme arabique ou la gomme de cerisier et le xylose, (sucre de bois), de même composition et de propriétés très analogues, qui se prépare en traitant le bois ou la paille par l'acide sulfurique. Ce sont les deux pentoses les plus répandus; ils n'ont d'ailleurs pas d'application.

b/ Hexoses. - Le glucose naturel ou dextrose est très répandu dans le règne végétal, principalement dans les fruits ou il est associé avec le fructose ou lévulose.

Le glucose existe aussi dans certains organismes animaux, principalement dans le foie. Dans la maladie du diabète, il apparaît dans l'urine.

Les liqueurs sucrées extraites des fruits et notamment du raisin par compression sont généralement soumises à la fermentation alcoolique. Le glucose même est souvent employé dans l'alimentation à la place du saccharose; on le prépare alors en partant de polysaccharides naturels (amidon, féculé) que l'on hydrolyse par les acides ou par certaines diastases.

L'amidon est chauffé en autoclave généralement avec de l'acide sulfurique à 2% environ. (1) Au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la température employée, l'amidon est entièrement transformé, ce que l'on peut constater avec l'iode qui ne colore plus la liqueur.

On précipite alors, par addition de craie, l'acide sulfurique qui n'a subi aucune transformation et n'a agi que comme catalyseur. Le sulfate de calcium est séparé; on concentre le liquide et on fait cristalliser. Le glucose est souvent vendu aussi sous forme de sirop. Mais pour l'avoir pur, il faut le faire cristalliser, car le liquide contient généralement de la dextrine qui est formée en premier lieu par l'action de l'acide sur l'amidon et se transforme ensuite en glucose.

Si dans la solution on ajoute de l'alcool, le glucose se sépare anhydre. La transformation de l'amidon peut aussi s'effectuer sous l'influence d'une diastase, l'amylase, qui existe dans l'orge germé. C'est la réaction que l'on utilise dans la préparation de la bière. Il se forme alors du maltose qui tend à se transformer ensuite en glucose.

Certaines glandes animales (le pancréas) sécrètent des diastases qui saccharifient les matières amylacées, et transforment ainsi ces corps colloïdaux en un sucre soluble et diffusible, facile à assimiler.

Le fructose ou lévulose, beaucoup moins employé que le glucose, peut être séparé de ce dernier dans les sucs de fruits, ou dans le sucre inverti obtenu en partant du saccharose par addition de chaux. Le glucosate de chaux est soluble, tandis

(1) On emploie aussi l'acide oxalique à la place de l'acide sulfurique.

que le fructosate ou lévulosate de chaux est insoluble.

Dans le mélange du fructose et du glucose, la fermentation provoque d'abord la disparition à peu près complète du glucose avant de transformer le fructose.

Le fructose est très déliquescent et cristallise difficilement. On l'appelait autrefois sucres incristallisables; il existe en abondance dans le miel.

Le galactose s'obtient, en même temps que le glucose; par hydrolyse du sucre de lait ou lactose. Il est beaucoup moins soluble que le glucose et peut être séparé par cristallisation fractionnée. Traité à l'ébullition par l'acide azotique étendu, il se transforme en acide mucique, insoluble à froid, tandis que dans les mêmes conditions, le glucose donne l'acide saccharique, déliquescent.

Hexobioses. - Le saccharose ou sucre de canne existe en abondance dans un grand nombre de végétaux. Canne à sucre. Erable du Canada, Betterave. Palmier, etc.

Très soluble dans l'eau, (50% d'eau à froid, 20% à 100°) il se surature facilement, et cristallise lentement, mais donne de beaux cristaux parfaitement nets, (sucre candi) à facettes biréfringentes. Il est fortement dextrogyre.

Il fond à 160° et reste vitreux et amorphe en reprenant l'état solide (sucre d'orge) puis recristallise très lentement par un phénomène analogue à la devitrification du verre.

En chauffant davantage on a une décomposition (caramel); il se dégage de l'eau (hydrate de carbone) et il reste finalement du carbone très pur (charbon de sucre). Le saccharose se combine avec les alcalis, donne des sucrates cristallisables et de solubilités très variées.

Avec la chaux, on obtient à l'ébullition un sucrate tricalcique insoluble et à froid un sucrate monocalcique soluble; ce dernier est décomposable par CO_2 . Réactions analogues avec la strontiane et la baryte.

Fabrication du sucre. - Le sucres de canne est encore préparé dans les pays chauds; la canne à sucre est broyée entre des cylindres cannelés, et le jus additionné de 2 à 3% de chaux est porté à l'ébullition. On sépare des matières albuminoïdes qui se coagulent pendant cette cuisson, on évapore le sirop et on le laisse cristalliser. Après première séparation de cristaux très purs par essorage, on reprend le liquide, on en retire du sucre impur dit cassonade et on fait fermenter le reste pour obtenir du rhum. Cette fabrication très rémunératrice (le suc de la canne contient souvent 20% de sucre), est généralement conduite de façon rudimentaire.

Le sucres de betterave est fabriqué principalement en Europe, et sa fabrication comporte des opérations beaucoup plus compliquées. Elle a reçu depuis son apparition, sous le 1^{er} Empire des perfectionnements considérables qui ont porté non seulement sur les méthodes

d'extraction, mais sur la culture de la betterave, dont les races perfectionnées par sélection donnent maintenant jusqu'à 16% de sucre, alors qu'on n'en obtenait pas la moitié autrefois.

