

DR B. TOLLENS — L. BOURGEOIS

HYDRATES
DE CARBONE

PARIS

V^{VE} CH. DUNOD & P. VICQ EDITEURS

LES HYDRATES
DE CARBONE

TOURS, IMPRIMERIE DESLIS FRÈRES

LES
HYDRATES
DE CARBONE

PAR

Le D^r B. TOLLENS

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GÖTTINGEN

TRADUIT DE L'ALLEMAND

PAR

Léon BOURGEOIS

RÉPÉTITEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, ASSISTANT AU MUSÉUM

AVEC 24 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

V^{ve} CH. DUNOD ET P. VICQ, ÉDITEURS

LIBRAIRES DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Grands-Augustins, 49

—
1896

AVANT-PROPOS DU TRADUCTEUR

La compétence bien connue de l'auteur dans le sujet qu'il a traité nous dispense d'en faire l'éloge en présentant au public cette traduction. Nous saisissons seulement l'occasion pour le remercier vivement du soin qu'il a pris de surveiller l'impression de celle-ci, ce qui a beaucoup facilité notre tâche et en a rendu l'exécution moins imparfaite.

Dans cette édition française, nous ne nous sommes écarté de l'édition allemande que par des détails insignifiants de dispositions typographiques.

Les additions au premier volume de l'ouvrage original ont été supprimées, comme étant comprises plus explicitement dans le deuxième volume. Quant aux additions (*Nachträge*) du deuxième volume, nous les avons incorporées chacune à leur place, dans notre deuxième partie. La note de la page 500 sur l'*isomallose* provient d'une communication inédite de l'auteur.

La table alphabétique des matières est le résultat de la traduction, de la fusion et du remaniement des deux tables analogues (*Register*) des volumes allemands.

Paris, mars 1896.

L. BOURGEOIS.

PRÉFACE DE LA PREMIÈRE PARTIE

De tous temps, les « *hydrates de carbone* » ont été l'objet d'études détaillées et, depuis plus d'un siècle, jusqu'à ces derniers temps au cours desquels l'attention des savants s'occupant de chimie théorique s'est de nouveau portée, dans une mesure considérable, sur les *hydrates de carbone*, de nombreux mémoires sur les substances en question sont venus grossir la bibliographie. Ceci se comprend aisément si l'on songe que des corps tels que le *sucre*, l'*amidon*, etc., appartiennent indiscutablement aux plus importants que la nature mette à la disposition de l'homme.

Vu la grande extension du groupe des hydrates de carbone et des données qui s'y rapportent, il n'est pas facile de s'y orienter et d'apprendre à les connaître à fond, et, quoique les dictionnaires existants et quelques traités plus spéciaux exposent plus ou moins complètement ce qui a paru sur ce sujet jusqu'à la publication de ces livres, il pouvait sembler utile, après avoir trié ces matériaux si abondants, de les résumer sous une forme synoptique, et d'écrire une nouvelle monographie,

en se plaçant au point de vue de l'état actuel de la science, en jetant aussi un coup d'œil sur la fabrication et les procédés techniques.

Pour remplir ce programme et ne pas donner une extension trop grande à ce « manuel abrégé ⁽¹⁾ », on ne pouvait cependant pas même chercher à être absolument complet ; il a fallu, d'après cela, faire parfois un certain choix, et, pour les travaux un peu anciens, renvoyer souvent à d'autres publications, tant au point de vue des faits qu'à celui de la bibliographie. Sans une telle limitation, les monographies se seraient accrues d'une façon démesurée.

Les données bibliographiques suffiront, je l'espère, pour permettre, par une étude plus approfondie, de retrouver tous les mémoires petits ou grands qui ont paru sur le sujet en question.

En général, on a cité les travaux originaux ; souvent aussi de bons extraits, tels que ceux que publient les *Jahresberichte*, les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, etc.

J'ai rassemblé avec tout le soin possible les notices bibliographiques, ainsi que les données d'autres ordres ; cependant si, dans cette longue série de chiffres et de faits particuliers, il s'est glissé quelque petite imperfection, je serai reconnaissant à mes collègues de vouloir bien m'en faire part.

Au sujet de la division du livre ⁽²⁾ en *hydrates de carbone*

(1) *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate.*

(2) La première partie : on verra pourquoi, comme l'auteur le fait dès maintenant pressentir, les divisions de la seconde partie ont été établies sur d'autres bases (*Trad.*).

et *substances voisines des hydrates de carbone*, il y a lieu de faire remarquer qu'on aurait pu placer autrement la division; en particulier l'*arabinose* et aussi des corps analogues, tels que l'*érythrose*, etc., dont la découverte ne tardera certainement pas à recevoir confirmation, pourraient très bien être rangés au nombre des hydrates de carbone proprement dits. Mais j'ai préféré, pour le moment, prendre comme caractère distinctif de ces substances, la présence de 6 atomes de carbone au moins.

Ce livre a été terminé à la fin de septembre 1887; quelques additions ont toutefois pu être faites au cours de l'impression.

Göttingen, février 1888.

B. TOLLENS.

PRÉFACE DE LA SECONDE PARTIE

Au cours des six dernières années, les chimistes ont fait des efforts extraordinaires pour étudier de plus près la nature des hydrates de carbone, et ces efforts se sont trouvés couronnés de succès à tous les points de vue.

E. Fischer, tout particulièrement, y a réussi, et ses recherches synthétiques faites suivant un plan déterminé, ainsi que l'ingénieuse exposition qu'il en a faite, ont apporté un ordre aujourd'hui très satisfaisant dans le domaine des hydrates de carbone. Dans ce domaine si considérablement élargi par rapport à son état antérieur, sont venus se ranger à bon droit, non seulement bien des glycoses nouveaux obtenus par synthèse, mais encore beaucoup de substances qui, antérieurement, ne se rattachaient qu'indirectement aux hydrates de carbone.

Ces résultats récemment obtenus et beaucoup d'autres rendaient absolument désirable la mise au courant du « Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate » paru en 1888 ;

la présente seconde partie complète le livre, en faisant connaître l'état de la science jusqu'en mai 1895.

Je n'ai rien innové quant aux principes qui ont dirigé la rédaction de cet ouvrage ; je me suis efforcé d'être aussi complet que possible, tant pour l'exposé des faits que pour les indications bibliographiques ; cependant je n'ai pu mentionner tous les mémoires parus, surtout pas toutes les notes qui traitent d'analyses, car l'étendue de l'ouvrage et la liste des citations aurait été beaucoup trop considérable sans une telle limitation. J'espère que, avec l'aide des indications données, il sera possible à celui qui travaille dans le domaine des hydrates de carbone, de retrouver encore d'autres indications bibliographiques, et d'acquérir la connaissance de tout ce qui a été fait sur le sujet en question.

On a apporté le plus de soin possible à la rédaction du livre et aux corrections ; cependant, je me suis rendu compte que, malgré tout, en raison de l'abondance des matières, on trouvera çà et là un chiffre altéré ou une omission, et je serai reconnaissant aux chimistes si, à l'occasion, ils me font remarquer ces inexactitudes.

B. TOLLENS.

PREMIÈRE PARTIE

Traduction du 1^{er} volume du *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*
publié en 1888.

1

PREMIÈRE SECTION

HYDRATES DE CARBONE ET SUBSTANCES NEUTRES VOISINES DES HYDRATES DE CARBONE

Sous le nom d' « hydrates de carbone » (1 - 9), qui paraît avoir été employé pour la première fois par C. Schmidt (10 a), on désigne depuis longtemps un groupe extrêmement important de substances qui se rencontrent particulièrement dans les plantes, et qui forment, l'amidon ou le sucre par exemple, la plus grande partie de la matière sèche des organes des plantes ou qui, comme la cellulose, constituent à proprement parler, la charpente des plantes.

Les hydrates de carbone se trouvent encore, quoique en plus faible proportion, dans le corps des animaux ; c'est ce qui a lieu pour certains sucres et pour le glycogène.