Les betteraves, coupées en cossottes, sont soumises dans les diffuseurs à un lavage systématique par l'eau. Il n'est pas besoin de broyer; la pression osmotique du jus sucré est suffisante pour produire la diffusion si on met le végétal en contact avec l'eau de moins en moins sucrée à mesure qu'il s'épuise.

Le jus sucré est d'abord chauffé après addition de 2 à 3% de chaux (comme dans le cas de la canne à sucre) pour neutraliser les acides et éviter l'interversion. Mais ensuite on ajoute une quantité de chaux suffisante pour transformer le sucre en sucrate $C^{12}H^{22}O^{11}CaO$; dans ces conditions certains acides et les matières albuminoïdes, sont précipités entraînant des matières colorantes. Cette opération s'appelle le chaulage ou la défecation.

On soumet ensuite le jus à la carbonatation, c'est à dire qu'on décompose le sucrate par un courant de CO_2 qui forme du carbonate de calcium qu'on sépare au moyen de filtres pressés.

Ces opérations sont souvent répétées deux et mêmes trois fois; les procédés à double et à triple carbonatation donnant des produits plus purs. Le CO_2 et le CaO proviennent tous deux de fours à chaux annexés aux sucreries. On emploie souvent aussi pour les dernières opérations, du SO_2 au lieu de CO_2 pour décomposer le sucrate; on arrive ainsi à une décoloration complète du jus sucré qui ne pouvait être obtenue antérieurement que par de longues et pénibles filtrations sur le noir animal.

Le jus sucré et concentré par évaporation dans des appareils à triple effet, dans lesquels la vapeur passe successivement autour de trois chaudières dans lesquelles on maintient des pressions décroissantes soit environ 0^m65 de Hg dans la 1^{re} (température = 96°), 0^m40 dans la seconde (t = 82°) et 0^m11 dans troisième (t = 54°). On réduit ainsi le liquide à la moitié environ de son volume et on achève la concentration dans une chaudière spéciale sous pression réduite d'où il sort un sirop contenant de grandes quantités de grains solides (cuites en grains). On laisse refroidir en malaxant constamment pour éviter la prise en masse, et on sépare les grains de sucre par essorage ou turbinage. On obtient ainsi le sucré de 1^{er} jet, que l'on purifie par clairçage, c'est à dire en le lavant avec de l'eau fortement sucrée.

En recommençant ces opérations, on obtient les sucrés de 2^e et 3^e jet; et il reste un sirop noirâtre contenant encore plus de 50% de sucre mais aussi des matières étrangères et notamment des sels qui empêchent de faire cristalliser, et qui constitue la mélasse.

Pour extraire le sucre des mélasses, on a proposé divers procédés.

Dubrunfaut a remarqué que par dialyse à travers du papier parchemin les sels métalliques diffusent beaucoup plus vite que le sucre. Après un certain temps de purification par dialyse, les mélasses peuvent laisser cristalliser une certaine quantité de sucre.

Mais on opère plutôt en utilisant l'action de la chaux ou mieux

celle de la strontiane; en traitant le mélange par une solution chaude de chaux ou de strontiane, on obtient un succrate polybasique peu soluble à chaux, que l'on sépare; ce sel se décompose dans l'eau froide; on sépare la base par carbonatation et on évapore le liquide restant dans le vide.

Les résidus de désucreage des mélasses sont soumis à la fermentation.

Le sucre est généralement encore soumis à de nouvelles opérations de raffinage pour l'obtenir parfaitement blanc et pur. On le dissout et on le filtre après addition de matières décolorantes, matières albuminoïdes que l'on coagule, ou noir animal.

Le sucre est couramment obtenu à une pureté telle qu'il contient 99,9 % de saccharose.

Hexosanes. — L'amidon se trouve dans un grand nombre de végétaux sous forme de grains arrondis, formés de couches concentriques disposées autour d'un noyau. Leur forme et leur dimension sont caractéristiques des différentes espèces végétales. Dans les grains de blé, l'amidon est mélangé à une matière azotée appelée gluten. On sépareait autrefois ces deux matières par fermentation.

La farine délayée dans l'eau et abandonnée à elle-même subit sous l'influence de divers microbes une fermentation putride qui détruit le gluten; l'amidon se dépose au fond des cuves.

Actuellement, on se contente d'opérer par lavage de la pâte de farine, soumise à un pétrissage continu sous un courant d'eau. L'amidon est entraîné tandis que le gluten forme une pâte visqueuse facile à séparer. On évite ainsi la perte de ce gluten qui est employé en raison de sa valeur nutritive dans les pâtes alimentaires et le pain de gluten. L'amidon est purifié des traces de gluten qu'il a entraînées par une fermentation qui, ne portant que sur de petites quantités n'a plus les inconvénients très graves au point de vue de l'hygiène qui résulteraient de l'emploi de l'ancien procédé.

Dans d'autres graines, le riz et le maïs, ce procédé n'est pas applicable, le gluten ne se comportant pas de la même manière; on le dissout alors dans une solution étendue de soude, qui n'agit pas sur l'amidon, et d'où on le reprécipite par addition d'acide.

Dans les pommes de terre et d'autres végétaux appelés féculents, on extrait par le procédé de lavage des grains de féculé qui, au point de vue chimique, sont sensiblement identiques à l'amidon (variété, le tapioca).