Tous les hydrates de carbone sont exempts d'azote et ne renferment, en outre du carbone, que de l'hydrogène et de l'oxygène, ces derniers se trouvant dans les rapports qui constituent l'eau, c'est-à-dire 2 atomes d'hydrogène pour 1 atome d'oxygène, de telle sorte qu'on peut, à un point de vue purement *empirique* et mnémotechnique, les regarder comme du carbone uni à de l'eau ; c'est ce qu'exprime la dénomination d'hydrate de carbone.

Mais ces proportions dans les éléments constitutifs se retrouvent cependant dans bien d'autres substances diverses, qui certainement n'appartiennent pas au groupe des hydrates de carbone, comme l'acide acétique $C^2H^4O^2$, l'acide lactique $C^3H^6O^3$, l'acide dioxybutyrique $C^4H^8O^4$, le pyrogallol $C^6H^6O^3$, etc. ; en sorte qu'on doit prendre en considération pour bien formuler la définition, non seulement la composition chimique, mais encore les

propriétés des substances à classer, ce qui permettra d'écarter du groupe des hydrates de carbone les corps dont nous venons de parler. On aura égard à ce qui suit :

Dans les hydrates de carbone, on trouve toujours au moins 6 atomes de carbone, et bien des hydrates de carbone renferment des multiples de 6 atomes de cet élément. Quant aux atomes d'oxygène, ils sont toujours au moins au nombre de 5; par suite, on élimine ainsi les acides acétique $C^2H^4O^2$ et lactique $C^3H^6O^3$ d'une part, le pyrogallol $C^6H^6O^3$ de l'autre, etc.

Quelques substances qu'on avait d'abord sans réserve classées dans le groupe des hydrates de carbone, comme l'*inosite*, l'*acide arabique* et l'*arabinose*, mais qui, toutefois, ne satisfont pas à diverses conditions (V. plus bas), seront considérées dans un appendice après les vrais hydrates de carbone. Particulièrement en ce qui concerne l'arabinose qui, d'après des recherches récentes de Kiliani, possède la formule $C^5H^{10}O^5$, on peut hésiter à la rapporter aux hydrates de carbone, quoiqu'elle s'en rapproche beaucoup par l'ensemble de ses propriétés. On peut, selon toute vraisemblance, en dire tout autant d'un corps qui, d'après E. Fischer, dérive par oxydation de l'érythrite, l'*érythrose* $C^4H^8O^4$, ainsi que du *glycérose* $C^3H^6O^3$, qu'on peut retirer de la glycérine; aussi, afin de tracer une limite bien nette, est-il préférable d'écarter une fois pour toutes du groupe des hydrates de carbone, tous les produits renfermant moins de 6 atomes de carbone. Les hydrates de carbone possèdent donc des formules comme $C^6H^{12}O^6$, $C^6H^{10}O^5$, $C^{12}H^{22}O^{11}$; et, en fait, on partage souvent, suivant ces formules, les corps qui nous occupent en différents groupes nommés d'après le terme le plus important de chacun d'eux. On dit par exemple: groupe du dextrose ou des *glucoses* $C^6H^{12}O^6$, groupe du sucre de canne ou des *saccharoses* $C^{12}H^{22}O^{11}$, groupe de l'*amidon* ou de la *cellulose* $C^6H^{10}O^5$.

Il résulte cependant, au moins très vraisemblablement, des circonstances que l'on envisagera plus tard, que bien des hydrates de carbone auxquels on assigne la formule $C^6H^{10}O^5$, possèdent, en réalité, un poids moléculaire plus élevé et même, en général, beaucoup plus élevé, en sorte que leur formule doit s'écrire $nC^6H^{10}O^5$; la même chose a lieu pour certains hydrates de carbone auxquels on a attribué jusqu'à présent la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ (V. plus bas).

Propriétés des hydrates de carbone

Parmi les propriétés générales des hydrates de carbone, nous devons particulièrement considérer les suivantes :

Les hydrates de carbone offrent toujours une *réaction neutre*, ou presque neutre (exception faite par exemple pour l'acide arabinique : V. du reste plus haut); ce sont des corps *indifférents* qui ne contractent avec les autres corps, notamment les bases, que des combinaisons peu stables. Il y a donc lieu d'exclure des produits tels que l'acide méthyloxyglutarique $C^6H^{10}O^5$ et sa lactone à fonction acide $C^6H^8O^4$, et aussi les *saccharines*, qui possèdent les formules générales des hydrates de carbone, mais qui se transforment aisément en acides.

Les hydrates de carbone possèdent en commun diverses propriétés; quelques-uns manifestent directement ces propriétés, c'est ce qui a lieu pour les « glucoses », par exemple le sucre de fruits, ou dextrose. D'autres fois, le corps ne possède pas par lui-même la propriété en question, mais on le transforme très aisément en d'autres corps qui, eux, jouissent de celle-ci; c'est ce qu'on remarque, par exemple, pour le saccharose, la cellulose et l'amidon qu'on peut convertir en glucoses.

Pour quelques hydrates de carbone indubitables, l'une ou l'autre des propriétés moins importantes peut manquer. Il y a cependant des propriétés indispensables; toutes les fois que celles-ci feront défaut, on devra rayer la substance de la liste des hydrates de carbone, quand même elle serait neutre et posséderait la formule $C^6H^{12}O^6$ ou $C^6H^{10}O^5$.

Ces propriétés sont les suivantes :

- a. La faculté de **réduire** les solutions alcalines de sels métalliques et de se colorer en **jaune** par les alcalis ;
- b. La faculté de faire **tourner** le plan de la lumière polarisée ;
- c. La faculté de se **dédoubler**, au contact de la levure de bière, en alcool et anhydride carbonique, autrement dit de **fermenter** ;
- d. La propriété de se **dédouble**, lorsqu'on les chauffe avec des

acides chlorhydrique ou sulfurique, en **acide lévulique**, matières humiques et **acide formique** ;

e. La propriété de fournir rapidement au contact de l'acétate de **phénylhydrazine**, un **précipité formé le plus souvent d'aiguilles jaunes**; il convient d'employer, pour 1 partie d'hydrate de carbone, un mélange de 2 parties de chlorhydrate de **phénylhydrazine**, 3 parties d'acétate de sodium dissous dans 20 parties d'eau ;

f. Diverses **réactions colorées** avec les acides et les phénols aromatiques (V. plus bas, les réactions du dextrose) ;

g. Quelques hydrates de carbone, comme la cellulose et l'amidon sont entièrement ou presque entièrement *insolubles* dans l'eau; d'autres, au contraire, sont *très solubles*; les espèces peu solubles deviennent le plus souvent solubles dans l'eau, lorsqu'on les chauffe avec des acides; il y a alors hydratation: c'est ce qu'on nomme l'*hydrolyse*.

Tous ces corps sont d'autant moins solubles dans l'alcool que celui-ci est plus concentré. Dans l'*alcool* absolu, ainsi que dans l'*éther*, presque tous les hydrates de carbone sont peu solubles ou insolubles ;

h. Sous l'action d'une température un peu élevée, les hydrates de carbone brunissent en se décomposant, puis se carbonisent en fournissant une série de produits divers.

Parmi les substances ayant la composition des hydrates de carbone, il n'y a qu'un petit nombre de substances, telles que l'*inosite* qui puissent se sublimer partiellement; encore ce ne sont pas de véritables hydrates de carbone.

Les caractères *a*, *d*, *e*, *f* (pouvoir réducteur, formation d'acide lévulique, réaction de la phénylhydrazine et réactions colorées) se rencontrent sans exception dans tous les vrais hydrates de carbone, soit directement, soit après l'hydrolyse; il en est de même du caractère *b* (pouvoir rotatoire) au moins selon toute vraisemblance, mais il peut être masqué lorsqu'on a affaire à des mélanges. Le caractère *c* (fermentescibilité) est douteux pour quelques substances qui possèdent, d'ailleurs, toutes les propriétés des hydrates de carbone.

Suivant beaucoup d'auteurs et aussi suivant les recherches inédites de Stone et Tollens, la fermentescibilité des glucoses au contact de la levure de bière ordinaire est très différente: ainsi certains glucoses, comme le dextrose et le lévulose, fermentent

très rapidement ; d'autres, tels que le galactose, plus lentement et moins complètement ; d'autres, comme l'arabinose, très lentement et très imparfaitement, et cela peut-être seulement par apparition de la fermentation lactique.

Les hydrates de carbone cristallisent les uns très bien et assez aisément ; d'autres, plus difficilement et en cristaux peu distincts, beaucoup d'entre eux sont incristallisables, quelques-uns cependant possèdent encore une structure cristalloïde, car ils se déposent sous forme de *sphéro-cristaux* (sphérolithes), ou en *granules qui agissent sur la lumière polarisée*.

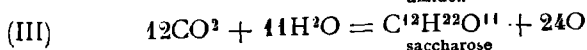
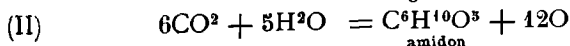
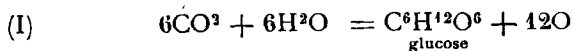
La cristallisation des corps les mieux cristallisables appartenant à ce groupe est, en général, plus difficile et plus lente que celle des substances d'autres groupes, notamment de la série aromatique ; la cristallisation est rendue d'autant plus difficile que les corps se trouvent davantage à l'état de mélange. Dans ce cas, il est souvent très difficile de faire cristalliser des hydrates de carbone, qui, s'ils étaient seuls, cristalliseraient très aisément.

Origine et formation des hydrates de carbone

On connaît peu de faits spéciaux relatifs à la formation des hydrates de carbone dans les plantes.

Il est certain qu'ils résultent de l'anhydride carbonique de l'air, sous l'influence de la lumière, avec assimilation d'eau et élimination d'oxygène, car les plantes phanérogames vertes, chlorophylliennes, ne forment plus d'hydrates de carbone, si on les maintient dans une atmosphère exempte d'anhydride carbonique ; elles périssent alors, et cet effet ne cesse pas d'avoir lieu, même si l'on fournit au sol des substances organiques, comme des sels d'acides organiques, tant qu'on écarte réellement l'acide carbonique (1101).

Vraisemblablement, ces réactions s'expriment par les équations suivantes :



La formation d'amidon a été particulièrement affirmée par Sachs (11), l'équation(I) par Boussingault, et Reinke(12), etc. Il est possible que, dans ces diverses réactions, l'anhydride carbonique commence par passer à l'état d'acide carbonique $\text{CO}(\text{OH})_2$, lequel se désoxyde ensuite (13).

Von Baeyer (14) et, plus tard, Wurtz (15) ont émis l'hypothèse que l'acide carbonique et l'eau engendrent d'abord l'*aldéhyde méthylrique* ou *aldéhyde formique* CH^2O , et que celle-ci subit ensuite une polymérisation qui l'amène à l'état de $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ ou d'autres hydrates de carbone. Pour établir cette hypothèse, on a admis que, dans les feuilles des plantes les plus diverses, on trouve des matières réductrices, à fonction aldéhydrique, qu'on peut extraire par voie de distillation en présence de l'eau et parmi lesquelles peut se rencontrer l'aldéhyde formique (16, 17). D'autre part, on ne saurait passer sous silence ce fait que les feuilles, qu'on place dans une dissolution d'aldéhyde méthylrique exempte d'acide carbonique, ne se sont pas chargées d'amidon, comme c'est le cas avec des solutions d'autres hydrates de carbone, ou encore de glycérine, etc. (18).

En outre de la précédente théorie qui fait procéder les hydrates de carbone *directement de l'anhydride carbonique et de l'eau par voie de réduction*, Ballo (19a) par exemple, a soutenu encore une autre théorie, imaginée par Liebig, et consistant à admettre que l'acide carbonique subit une réduction procédant par degrés intermédiaires. L'acide carbonique engendrerait d'abord, par perte d'oxygène, des acides oxalique et formique; ceux-ci fourniraient à leur tour d'autres acides organiques qui se trouvent dans les plantes avec les précédents, comme les acides glycolique, succinique, malique, tartrique et finalement ces derniers se transforment en glucose par voie de réduction ultérieure. Pour établir cette hypothèse, on a fait remarquer, entre autres choses, que, dans quelques plantes, notamment dans les crassulacées, lorsqu'elles sont maintenues dans l'obscurité, on trouve de notables quantités d'acides, tandis que, si ces mêmes plantes sont exposées à la lumière, les acides disparaissent en même temps qu'il se dégage de l'oxygène (1118).

Dans les organes des plantes *renfermant de la chlorophylle*, particulièrement dans les *feuilles*, ces réactions prennent naissance, et, conséquemment, on trouve dans les feuilles des subs-

tances qui réduisent fortement la liqueur de Fehling, et qu'on désigne, en général, d'une manière abrégée sous le nom de *glucoses*. Parfois, on trouve le *saccharose* (19) (V. plus haut équation [III]) et très souvent on rencontre, au milieu des grains de chlorophylle, de l'*amidon* sous forme de très fines particules (20) (V. aussi *Amidon*).

L'hydrate de carbone engendré dans les feuilles émigre de ces organes pour se rendre dans les *organes à matériaux de réserve* destinés à emmagasiner et rassembler celui-ci, c'est-à-dire dans les graines, les racines, les tubercules, les écorces ; là, il formera, lors d'une végétation plus avancée, soit la nourriture première de la plante nouvellement formée, soit la nourriture de la plante primitive lors d'une nouvelle période de végétation.

Les accumulations des matériaux de réserve sont utilisées par l'homme pour l'*obtention* et l'*isolement à l'état de pureté des hydrates de carbone* (V. plus bas).

Constitution des hydrates de carbone

Fittig est le premier qui ait donné une théorie étendue sur la constitution des hydrates de carbone (21). Malgré cela, cette question n'est encore élucidée qu'en partie (21a).

Il y a lieu ici de considérer deux ordres de choses :

a. La constitution des hydrates de carbone les plus simples, dans lesquels on admet actuellement un groupe $C^6H^{12}O^6$ et qu'on désigne ordinairement sous le nom générique de *glucoses*.

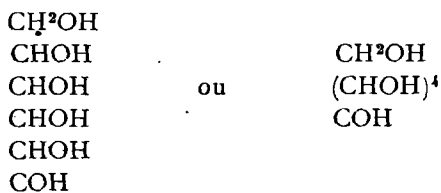
b. La constitution des hydrates de carbone plus compliqués (par exemple, saccharose, dextrine, amidon, cellulose), dans lesquels se trouvent plusieurs de ces mêmes groupes simples.

Les hydrates de carbone $C^6H^{12}O^6$, ou *glucoses*, possèdent 2 atomes de carbone de moins que la *mannite*, ou la *dulcite* $C^6H^{14}O^6$, et ils se reliaient assez étroitement à ces dernières substances. En effet, la mannite prend naissance lorsqu'on soumet le dextrose ou le lévulose à l'action de l'amalgame de sodium, et la dulcite s'engendre de même en partant du galactose ; inversement, la mannite engendre par oxydation du lévulose (V. plus bas).

La mannite et la dulcité étant des alcools hexatomiques de la série des hydrocarbures normaux (V. *Mannite et Dulcité*), la constitution des glucoses semblait être simplement celle des aldéhydes de ces alcools; on sait, en effet, qu'une aldéhyde diffère par 2 atomes d'hydrogène en moins de l'alcool correspondant.

L'existence de ces transformations réciproques paraissait s'accorder parfaitement avec cette hypothèse; aussi depuis assez longtemps, est-elle admise d'une manière à peu près générale, et la propriété qu'ont les glucoses de *réduire les solutions métalliques rendues alcalines (liqueur de Fehling)* semblait s'expliquer très aisément par la nature aldéhydique de ceux-ci.