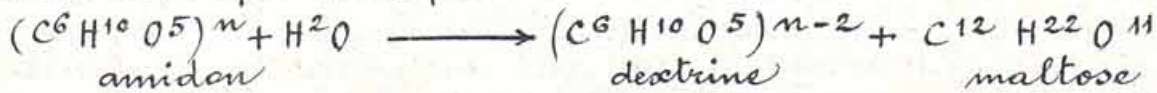
L'amidon est insoluble dans l'eau froide; dans l'eau chaude, il se gonfle, puis forme une bouillie translucide qu'on appelle l'empois d'amidon, et qui a tous les caractères d'une solution colloïdale. Cet empois donne avec l'iode une réaction bien connue; on obtient une coloration bleue intense; on dit qu'il se forme un iodure d'amidon, mais la constitution de ce corps qui contient environ 18 % d'iode est inconnue. La coloration disparaît quand on chauffe et reparaît au refroidissement. Cette réaction permet de reconnaître les traces d'iode.

L'amidon ne fermente pas par la levure de bière, il ne ré-
duit pas la liqueur de Fehling.

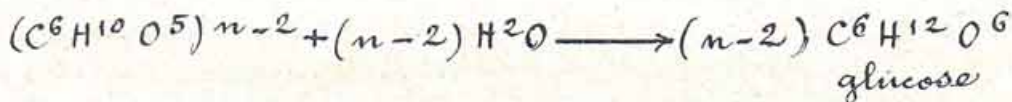
Sous l'influence des acides étendus (HCl à 1%) et de certaines
diastases, il s'hydrolyse et donne naissance à de la dextrine,
du maltose et du glucose, comme on l'a déjà signalé à propos
de la préparation du glucose.

On attribue généralement à l'amidon la formule $(C^6H^{10}O_5)^n$,
 n étant indéterminé mais probablement très grand et pour la
dextrine, on adopte la même formule, avec une valeur de n
plus petite. Le passage de l'amidon à la dextrine serait donc
une simple transformation isomérique, et c'est seulement le
passage au maltose ou au glucose qui correspondrait à une
hydrolyse.

On aurait par exemple :



et



mais, en réalité, la précision des dosages, ne permet pas d'affirmer qu'il n'y a pas entre l'amidon et la dextrine de différen-
ces de composition correspondant à l'addition d'un nombre de
molécules d'eau beaucoup plus petit que n . Il ne faut donc
considérer ces formules qu'à titre indicatif du type de la réac-
tion.

Il est probable qu'il y a plusieurs espèces d'amidon et plu-
sieurs espèces de dextrine. L'amidon est surtout employé, à
l'état d'empois, dans le blanchissage et l'apprêt des étoffes.
La dextrine, qui est soluble dans l'eau sert à la préparation
de colles, et à l'encollage du papier.

L'amidon paraît jouer dans les végétaux le rôle d'aliment
de réserve; il est utilisé par l'embryon végétal pendant la germi-
nation, avant que la plante soit assez développée pour pouvoir
fixer directement du carbone par la fonction chlorophyllienne.

Le glycogène est un hydrate de carbone qui se trouve dans
les organismes animaux, principalement dans le foie, et qui
paraît jouer un rôle physiologique extrêmement important.
On lui attribue la même composition qu'à l'amidon, surtout
parce qu'en s'hydrolysant sous l'influence des acides il four-
nit de la dextrine, du maltose et du glucose. Mais au con-
tact de l'iode, il donne, avec beaucoup moins de sensibilité
que l'amidon, une coloration brun rougeâtre.

Celluloses.— Enfin, on rattache à la série des hydrates
de carbone, des matières de constitution certainement très com-
plexes, qui forment les parois des cellules végétales, les celluloses.
On leur attribue la formule $(C^6H^{10}O_5)^m$, m devant être

notablement plus grand que le n de l'amidon; ceci sous réserve des observations déjà faites.

La cellulose (quoiqu'il y ait très probablement plusieurs celluloses) est très peu altérable et se sépare de diverses fibres végétales par des lavages et des triturations répétées. L'action de divers dissolvants, alcool, éther, etc., de solutions acides et alcalines étendues; qui sont dans actions sur la cellulose permettent de l'obtenir très pure.

La cellulose n'est soluble que dans la liqueur de Schweitzer (solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque) et s'en sépare par addition d'acide. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré elle forme une substance souvent appelée hydrocellulose, très peu altérable, qui constitue le papier parchemin, obtenu par simple immersion, pendant quelques instants, de papier non collé dans une solution sulfurique. On sait que le papier parchemin constitue les diaphragmes les plus employés dans les expériences de dialyse.

Sous l'influence d'une solution concentrée de soude caustique, la cellulose se transforme en une masse visqueuse qui est probablement un alcoolate, et qui traitée par le sulfure de carbone donne un produit soluble dans l'eau. La solution se décompose peu à peu sous la seule influence de l'air et laisse une masse transparente de cellulose très pure.

Ethers nitriques de la cellulose. Les fonctions alcooliques de la cellulose se manifestent aussi par la formation d'éthers dont les plus importants de beaucoup sont les éthers nitriques, souvent appelés nitro-celluloses.

On les obtient en traitant la cellulose, généralement sous forme de fibre de coton, par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés. Suivant le degré de concentration des acides et la durée du contact, on obtient une étherification plus ou moins avancée.

La teneur en azote peut varier de 7.5 % à 14% environ. On admet généralement qu'il se forme des produits dont les formules correspondent à la substitution de quatre à douze groupements NO_2 à autant d'atomes d'hydrogène dans la cellulose en admettant pour cette dernière la formule $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_4$ ou $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{20}$

On aurait donc :

l'éther tétranitrique ou cellulose tétranitrée $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{20}(\text{NO}_2)_4$
 - pentanitrique - pentanitree $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_{20}(\text{NO}_2)_5$

 l'éther endécanitrique ou cellulose endécanitrée $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_{20}(\text{NO}_2)_{11}$
 - dodécanitrique - dodécanitrée $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_{20}(\text{NO}_2)_{12}$

Les celluloses nitrées forment, d'une manière générale, le coton poudre; nous reviendrons sur ce sujet à propos des explosifs.