D'autre part, de l'action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur les glucoses, il semble résulter que les glucoses se comportent comme des alcools pentatomiques et qu'ils renferment donc 5 groupes hydroxyles; la *structure du glucose ordinaire (dextrose)* serait d'après cela :



Cependant, deux difficultés s'élèvent contre cette hypothèse: d'abord, il est malaisé d'expliquer l'isomérisation des glucoses $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, on ne peut construire (sur le plan) qu'une seule formule de constitution avec un groupe aldéhydique et une chaîne d'hydrocarbure normal; en second lieu, le fait que les *glucoses* (dextrose, etc.) *ne s'oxydent pas à l'air*, ce qui serait le cas selon toute prévision, si ces corps étaient des aldéhydes véritables; puis, aussi ce fait que les glucoses ne présentent pas une autre propriété très caractéristique pour les aldéhydes (même les aldéhydes polymérisées, telles que le trioxyméthylène, montrent très nettement ce caractère), celle de *colorer en rouge une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux*.

Parmi ces objections, on peut lever celle de l'existence des

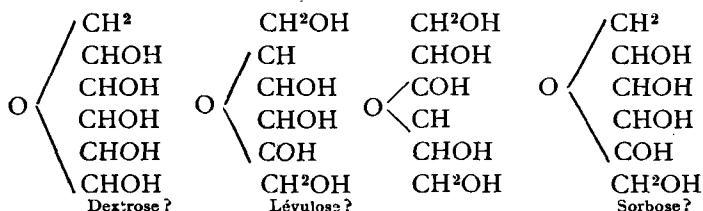
isoméries en admettant la théorie de Van't Hoff et Le Bel, mais il n'en est pas de même des autres.

Aussi, si l'on veut bien se rappeler que les *acétones* sont isomères des aldéhydes et, comme celles-ci, possèdent 2 atomes d'hydrogène en moins que les alcools correspondants, on admet pour les glucoses ou, tout au moins, pour quelques-uns d'entre eux (notamment pour le lévulose), une *constitution acétonique* (22); par ce moyen, non seulement on explique divers cas d'isomérie, mais encore la non-oxydabilité des glucoses à l'air ne présente plus rien d'extraordinaire. On a ainsi les formules suivantes:



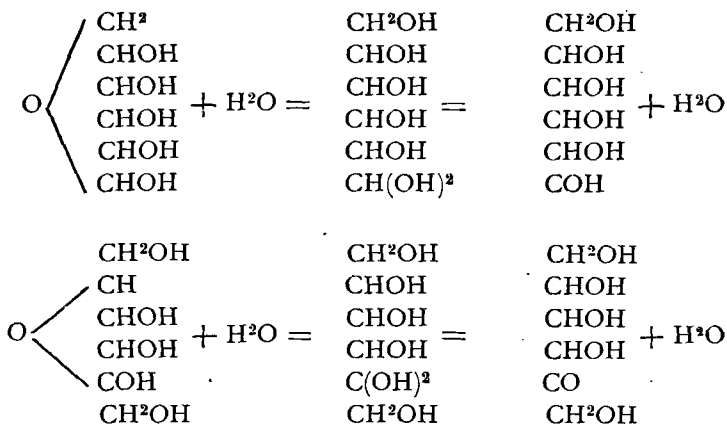
La faculté de réduire les solutions métalliques s'expliquerait alors par la présence d'un groupe CO au voisinage d'un atome de carbone en relation avec un groupe hydroxyle, comme dans l'*acétylcarbinol* d'Emmerling (23) et le *benzoylcarbinol* de Zincke (24).

A mon avis, il est encore plus vraisemblable d'admettre pour les glucoses une constitution qui n'est ni celle d'aldéhydes, ni celle d'acétones, mais qui rappelle celle des *oxydes d'éthylène* ou de *propylène*, en sorte que ces corps ne renfermeraient ni le groupe - COH, ni le groupe = CO, mais un atome d'oxygène relié à deux atomes de carbone différents, par exemple :



On voit qu'on peut avoir ainsi une grande variété de structures et, d'autre part, l'oxydabilité des glucoses au contact des

solutions métalliques alcalines (faculté de réduire la liqueur de Fehling) s'explique aisément, si l'on admet que, sous l'influence de la solution alcaline chaude, il y a rupture de la liaison des deux carbones par l'oxygène, hydratation, puis aussitôt déshydratation, comme l'indiquent les formules suivantes relatives au dextrose et au lévulose :



de telle sorte qu'il s'engendre dans le premier cas une aldéhyde, dans le second une acétone. L'aldéhyde agit alors comme toute autre aldéhyde qui réduit la liqueur de Fehling, et la cétone réduirait par l'effet du groupe CO qui est au voisinage d'un carbone hydroxylé (25). Les glucoses ne sont donc pas des aldéhydes ou acétones toutes formées, mais cependant ils se transforment momentanément en de tels composés sous l'action de réactifs convenablement choisis (notamment en présence des alcalis). (V. aussi Colley [25].)

La transformation en mannite ou dulcite par voie d'hydrogénation et la formation de lévulose en partant de la mannite, ainsi que l'*addition d'acide cyanhydrique*, s'expliquent aussi bien au moyen de ces formules en C-O-C qu'au moyen des autres.

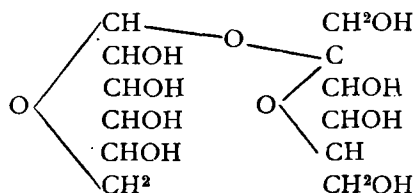
Un avantage qu'offrent ces formules, à l'exclusion de celles données plus haut, consiste en ce qu'on peut avec elles expliquer la possibilité d'obtenir, par oxydation de divers glucoses, diffé-

rents acides, tels que les *acides gluconique, trioxybutyrique et glycolique*, en ce sens que les atomes de carbone liés à un même atome d'oxygène et servant de point d'attaque pour l'agent oxydant, suivant la place qu'ils occupent au milieu ou aux extrémités de la molécule, favorisent plus ou moins le dédoublement de celle-ci.

On n'a cependant pas encore produit de preuves positives à l'appui de telles ou telles formules.

Nous ne pouvons que formuler des hypothèses incertaines sur la façon dont les groupes distincts C⁶ sont unis entre eux dans les hydrates de carbone qui renferment plus de carbone. La circonstance que le *pouvoir réducteur* des glucoses *vis-à-vis des solutions de sels métalliques (liqueur de Fehling)* fait défaut dans bien des hydrates de carbone qui se dédoublent d'une manière manifeste en fournissant des glucoses, dans le *sucré de canne*, par exemple, indique que les groupes qui opèrent la réduction dans les glucoses n'existent pas dans ceux-ci à l'état libre, mais doivent être unis entre eux. Voyez là-dessus Fittig (21), Michael (30).

A mon avis (25), la structure du saccharose est la suivante, ou une semblable, soit :



Van't Hoff et Le Bel se sont occupés presque simultanément de la structure intime des sucres, et ont appliqué à ce groupe la *théorie du carbone asymétrique* (31, 32); voyez aussi récemment Wislicenus (1099).

Ainsi que le fait voir un coup d'œil jeté sur les formules précédentes, on trouve dans les glucoses quatre atomes de carbone asymétriques, c'est-à-dire que les quatre valences de chacun de ces quatre atomes sont saturées par quatre éléments ou groupes différents entre eux, ainsi par exemple, ceux qui sont écrits en caractères gras dans la formule suivante :



Ainsi le carbone de la deuxième ligne se trouve uni avec quatre masses CH^2OH , H, OH, $\text{C}^4\text{H}^7\text{O}^4$; celui de la troisième ligne avec quatre masses $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3$, H, OH, $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3$, etc.; aussi montrent-ils la particularité que ces deux auteurs nomment *l'asymétrie* du carbone en question.

Maintenant, comme les corps doués de *pouvoir rotatoire optique* possèdent tous cette particularité, celle-ci doit en être la cause, d'après Le Bel et Van't Hoff. Ainsi que l'explique particulièrement Van't Hoff, si l'on considère de plus près les rapports en question, on arrive à la conclusion que chaque atome de carbone asymétrique peut renfermer les éléments ou groupes qui lui sont liés, suivant deux arrangements différents. Ces arrangements différents, pour n'être pas indiqués par des formules telles que la précédente qui ne donne pas l'arrangement des atomes dans l'espace, mais seulement dans le plan du papier, n'en existent pas moins; les formations ainsi engendrées se comportent l'une par rapport à l'autre comme un objet quelconque vis-à-vis de son image vue dans un miroir plan.

Il en résulte que toute combinaison renfermant un atome de carbone asymétrique doit se présenter sous deux modifications qui, *au point de vue chimique*, se comporteront d'une façon *identique* ou presque identique, mais qu'on pourra distinguer par d'autres caractères, notamment par des *propriétés physiques un peu différentes*.

En particulier, ainsi qu'on l'a dit, le *pouvoir rotatoire* des substances en question est occasionné par le carbone asymétrique et, suivant la théorie indiquée, il doit exister deux modifications qui se distinguent d'après leurs propriétés optiques: l'une pourra tourner le plan de polarisation vers la *droite*, l'autre vers la *gauche*. Il y aura entre elles les mêmes relations que dans le cas des acides tartrique, malique, amygdalique, qui possèdent, comme

on le sait, du carbone asymétrique, et se présentent sous plusieurs modifications de rotations opposées.

Suivant donc que, dans les glucoses, le premier, deuxième, troisième, etc., atome de carbone asymétrique présentera l'une ou l'autre de ces variétés de position, il pourra y avoir de ces glucoses, plusieurs variétés *chimiquement* identiques ou à peu près, mais très différentes au point de vue *physique* et surtout *optique*, et il est possible que les différences observées entre les glucoses tiennent à ces relations.

Poids moléculaire des hydrates de carbone

Comme on l'a dit plus haut, on connaît bien des hydrates de carbone qui offrent des molécules plus condensées que les glucoses $C^6H^{12}O^6$, ainsi le sucre de canne et le sucre de lait possèdent la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ admise aujourd'hui, et on a pu voir que ces sucres renferment deux groupes de 6 atomes de carbone chacun. Pour d'autres hydrates de carbone (comme l'amidon, la dextrine, la cellulose), le poids moléculaire est inconnu, mais tout tend à prouver que ceux-ci renferment toute une série de groupes distincts de 6 atomes de carbone chacun, de telle sorte que les molécules soient en C^{120} ou C^{144} , ou renferment peut-être encore plus de carbone.

Pour déterminer le poids moléculaire des hydrates de carbone, on ne peut se servir de la méthode des densités de vapeur, aucun hydrate de carbone n'étant volatil. On doit alors chercher à préparer des combinaisons avec d'autres substances, notamment les *alcalis*, les *terres alcalines* et l'*oxyde de plomb*.

Avec l'*oxyde de plomb*, depuis longtemps des résultats peu nets ont été obtenus, notamment par Mulder. La *soude* et la *potasse* s'appliquent bien mieux à ces recherches (26), et l'on trouve que des quantités très différentes des divers hydrates de carbone s'unissent à 1 atome de sodium ou de potassium, ces quantités étant pour le *dextrose* ou le *lévulose* $C^6H^{12}O^6$, pour le *sucré de canne*, le *sucré de lait* ou le *maltose* $C^{12}H^{22}O^{11}$, pour l'*amidon* $C^{24}H^{40}O^{20}$. Il résulte de ceci que la molécule du *glucose*

est au moins en C^6 , le *saccharose*, l'*inuline* et quelques autres substances au moins en C^{12} , l'*amidon* au moins en C^{24} ; on trouve ainsi une *valeur minima*, mais *non* la *valeur absolue*, car l'*amidon* pourrait renfermer un groupement $3 \times C^{24} = C^{72}$, lequel s'unirait à 3 atomes de sodium, ou un groupement encore plus considérable; l'*inuline* pourrait renfermer $3 \times C^{12} = C^{36}$. Cependant, on arrive en tous cas, de cette manière, à des indications de grande valeur.

On peut en dire autant des combinaisons des hydrates de carbone avec les *terres alcalines*; seulement on rencontre ici en plus cette difficulté que souvent il existe plusieurs combinaisons en divers rapports de tel hydrate de carbone avec telle base. En ce qui concerne l'emploi de l'*oxyde de plomb* pour déterminer les poids moléculaires, il y a lieu de noter qu'il donne très aisément lieu à la formation de composés basiques.

On a cherché à édifier des conclusions sur les grandeurs moléculaires des hydrates de carbone en mesurant la faculté plus ou moins marquée qu'ils possèdent de se diffuser au travers d'une membrane de parchemin, cependant on n'a fait à ce sujet que peu de recherches jusqu'à présent (V. surtout Musculus et Arth. Meyer [27]). On a vu ainsi que les matières auxquelles on est porté à attribuer des formules très condensées appartiennent à la classe des substances *colloïdales* (28).

Musculus et Meyer ont trouvé les vitesses suivantes de diffusion :

Dextrose hydraté $C^6H^{12}O^6.H^2O$	100
Galactose	96
Lévulose	90
Saccharose.....	82
Lactose.....	77
Maltose.....	64
Digluucose (V. ce mot).....	44
γ -Dextrine (achroodextrine).....	7
α -Dextrine (amylodextrine).....	1

D'autre part, la formation étudiée par Kiliani de *produits d'addition d'acide cyanhydrique* et *d'acides hydroxylés* à 7 atomes de carbone en partant des glucoses, démontre que ces derniers

doivent renfermer 6 atomes de carbone dans leur molécule (22).

En résumé, il résulte des recherches faites jusqu'à ce jour qu'il y a des hydrates de carbone en C^6 (comme le dextrose), d'autres qui sont vraisemblablement en C^{12} au plus (comme le saccharose), et d'autres qui renferment vraisemblablement plus de C^{12} (soit nC^6 , où $n > 2$) (comme l'amidon). Si donc, partant du sucre (*saccharum*), le principal représentant des hydrates de carbone, on introduit le nom de *saccharide*, on peut appeler les premiers *monosaccharides*; les seconds, *disaccharides*; les troisièmes, etc., *tri-*, *tétra-*, *polysaccharides*.

Scheibler (29) propose de désigner les *disaccharides* par des noms offrant la terminaison « *-biose* », d'appeler les *trisaccharides* « *-trioses* », etc. Lorsque la constitution des substances en question est bien connue et que la création de nouveaux noms ne crée pas de confusion, ceci peut être bon. En général, il me semble cependant préférable de laisser, par exemple, au *sucré de lait* son nom usuel et d'éviter des noms tels que *maltobiose*, *lactobiose*, *raffinotriose*, etc.

Divers des composants en C^6 qui engendrent les polysaccharides peuvent être unis entre eux de la manière la plus variée; il existe, par suite, un nombre extraordinairement grand de *polysaccharides*, tandis que le nombre des *monosaccharides*, c'est-à-dire des glucoses simples, est limité; on ne connaît d'une manière sûre que quatre d'entre eux, quoiqu'on ait apporté, en outre des documents bibliographiques sur bien d'autres membres de ce groupe.

Lorsque quatre glucoses simples s'unissent entre eux, deux à deux, avec élimination d'une molécule d'eau, on peut avoir, suivant que les composants sont identiques ou différents, dix disaccharides, en admettant toutefois que cette réaction ne puisse se faire que d'une seule manière; si, d'autre part, comme le prouve l'existence de deux sortes de disaccharides, les uns réducteurs, les autres non réducteurs, différents modes de condensation sont possibles, il doit exister au moins vingt disaccharides de cette espèce. Quant aux saccharides plus compliqués, qui peuvent renfermer six, douze et même un plus grand nombre de groupes C^6 distincts, il est pour l'instant impossible d'évaluer le nombre des isomères (V. aussi *Saccharo-colloïdes*).

Ainsi qu'il a été exposé plus haut, on peut transformer au

moins en partie les hydrates de carbone les uns dans les autres ; ceux qui renferment le plus d'atomes de carbone se transforment sous l'influence de certains réactifs (ferments ou acides), en d'autres hydrates de carbone moins condensés et finalement en glucoses simples en C⁶. Quoiqu'on ait à peine abordé la voie inverse, celle de la synthèse (V. plus bas et deuxième partie), il résulte cependant de ce qui précède qu'on peut réunir en groupes particuliers les hydrates de carbone qui dérivent les uns des autres et qui, par suite, sont en relation mutuelle au point de vue génétique. Ces groupes particuliers s'étendent des monosaccharides jusqu'aux polysaccharides.