Tout le moment signalons seulement que les celluloses moyennement nitrées sont solubles dans un mélange d'alcool (25%) et d'éther (75%) et forment ainsi le collodion, liquide visqueux qui, lorsque le solvant s'évapore, laisse une couche mince de nitro-cellulose transparente.

On connaît l'emploi qui a été fait du collodion en photographie. Les propriétés de ce produit ont permis à M^r de Chardonnet de réaliser après une longue série d'études, la préparation de la soie artificielle, qui alimente aujourd'hui une industrie très importante.

Le collodion préparé en partant de cellulose hexanitrée s'écoule à travers des tubes de 0,5 mm environ et forme ainsi un fil de nitrocellulose. Pour faire disparaître l'inflammabilité on procède à la dénitration en faisant passer le fil dans un bain contenant du sulfure de calcium et du sulfate d'ammonium. Les fils sont ensuite tissés comme la soie proprement dite, avec laquelle on mélange souvent la soie artificielle.

D'autres procédés ont été ultérieurement employés pour obtenir des fils de cellulose. On a cherché surtout à éviter la nitration.

La soie Viscose, est obtenue en partant de la solution donnée par la soude et le sulfure de carbone.

La soie d'Izix est préparée au moyen de la liqueur de Schweitzer.

Acétates de cellulose. Les éthers acétiques de la cellulose sont aussi l'objet d'importantes applications. En traitant la cellulose par un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique, en présence d'un catalyseur ($SO_4 H^2$) on obtient un produit qui correspond sensiblement à la cellulose dodécannitrée; c'est à dire qu'on substitue douze groupements acétyle à hydrogène dans $[C_6 H_{10} O_5]_4$

Ce corps qui se sépare en flocons quand on neutralise l'acidité du liquide est soluble dans l'acétone et donne des vernis fort employés, notamment dans les appareils d'aviation.

On prépare aussi des pellicules (films) en acétate de cellulose, qui ont l'avantage d'être ininflammables.

Enfin l'acétate de cellulose peut remplacer totalement ou partiellement la nitro-cellulose dans la préparation du celluloïd, qui est initialement un mélange de nitro-cellulose et de camphre.

Fabrication du papier. L'un des principaux emplois de la cellulose, en dehors de ceux que l'on vient d'indiquer, est la fabrication du papier, qui est formé normalement par

un feutrage de fibres cellulosiques enchevêtrées. Ce résultat obtenu en utilisant des tissus (papier de fil ou papier de chiffons); ou certaines plantes fibreuses (papier d'alfa, etc.). Mais on fabrique beaucoup aussi de papiers de qualité inférieure avec des déchets de bois ou de paille réduits en bouillie et formant la pâte à papier. Il n'y a plus alors de fibres à proprement parler et l'on est obligé alors d'introduire des matières agglutinantes pour donner au papier une solidité qui reste précaire

25^{me} Leçon

Composés organiques naturels azotés. Les corps gras et les hydrates de carbone constituent les groupes les plus importants de composés organiques naturels formés d'hydrogène, de carbone et d'oxygène. Si on considère maintenant les composés contenant en outre de l'azote, on trouve encore deux groupes principaux, très inégalement développés d'ailleurs; ce sont les alcaloïdes que l'on trouve dans beaucoup de végétaux, et les albuminoïdes, ou matières protéiques ou protéines qui constituent essentiellement le protoplasma de tous les êtres vivants et représentent près de la moitié des substances organiques qui existent à la surface de la terre.

Alcaloïdes. On réunit sous le nom d'alcaloïdes différentes substances azotées, à réaction nettement basique, qui existent dans différentes plantes à l'état de combinaison avec des acides (citrique, malique, tannique, etc.) et qui ont généralement une action physiologique intense sur les organismes animaux.

L'extraction de ces corps est généralement facile, par suite de leurs propriétés basiques et du fait que leurs sels sont généralement

solubles dans l'eau et insolubles dans l'éther, le sulfure de carbone, le benzène, etc. tandis que c'est l'inverse pour les alcaloïdes eux-mêmes, insolubles dans l'eau et solubles dans l'éther, le benzène, etc. Une série de dissolutions fractionnées dans des liquides acides ou basiques, ou dans des solvants organiques permet en général, de les séparer facilement.

Les alcaloïdes ainsi définis ne forment nullement une famille naturelle; à mesure qu'on détermine la constitution de chacun d'eux on est amené à les rattacher à diverses séries organiques, plusieurs se rangent dans la série de la pyridine, d'autres dans la série anthracénique, etc. Mais le nombre des alcaloïdes dont la formule de constitution est définitivement établie et dont on a pu effectuer la synthèse est relativement restreint. Comme d'autre part, ils sont surtout employés directement, tels qu'on peut les extraire, en raison de leurs propriétés thérapeutiques, on se bornera à citer les noms des plus importants.

La plupart des alcaloïdes sont solides et peuvent être obtenus cristallisés; quelques uns cependant sont liquides (nicotine, conicine); ces derniers ne contiennent pas d'oxygène tandis qu'on en trouve dans les autres.

Leurs propriétés alcalines les rattachent aux bases secondaires ou tertiaires, rarement quaternaires, jamais primaires.