Lors de ces *dédoublements* des polysaccharides ou des disaccharides, on peut obtenir soit seulement des groupes identiques, soit *deux* ou *plusieurs* monosaccharides différents ; par exemple, l'*amidon* n'engendre que du *dextrose*, le *saccharose* fournit du *dextrose* et du *lévulose* et le *raffinose* vraisemblablement *trois* glucoses différents.

Préparation des hydrates de carbone

L'*obtention à l'état de pureté* des hydrates de carbone est souvent assez facile à effectuer, notamment lorsque l'hydrate de carbone, est insoluble dans l'eau, et aussi lorsqu'il cristallise bien et aisément, car, dans le premier cas, comme pour la cellulose et l'amidon, on enlève les substances étrangères solubles au moyen de l'eau ou d'autres agents par voie de *lavage*, etc., de la substance végétale réduite en petits fragments, ou bien, dans le second cas (comme pour diverses espèces de sucres), les *extraits des plantes* obtenus soit par expression, soit par épuisement au moyen de divers dissolvants, sont amenés à *cristallisation*, après qu'on a eu soin d'éliminer autant que possible les impuretés étrangères. Pour cela, le temps et la patience nécessaires ne doivent pas manquer, car la cristallisation ne commence souvent qu'après un temps très long.

Lorsque les hydrates de carbone sont difficilement ou pas du tout cristallisables, on doit les forcer à se séparer, soit par évapo-

ration du dissolvant, soit par enlèvement de ce dernier au moyen d'un autre liquide qui s'empare de celui-ci ; on emploie ainsi bien souvent l'*alcool* dans lequel les dextrines, par exemple, sont peu solubles, pour précipiter ces dernières des solutions aqueuses, ou encore l'éther, pour précipiter les solutions alcooliques.

Essais de synthèses des hydrates de carbone (1)

Malgré de nombreux efforts, on n'a pas encore réussi d'une manière entièrement certaine à faire la synthèse d'hydrates de carbone en partant des substances qui renferment moins de 6 atomes de carbone.

Löwig, dans une courte note (33), croit avoir obtenu, par réduction de l'éther oxalique au moyen de l'amalgame de sodium, un *glucose fermentescible* accompagné d'acide glycolique et d'autres substances ; mais Brunner (34) n'a pas réussi à obtenir ce produit.

On a bien souvent cherché à atteindre ce but, par *oxydation de la glycérine*, parce que ce corps, par doublement et soustraction d'hydrogène, conduit à la formule des glucoses :



on a encore cherché à *polymériser l'aldéhyde méthylique* CH^2O , de façon à obtenir $6CH^2O = C^6H^{12}O^6$.

Les essais avec la glycérine ont souvent fourni des substances qui possédaient une des principales propriétés des glucoses, la faculté de *réduire les solutions cuivriques alcalines*, mais on a pu constater maintes fois (35) que cette propriété provenait plus vraisemblablement de la formation simultanée d'autres substances telles que des *sels ferreux*, ou d'aldéhydes de nature différente, comme l'*aldéhyde glycérique*, ou encore d'aldéhydes méthyliques

(1) Nous ne saurions trop recommander au lecteur de se porter au chapitre correspondant de la seconde partie afin de juger des progrès accomplis dans ces dernières années. (Trad.)

polymérisées (36), peut-être de méthylénitane (V. ce mot), plutôt que de la formation synthétique de vrais sucres.

Tout récemment, cependant, E. Fischer (37), par *oxydation de la glycérine*, a obtenu un liquide réducteur, qui renferme peut-être de l'*aldéhyde glycérique*, ou encore *glycérose* $C^3H^6O^3$ (V. aussi Grimaux [37 a]); il a préparé le dérivé phénylhydrazinique correspondant (de même avec l'*érythrite* et la *dulcité*); et, en traitant le *dibromure d'acroléine* par l'eau de baryte, Fischer a réussi à obtenir une liqueur fournissant avec la *phénylhydrazine* une *phénylazon*e ou *phénylosazon*e optiquement inactive, il est vrai, mais fusible à 204° , ce qui est sensiblement le point de fusion des dérivés correspondants du dextrose et du lévulose; cette osazon, traitée par le zinc et l'acide acétique, donne une amine correspondante à l'isoglucosamine, et cette dernière, sous l'action de l'acide azoteux, engendre un sirop réducteur. Fischer et Tafel appellent ces dérivés, tirés du dibromure d'acroléine, *α -phénylacrosazon*e, *α -acrosamine*, et le sucre *α -acrose*. Il s'engendre en même temps une autre osazon, la *β -phénylacrosazon*e (1149).

Des essais de synthèse par l'*aldéhyde méthylique* CH^2O ont été faits par Boutlerow (38), plus tard par Tollens (39), et récemment par Lœw (40); on obtient, en *condensant* celle-ci par la *chaux*, un sirop ou une gomme, qui, suivant Tollens et suivant Lœw, possède la composition d'un hydrate de carbone, qui *réduit les solutions alcalines de cuivre* et réagit très lentement sur la *phénylhydrazine*, mais qui, au contraire, *ne fermente pas* et *n'agit pas sur la lumière polarisée*, et dont on ne peut *pas* tirer d'*acide lévulique* (41); il peut y avoir un véritable hydrate de carbone renfermé dans cette gomme; mais, en tout cas, ce dernier n'en forme qu'une faible partie. Lœw nomme ce sirop *formose*, Tollens et Wehmer préfèrent conserver le nom de *méthylénitane* choisi par Boutlerow. (V. plus loin *Formose* et *Pseudoformose*.)

On peut regarder comme en relation avec le *méthylénitane* des substances que Maquenne (41 a) a obtenues en faisant réagir l'oxygène ozonisé sur le gaz d'éclairage, et recueillant les produits dans une lessive de potasse, car il s'engendre alors de l'*aldéhyde méthylique* et de l'*acide formique*. Peut-être faut-il ranger aussi dans cette famille les substances obtenues par

P. et A. Thénard (42 a) dans l'action des décharges électriques sur un mélange d'anhydride carbonique et de méthane, ainsi que celles obtenues par Brodie et Berthelot (41 a) par l'action du même agent sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. (A l'endroit cité par Maquenne [42 a], je n'ai rien trouvé.)

On pourrait ajouter ici que, entre autres corps, l'aldéhyde glycolique $\text{CH}^2\text{OH}.\text{COH}$, soit $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, et aussi l'aldéhyde glycérique possèdent la composition centésimale des glucoses, et l'on a supposé que par condensation ou polymérisation ils pouvaient conduire aux glucoses (V. plus haut *Glycérose* et *Oxydation de la glycérine*) (21 a). De plus, on pourrait encore faire remarquer que, par addition de 6 molécules d'hydroxyle au benzène, on construirait un corps possédant la composition des glucoses. Rosenstiehl (44) a essayé d'obtenir un glucose en traitant l'*hexachlorure de benzène* par l'acétate d'argent; il s'est formé une masse amorphe qui, traitée par l'acide sulfurique, fournit de petits cristaux à saveur amère, auxquels Rosenstiehl attribue la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{Cl}^9\text{O}^6$, mais qui pourraient être aussi $\text{C}^6\text{H}^7\text{Cl}^3\text{O}^2$. Peut-être, un jour, pourra-t-on obtenir l'*inosite* (V. ce mot) par cette voie.

Carius (42) décrit, sous le nom de *phénose* (V. ce mot), un sirop tiré du benzène, réducteur, non fermentescible, qui fournit, lorsqu'on le chauffe, une odeur de caramel et, au contact des acides, un dépôt de matières humiques. Il serait bon de renouveler l'expérience.

Renard (43) croit avoir obtenu du *phénose* par *électrolyse* du *toluène*.

La synthèse des *hydrates de carbone complexes* par *combinaison des glucoses simples* ne paraît pas tout à fait aussi difficile que celle des hydrates de carbone en partant des substances qui ferment moins de 6 atomes de carbone.

On sait qu'il se forme des glucoses simples, par réaction des acides étendus sur l'amidon, la dextrine, le sucre de canne, le sucre de lait et autres hydrates de carbone; on a bien souvent essayé d'effectuer la *réaction inverse* en opérant en présence des alcalis faibles. En fait, il paraît y avoir alors condensation, mais cependant d'une manière assez confuse, en ce sens qu'il s'engendre des matières brunes, peu connues (V. plus loin *Saccharine*); de plus, on n'a pas réussi (du moins avec certitude) à obte-

nir la synthèse du saccharose en partant du dextrose et du lévulose (par l'acétochlorhydrose et le lévulosate de sodium, etc. [44 a]), ni celle du lactose en partant du dextrose et du galactose, quoique ces deux synthèses aient été tentées (43) et qu'on ait même annoncé la réussite de la seconde d'entre elles (46).

Au contraire, on a obtenu des produits amorphes, voisins des dextrines, par réaction sur les glucoses de l'*anhydride acétique* ou des *acides minéraux forts*.

Suivant Schützenberger et Naudin, et aussi Franchimont, le dextrose traité par l'anhydride acétique engendre l'éther octacétique d'un diglucose (V. *Dextrose*); de plus, le dextrose, lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique concentré, puis qu'on ajoute de l'alcool, dépose un corps floconneux qu'on a reconnu être une sorte de dextrine (47); l'acide chlorhydrique agit de même (48, 48 a). La dextrine ainsi produite, chauffée avec de l'acide étendu, se transforme de nouveau en dextrose.

Pouvoir rotatoire optique des hydrates de carbone

V. particulièrement Landolt (4).

L'importance que possède le *pouvoir rotatoire optique* des hydrates de carbone rend nécessaire une étude assez approfondie de cette propriété caractéristique.

On sait qu'on réduit à une unité commune les nombres trouvés, soit α , dans les observations de la rotation des plans de vibration de la lumière polarisée et qu'on désigne le nombre ainsi obtenu sous le nom de pouvoir rotatoire spécifique, soit $[\alpha]$. Le *pouvoir rotatoire spécifique*, ou *rotation spécifique*, est la rotation exprimée en degrés qui serait produite par une colonne de la substance considérée prise sous une *longueur* de 1 décimètre, *supposée sèche* (ou à 100 0/0), et *ramenée à la densité 1*. On l'obtient donc en fonction de la rotation observée α , de la quantité p de substance active contenue dans 100 grammes de solution, ou de la quantité c contenue dans 100 centimètres cubes de celles-ci, et aussi de la longueur l du tube d'observation dans

l'appareil de polarisation exprimée en décimètres, puis de la densité d de la solution ; on obtient ainsi les formules :

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{pdl}$$

et :

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{cl}$$

On employait anciennement la *lumière* du *soleil*, celle du *jour* ou d'une *lampe*, parfois la *lumière rouge* sensiblement homogène que laisse passer un *verre rouge* ; aujourd'hui, au contraire, on emploie exclusivement pour ces observations la *lumière jaune homogène* du *sodium*, particulièrement avec l'appareil à pénombre de Laurent ; ou bien, on se sert d'appareils dont les indications sont *indépendantes des couleurs de la lumière*, parce qu'ils comparent la rotation produite par la substance étudiée dans la lumière blanche habituelle avec la rotation connue exercée par une plaque de quartz, en ce sens qu'on interpose une épaisseur de quartz capable d'annuler ou de *compenser* la rotation exercée par la substance étudiée, et alors on mesure au moyen d'une échelle arbitraire l'épaisseur du quartz (V. *Dosage du saccharose*). Ces derniers appareils permettent aisément la *réduction* des rotations qu'on observe avec eux à celles que fourniraient les appareils qui opèrent dans la lumière du sodium.

Les nombres fournis par l'appareil de Ventzke-Scheibler usité en Allemagne doivent être multipliés par 0,346 pour être convertis en degrés du cercle ; ceux qu'on lit sur l'ancien appareil de Soleil-Duboscq usité en France doivent être de même multipliés par 0,2167 (49, 49 a).

Les observations faites dans la lumière du sodium (raie D) et les rotations spécifiques calculées d'après celles-ci se désignent d'une manière distinctive par l'indice D , en sorte qu'on a les symboles α_D et $[\alpha]_D$.

Les anciennes observations, faites avec une lumière *composée* comme celle du soleil, du jour, ou de la lampe, se rapportent au *minimum de clarté*, pour lequel le *jaune* est éteint, et où il subsiste une nuance complémentaire rouge violet qu'on

nomme *teinte de passage* ou *teinte sensible*; on la désigne par l'indice j , du mot *jaune*, en sorte qu'on a les symboles α_j et $[\alpha]_j$; le plus souvent α_j est plus grand que α_D .

Les observations ainsi faites avec l'appareil de Mitscherlich, ou d'autres semblables, dans la lumière composée, *ont peu de valeur*, car la lumière composée, suivant qu'elle provient du soleil, du ciel bleu, des nuages, des lampes à huile, à gaz, à pétrole, renferme plus ou moins de jaune, de rouge, de violet, etc.; aussi le phénomène (ou la couleur) dont l'apparition permet de faire la mesure se manifeste-t-il pour des angles de rotation différents, suivant la nature de la lumière employée (50).

D'une manière approximative on peut, lorsqu'on connaît la nature de la lumière, déduire par le calcul $[\alpha]_D$ de $[\alpha]_j$; il suffit, lorsqu'on emploie la lumière solaire, de diviser $[\alpha]_j$ par un nombre 1,1286 à 1,16; dans le cas de la lumière du gaz, le diviseur est 1,033 (50).

Lorsque les observations ont été faites avec un appareil de Ventzke-Scheibler (ou, ce qui revient au même, avec un appareil à pénombre de Schmidt et Hänsch), mais qu'on ne les a pas réduites en degrés de cercle dans la lumière du sodium par la multiplication au moyen des facteurs 0,346 ou 0,2167, on n'a pas $[\alpha]_D$. On a employé souvent d'autres facteurs qui réduisent les degrés des appareils de Biot ou de Mitscherlich employés dans la lumière du soleil, et l'on a obtenu de cette manière $[\alpha]_j$. On doit transformer celui-ci en $[\alpha]_D$, en multipliant par le facteur 24 : 21,65 ou 1,108 : 1 (V., par exemple, *Dérivés de l'Amidon*).

Mais toutes ces transformations sont insuffisantes si l'on ne connaît pas toutes les particularités des observations et une telle réduction est *tout à fait illusoire* (au moins si l'on emploie les appareils de Mitscherlich et de Wild); si les solutions sont colorées, ce qui n'est pas rare, alors la déviation de la *lumière ordinaire (jaune composé)* se rapproche plus ou moins de celle du jaune du sodium, et cependant ne se trouve que rarement coïncider parfaitement avec elle (50).

Il résulte de ce qu'on vient de dire, que les nombres qui ne se rapportent pas à la lumière homogène du sodium (raie D) ou qui n'ont pu être réduits à celle-ci d'une manière très précise possèdent peu de valeur.

Lorsqu'on détermine la polarisation des hydrates de carbone,

il faut encore tenir compte de la *concentration des solutions*, parce que la rotation de la lumière n'est pas toujours exactement proportionnelle à la concentration ; dans bien des cas, elle croît et décroît notablement lorsque la concentration augmente. Ainsi des solutions concentrées de dextrose tournent relativement plus que des solutions étendues de la même substance, un phénomène inverse a lieu pour le saccharose ; ces changements peuvent s'exprimer régulièrement par des formules ou des courbes, en sorte que, par l'observation des rotations offertes par des solutions d'une substance à divers degrés de concentration, on peut à la limite conclure quelle serait la rotation spécifique exercée par la substance prise au plus haut degré de concentration (solution fictive à 100 0/0), autrement dit par la substance supposée sèche.

Cette rotation de la substance en solution à 100 0/0 est vraisemblablement la rotation primordiale, caractéristique de la substance, et les variations en plus ou en moins offertes par la rotation spécifique observée sur les solutions de diverses concentrations, ou déduites des formules, doivent être attribuées à l'influence des dissolvants (eau, alcool, etc.).