Ils donnent des sels dont certains sont peu solubles, notamment les sels doubles formés avec le chlorure de platine (chloroplatinates); on obtient aussi des précipités avec l'acide picrique, l'iodure de sodium, etc. Un certain nombre de réactions colorées permettent de caractériser divers alcaloïdes.

Le premier alcaloïde qui ait été isolé est la morphine $C^{17}H^{19}O^3N$, retirée par Sertuerner, en 1808, de l'opium, c'est à dire du suc épais des capsules du Pavot blanc (*Papaver somniferum*). Plus tard, on a extrait de l'opium divers autres alcaloïdes, notamment, la codéine, la thébaïne, la papavérine, la narcotine, la noxéine.

La morphine est un corps solide, peu soluble dans l'eau; elle est employée sous forme de chlorhydrate qui est au contraire très soluble. Elle donne avec l'acide azotique une coloration rouge sang, avec le chlorure ferrique, une coloration bleue.

La morphine, cristallise avec une molécule d'eau, se deshydrate par la chaleur et fond alors à 120° ; chauffée avec de la poudre de zinc, elle donne entre autres produits, du phénanthrène.

Les alcaloïdes des quinquinas et notamment la quinine $C^{20}H^{24}N^2O^2$ furent obtenus par Pelletier et Caventon en 1820, on connaît le rôle bienfaisant de la quinine généralement employée sous forme de sulfate ou de chlorhydrate. L'alcaloïde du quinquina le plus important après la quinine est la cinchonine.

C'est aussi par Pelletier et Caventon que furent extraits et ca.

caractérisés les alcaloïdes des strychnées, la strychnine $C_{21}H_{22}N_2O_2$ et la brucine $C_{23}H_{26}N_2O_4$ poisons tétanisants extrêmement violents qui forment les éléments actifs de la noix vomique et de la fausse angusture (*strychnos nux vomica*) de la fève de St Ignace (*strychnos Ignatii*) etc.

Darmi les autres alcaloïdes qui sont généralement des poisons violents, on citera encore :

L'atropine $C_{17}H_{23}NO_3$, retirée des racines de la belladone (*atropa belladonna*) et des fruits du *Datura stramonium*. La curieuse propriété de l'atropine de produire une forte dilatation de la pupille la fait employer en oculistique.

L'aconitine se retire de l'aconit (*aconitum napellus*).

La nicotine se retire du tabac. (1)

La caféine se retire du café ou du thé.

La cocaïne se retire de la coca (*Erythroxylon coca*), et se prépare synthétiquement, en quantités assez importantes; elle a été le premier type d'anesthésique local; on lui a découvert ensuite d'autres propriétés.

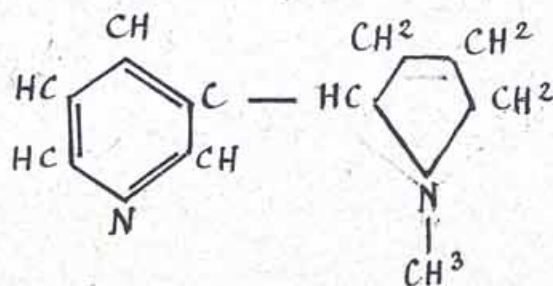
Matières protéiques. Les matières protéiques ou albuminoïdes, dont on a déjà signalé l'importance primordiale, sont encore beaucoup moins bien connues que les alcaloïdes. Elles comprennent toute une série de corps présentant de notables différences (albumines, gélatines, fibrines, caséine, collagène, hémoglobine, peptones, etc.) et qui ont comme caractères communs :

1° une composition élémentaire comprise dans des limites peu écartées.

2° un poids moléculaire qui n'a pu être déterminé exactement mais qui est certainement très élevé (plus de 5000) et correspond par suite à une constitution très complexe. La présence des petites quantités de soufre ou de phosphore, ou de fer, qui fait certainement partie de la molécule, imposant pour celle-ci un poids moléculaire minimum, correspondant à la présence d'un nombre entier d'atomes de ces éléments. Ainsi pour l'albumine, on a indiqué la formule $(C_{250}H_{400}O_{75}N_{67}S_3)^n = 2528n$.

3° Un certain nombre de réactions colorées ou de précipitation indiquant l'existence de fonctions chimiques mal définies mais communes aux divers albuminoïdes.

(1) La nicotine - alcaloïde liquide, non oxygénée, a pu être reproduite synthétiquement par A. Fictet sa formule de constitution est la suivante.



On citera par exemple :

a/ La réaction xanthoprotéique, coloration jaune obtenue par l'action de l'acide azotique et passant au brun clair par addition d'ammoniaque.

La réaction de Milou, coloration rouge produite par l'action de l'azotate mercurique additionné d'acide azotose.

La réaction du biuret, coloration violacée, obtenue par addition d'un peu de sulfate de cuivre puis d'un excès de potasse caustique.

b/ La précipitation par les acides spécialement par l'acide azotique ou l'acide phosphorique et aussi par l'acide acétique en présence de NaCl.

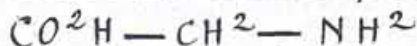
La précipitation par les sels notamment par l'acétate basique de plomb, l'azotate de mercure, l'azotate d'argent.

4° La propriété de se dédoubler par hydrolyse notamment sous l'action de l'eau de chaux, en donnant naissance à des produits qui appartiennent à la série des acides aminés.

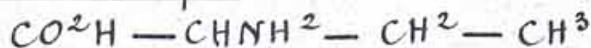
5° Le fait de présenter soit en solution, soit isolément les propriétés qui ont servi à caractériser la classe des colloïdes, dont les premiers exemples ont d'ailleurs été fournis par des composés protéiques, c'est pour rapprocher un certain nombre de corps de la gélatine ou de la colle que Graham a proposé de les appeler colloïdes.

Constitution des albuminoïdes. Les premiers résultats d'analyse systématique de ces corps ont été obtenus par Schutzenberger (1875), qui étudia les produits de décomposition obtenus par hydrolyse, en chauffant à l'autoclave, de 150 à 200°, en présence d'eau de chaux ou d'eau de baryte. Plus tard, on s'est servi, dans le même but, de l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide fluorhydrique. En opérant ainsi, on obtient entre autres produits, des corps azotés bien définis, d'autant plus simples que l'hydrolyse est plus prolongée et qui rentrent dans la catégorie des acides aminés. On citera, à titre d'exemple :

Le glycocolle, acide amino-éthanoïque



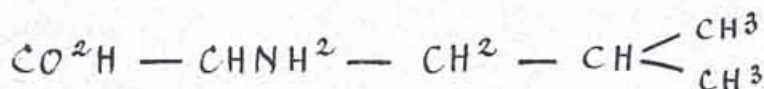
L'acide amino butanoïque



L'acide amino-pentanoïque



La leucine

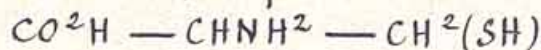


La tyrosine

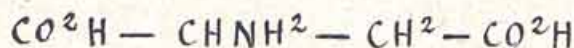


dans laquelle on voit apparaître un noyau aromatique et une fonction phénol

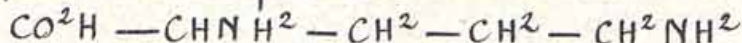
La cystéine, contenant du soufre



L'acide aspartique, qui a deux fonctions acides



L'ornithine, qui a deux fonctions aminées

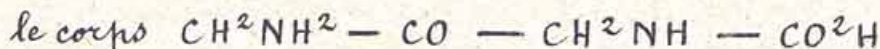
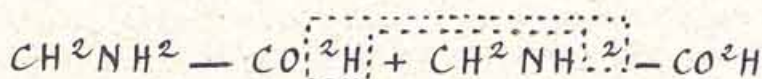


On voit que dans tous ces corps, il y a un groupement NH^2 , en position α , c'est à dire rattaché au carbone voisin du groupe terminal CO^2H .

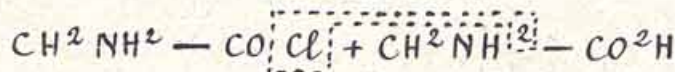
On obtient en même temps des composés aminés, surtout des polyamines en particulier, l'urée $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, et des composés à noyau hétérocyclique tels que l'indol, le scatol, la pyridine, etc. On est donc porté à conclure que les différents groupements fonctionnels trouvés dans les produits d'hydrolyse existent dans les molécules albuminoïdes, et concevoir qu'il peut exister un nombre considérable d'albumines formées par la condensation des différents corps dont on n'a cité plus haut que quelques exemples.

C'est ce qu'on a cherché à vérifier par synthèse, Fischer a réussi à combiner les uns aux autres les différents acides aminés cités plus haut, et d'obtenir ainsi des corps qu'il a appelés des polypeptides dont on peut compliquer graduellement la molécule.

Avec la glycocolle, on aura par union de deux molécules

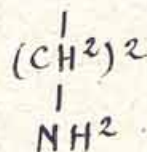
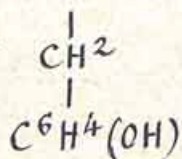
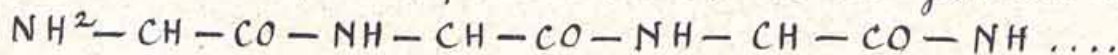


On obtiendra ainsi un dipeptide, en faisant réagir le chlorure d'acide sur l'acide aminé lui-même.



puis en partant de ce corps, on aura un tripeptide, et ainsi de suite.

Fischer a préparé ainsi des corps contenant jusqu'à 15 molécules d'acides aminés divers, correspondant au schéma général ci-dessous



dans lequel, on voit, branchés sous une chaîne longue, des restes de leucine, de tyrosine, d'ornithine, etc., qui eux mêmes peuvent servir à de nouvelles condensations.

A mesure que la molécule se complique, les propriétés de ces corps se rapprochent de celles des protéines naturelles, mais l'identification complète devient illusoire en raison de la complexité même de la composition. Il ne paraît donc pas possible de fabriquer systématiquement une albumine déterminée, mais on peut fabriquer des albumines, et on comprend, en même temps qu'en raison du nombre énorme des variétés de ces corps, chaque espèce végétale ou animale doit des caractères propres à la nature des albumines qu'elle renferme.

Propriétés colloïdales des albuminoïdes. On a déjà indiqué, dans le cours de 1^{re} année, que les colloïdes pouvaient être caractérisés par les propriétés suivantes: ce sont des corps donnant des solutions qui diffusent très lentement et dialysent mal, dans lesquelles l'éclairage de Tyndall fait soupçonner une hétérogénéité que révèle l'ultra microscope, et que par conséquent on est conduit à considérer comme contenant, des particules de dimensions très supérieures à celles des molécules ordinaires; ces particules, généralement appelées micelles, peuvent être formées par l'agglomération d'un certain nombre de molécules et d'ions mais elles peuvent aussi être les molécules elles mêmes, si celle-ci sont de dimensions suffisantes. Cette dernière condition peut se réaliser avec divers corps et notamment avec les albuminoïdes, mais les solutions de ces corps, que M. Auguste Lumière appelle les solutions colloïdales moléculaires pourriont ne pas présenter toutes les particularités des solutions colloïdales micellaires, telles que celles qu'on obtient avec certains composés minéraux (sulfure d'arsenic, hydroxyde ferrique, etc..) et certains produits organiques et se comporter, à certains points de vue, comme des solutions ordinaires. C'est ce qui paraît ressortir des études récentes effectuées sur l'ovalbumine (blanc d'œuf), par Sørensen et sur la gélatine par J. Loeb, dont on donnera un bref aperçu.

Le point de départ de ces études repose sur la remarque que, les albuminoïdes contenant des fonctions acide et amine donnent, des solutions dont les propriétés peuvent varier suivant le degré de dissociation de l'une ou l'autre des deux fonctions, degré qui peut varier beaucoup suivant les conditions dans lesquelles on opère. Il est donc indispensable, pour pouvoir considérer une solution aqueuse d'un albuminoïde comme définie, de connaître son pH , sa concentration en ions hydrogène.

Point isoélectrique. Quand on étudie les solutions d'une protéine en tenant compte du pH , on constate que, pour chaque protéine, il existe une valeur de ce pH pour laquelle la dissociation du corps dissous paraît nulle, la dissociation

de la fonction acide étant exactement compensée par la dissociation de la fonction basique. « Dès 1899, Flardy a remarqué que le blanc d'œuf, dilué de huit à neuf fois son volume d'eau distillée, puis filtré et chauffé à l'ébullition, se met, quand on le porte dans un champ électrique, dans les directions opposées, suivant que la réaction du liquide est acide ou alcaline » (1)

Cette observation, traduite d'après la considération des pH , indique que pour certaines valeurs de la concentration des ions H , les particules amphotères de la substance dissoute formeront un anion, pour d'autres valeurs de la concentration, elles formeront un cation, et entre les deux, il y aura un point isoelectrique, auquel les particules ne seront pas ionisées et ne présenteront plus le phénomène de l'électrophorèse.

Le point isoelectrique de l'albumine d'œuf correspond, d'après Sørensen à $pH = 4.8$; celui de la gélatine, d'après J. Loeb à $pH = 4.7$. C'est par hasard que ces deux corps donnent des valeurs aussi voisines; on en trouve de très différentes pour d'autres protéines.

Au point isoelectrique, on a donc des solutions d'un corps bien défini, non ionisé et dont les propriétés deviennent parfaitement constantes et obéissent aux mêmes lois que les solutions ordinaires. Si on s'écarte du point isoelectrique, par addition de petites quantités d'acide ou de base, l'état d'ionisation des solutions varie et en même temps leurs propriétés.

Par exemple, la pression osmotique, qui est relativement facile à mesurer pour les solutions colloïdales est minimum au point isoelectrique. Cette valeur paraît parfaitement définie pour un colloïde déterminé, Sørensen en opérant sur l'albumine d'œuf de provenances diverses et isolée par des moyens différents a obtenu des pressions osmotiques constantes en ramenant les liquides au $pH = 4.8$; de part et d'autre de ce point, c'est à dire si on ajoute au liquide soit un acide, soit une base, la pression osmotique augmente, atteint un maximum dont la valeur dépend de la nature de l'acide et de la base, particulièrement de la valence des ions ajoutés, et décroît ensuite.

La figure 48 indique les résultats obtenus sur des solutions de gélatine à 1% amenées à divers pH par addition soit d'acide chlorhydrique soit de soude. Le point isoelectrique correspond à la valeur de 4.7 pour le pH . Dans les solutions dont le pH est supérieur à 4.7, on peut dire avec Loeb, qu'on a du gélinate de sodium, tandis qu'on a du chlorure de gélatine dans les solutions dont le pH est inférieur à 4.7.

Les courbes en pointillé correspondent à des solutions additionnées soit de chaux, soit d'acide sulfurique.

Si d'autre part, on effectue un titrage des solutions d'un colloïde protéique, c'est à dire si on cherche la variation du pH

(1) J. Loeb. Les protéines. Traduction française page 9.

en fonction de la quantité d'acide ou de la base ajoutée, on obtient des courbes identiques à celles qui ont été données pour le titrage des acides et des bases ordinaires (6^e Leçon). La figure 49 indique la variation du p_H obtenu sur une solution d'albumine par addition de n cent. cubes d'une solution décimolaire soit de HCl, soit de NaOH.

La complexité très grande des propriétés des solutions colloïdales semble pouvoir grâce à cette considération du p_H , rentrer dans le cadre des conceptions chimiques usuelles. (1)

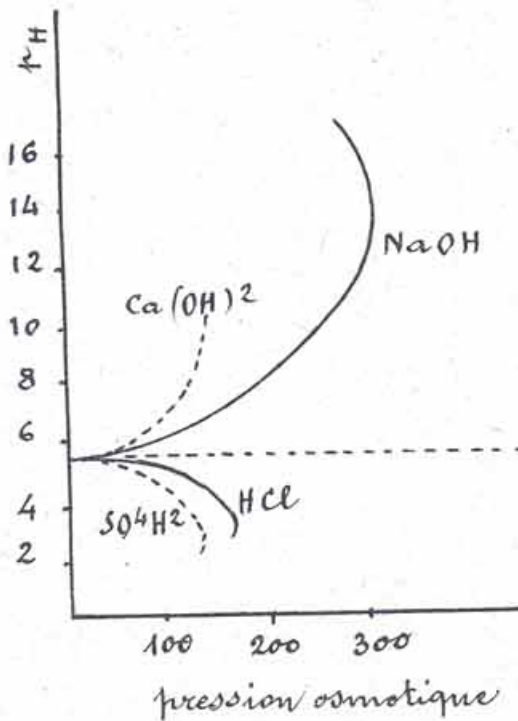


Fig. 48

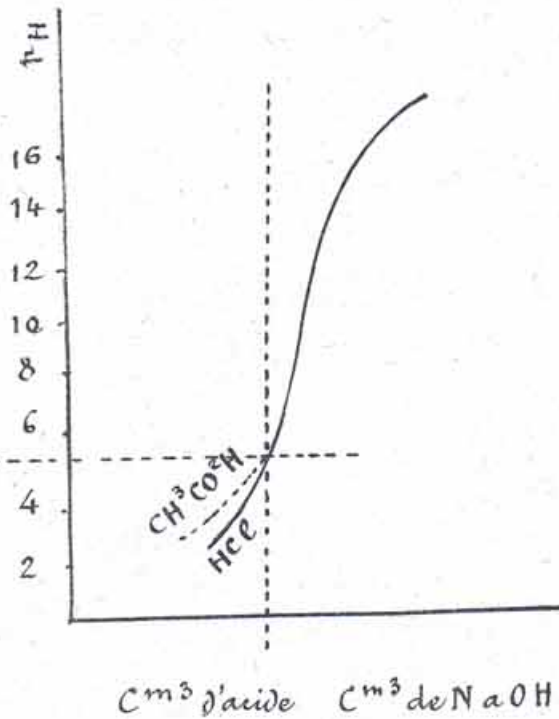


Fig. 49

Coagulation des solutions colloïdales. - Par exemple, les différences observées dans l'un des phénomènes les plus frappants parmi ceux que présentent les solutions colloïdales s'interprètent facilement.

On a indiqué précédemment que dans les solutions colloïdales micellaires, telles que les sels de sulfure d'arsenic, d'oxyde ferrique, etc., la séparation brusque du corps dissous pouvait s'obtenir par addition d'un électrolyte qui neutralisait les ions de la micelle. Ces ions étant en très petite quantité, il suffit généralement d'une trace de réactif pour produire la coagulation. La précipitation est brusque et irréversible.

(1) « On peut considérer comme résultant de toutes ces expériences de titrage « que les rapports de combinaison des acides et des bases avec les protéines sont « identiques aux rapports de combinaison des mêmes corps avec les cristalloïdes. « En d'autres termes, les forces qui interviennent dans la combinaison de la « gélatine, de l'ovalbumine, de la caséine, et probablement des protéines en « général, avec les acides et les alcalis, sont des forces purement chimiques « de valence primaire » J. Loeb. Les Protéines. Traduction française pagelog.

Avec les solutions d'albumine, rien de semblable; on obtient bien la précipitation par addition d'acides ou de sels, mais il faut des quantités importantes de ces réactifs. La précipitation est graduelle et réversible. Il s'agit ici d'une simple variation de solubilité par addition de réactifs, comme dans les réactions minérales. En opérant avec certaines précautions, Sørensen a même pu obtenir la séparation de l'albumine sous forme de cristaux transparents, qui semblent fortement hydratés. Si on les chauffe, on élimine l'eau et on obtient de l'albumine anhydre, blanche, opaque et insoluble; c'est ce corps qui se forme quand on produit la coagulation du blanc d'œuf par la chaleur.

Avec la gélatine, on a un phénomène d'un autre ordre. La gélatine forme facilement des gels solides qui se séparent quand on évapore une solution. Ces gels gonflent au contact de l'eau froide. C'est là un effet de la pression osmotique, quand on élève la température, la gélatine se dissout et forme une solution parfaitement liquide à chaud qui prend la consistance d'une gelée par refroidissement. Le passage de l'état de gel à l'état de solution est d'ailleurs réversible et peut être reproduit autant de fois qu'on le veut. Il semble qu'ici on se trouve simplement en présence d'une solution dont la viscosité varie avec la température beaucoup plus que pour les autres corps, ce qui produit un phénomène complètement distinct des précipitations.

D'autres produits naturels donnent des séparations tout à fait comparables à celles du sulfure d'arsenic, etc. et doivent par conséquent être considérés comme des solutions colloïdales micellaires.

Par exemple, le lait sous l'action de la présure que sécrète l'estomac des mammifères donne un coagulum (lait caillé) qui sert à préparer le fromage. Le sang, abandonné à l'air, se coagule spontanément et la fibrine qu'il contient forme un caillot qui se contracte graduellement, en se séparant du sérum.

Applications industrielles. - Certains albuminoïdes sont utilisés industriellement: On citera:

L'albumine, retirée du blanc d'œuf ou du sérum de sang, qui est employée pour le collage des papiers, la préparation des plaques et des papiers photographiques, la teinture des étoffes etc.

La gélatine, retirée des os, et des débris animaux qui sert à la préparation de la colle forte, des plaques photographiques, de diverses pellicules et d'enduits, et entre dans la composition de beaucoup de produits alimentaires.

La caséine, retirée du lait par précipitation après écrémage, qui intervient dans la fabrication des papiers des matières agglutinantes et surtout de matières plastiques telles que la galalithe employée dans la fabrication de nombreux objets moulés.