Comme ce n'est que par une longue série d'observations sur des solutions dans divers dissolvants, et aussi concentrées que possible, que l'on arrive à ces nombres qui donnent la rotation spécifique des solutions à 100 0/0, on doit, dans la plupart des cas, renoncer provisoirement à faire cette détermination. Mais pour avoir des résultats comparables, il faut opérer toujours sur des solutions de même concentration, et l'on s'est mis d'accord, dans ces derniers temps, pour déterminer, autant que possible, les rotations spécifiques $[\alpha]_D$ sur des solutions à 10 0/0.

Si maintenant on connaît $[\alpha]_D$ pour un certain hydrate de carbone, on peut, *au moyen des formules en question, tirer de la rotation observée sur la solution à essayer, la teneur 0/0 en substance active*, ce qui a été fait bien souvent dans les travaux sur les sucres. (V. *Dextrose et Saccharose*.)

Pour des observations très précises, il faut en cela tenir compte en tous cas de la variation de la rotation spécifique avec la concentration.

Une autre complication des phénomènes rotatoires offerts par les hydrates de carbone réside en ceci que, souvent, la rotation

varie considérablement avec la *température*, ainsi par exemple la rotation du lévulose, lorsqu'on chauffe sa solution de 20° à 90°, s'abaisse dans le rapport de 3 à 2. Aussi faut-il toujours opérer à la même température : le mieux est d'adopter les températures normales de 20°, ou bien, s'il est possible, de réduire tous les nombres observés à cette température, au moyen de termes de correction.

Tandis que, pour le saccharose, la rotation observée immédiatement après la dissolution subsiste encore sans changement après vingt-quatre heures, on trouve souvent lorsqu'on essaie d'autres substances ou des sirops qu'on a dû dissoudre ou diluer avant l'essai, des nombres qui ne restent pas constants, qui se modifient notablement lorsqu'on abandonne la solution à elle-même pendant vingt-quatre heures ou lorsqu'on la fait bouillir pendant un court espace de temps; le plus souvent, il y a diminution, comme pour le dextrose et le lactose; quelquefois, au contraire, il peut y avoir augmentation, comme c'est le cas pour une modification du lactose (V. ce mot). En pareil cas, on prend pour les *nombres véritables*, les *nombres demeurés constants* après repos de vingt-quatre heures, ou après ébullition, et l'on désigne la rotation plus forte observée au début sur le dextrose, etc., sous le nom de *birotation*, et le phénomène inverse, plus rare, sous celui de *semirotation*.

Les valeurs des *rotations spécifiques* $[\alpha]_D$ des divers hydrates de carbone montrent les unes avec les autres certaines relations, qui ont été aperçues déjà depuis longtemps. Ainsi l'on a fait remarquer constamment que la rotation du *lévulose* pour laquelle on admettait généralement 100° environ (100 à 106°) (V. du reste *Lévulose*), est environ le double de celle du *dextrose* (47°,9 pour $C^6H^{12}O^6 + H^2O$; 52°,7 pour $C^6H^{12}O^6$), et que les nombres trouvés pour l'*amidon* et aussi pour les diverses *dextrines* sont à peu près des multiples de la rotation du dextrose.

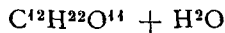
Krecke (51) a essayé de montrer que les *pouvoirs rotatoires moléculaires*, c'est-à-dire les produits du pouvoir rotatoire spécifique de chaque substance par son poids moléculaire M, divisé pour plus de commodité par 100, soit $\frac{[\alpha]_D M}{100}$, sont des multiples de certaines constantes.

Th. Thomsen (52) a essayé, par des calculs spéciaux, dans

lesquels interviennent divers facteurs avec des constantes récurrentes, de définir plus exactement ces relations; mais, comme le fait observer Landolt (53), ce travail fait tant appel à des hypothèses qu'il est préférable de regarder comme prématurées de telles considérations, et de les laisser provisoirement de côté, d'autant plus que, dans ces calculs, on doit vraisemblablement ne pas employer les nombres usuels observés sur les solutions, mais ceux qu'on déduit, comme on l'a dit plus haut, pour la solution à 100 0/0.

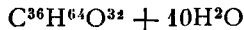
Cependant il nous est permis de citer ici quelques relations assez peu compromettantes qui me sont venues à l'esprit, et qui pourront peut-être plus tard être rappelées et rapprochées en vue d'une cause générale.

Le *dextrose anhydre* $C^6H^{12}O^6$ et le *sucré de lait*



possèdent la même valeur $52^{\circ},7$ pour $[\alpha]_D$.

L'*arabinose* $C^5H^{10}O^5$ (V. l'appendice) et le *raffinose*



montrent tous deux $[\alpha]_D = 104-105^{\circ}$, soit à peu près une rotation double de celle du dextrose et du sucre de lait.

Le *galactose* $C^6H^{12}O^6$ offre sensiblement une rotation égale, mais prise en sens contraire $[\alpha]_D = 80-82^{\circ}$, à celle du *lévulose* $C^6H^{12}O^6$, pour lequel on a (suivant les observations de Herzfeld) $[\alpha]_D = -80-83^{\circ}$.

La rotation du *galactose* est *sensiblement* la moyenne entre celles du dextrose et de l'arabinose, soit $\frac{1}{2}(52^{\circ},7 + 104^{\circ},5) = 78^{\circ},6$.

La rotation du *saccharose* est *sensiblement* la moyenne entre celles du dextrose et du galactose (ou du lévulose prise en sens contraire), soit $\frac{1}{2}(52^{\circ},7 + 81^{\circ}) = 66^{\circ},8$, etc.

Pour le moment, ces relations n'ont de valeur que comme moyens mnémotechniques.

Chaleur de combustion des hydrates de carbone

D'autres propriétés physiques des hydrates de carbone, offrant une grande importance théorique et pratique, ont été étudiées

d'abord d'une manière assez précise par Frankland (54) et, plus récemment, par von Rechenberg (55) et Stohmann (56) et aussi par Berthelot et Vieille (57). Ce sont les *dégagements de chaleur* qui se produisent lorsqu'on brûle des hydrates de carbone, autrement dit leurs *chaleurs de combustion*.

Stohmann, von Rechenberg et autres collaborateurs ont brûlé les hydrates de carbone dans le calorimètre perfectionné de Thomsen au moyen de *chlorate de potassium* et de *bioxyde de manganèse* ; Berthelot et Vieille opéraient dans un vase métallique à paroi épaisse, la « *bombe calorimétrique* » (57 a), au sein de l'*oxygène comprimé* à 7 atmosphères (V. aussi Dani-lewski [58 a]).

Les nombres que ces chimistes ont obtenus se rapportent soit à 1 gramme de substance en « petites » calories (*cal.*), soit à 1 molécule-gramme de substance en « grandes » kilogrammes-calories (*Cal.*).

Les nombres les plus intéressants sont les suivants (pour 1 gramme de substance) en petites calories :

	Stohmann (57)	Berthelot et Vieille (58)	
Dextrose anhydre	3692	3762	(1100)
Galactose	3659	—	
Arabinose	3695	—	
Mélitose anhydre	3880	—	
Acide arabique	4004	—	
Inuline	4070	4187	
Saccharose	3908	3962	
Lactose cristallisé	3663	3772.2	
— anhydre	3877	—	
Amidon	4123	4227.8	
Cellulose	4146	4200	
Mannite	—	4001	
Dulcite	—	4006	

Si l'on multiplie ces nombres par les poids moléculaires respectifs et qu'on divise par 1.000, on obtient les chaleurs de combustion moléculaires en grandes calories, d'après Stohmann :

		La formule étant réduite en C ⁶ .
Dextrose anhydre C ⁶ H ¹² O ⁶ ..	664.56	664.56
Galactose C ⁶ H ¹² O ⁶	658.62	658.62
Arabinose C ⁵ H ¹⁰ O ⁵ (Tollens d'après Stohmann).....	554.25	665.10
Mélitose anhydre C ¹² H ²² O ¹¹ (Stohmann).....	1326.96	663.48
Raffinose anhydre C ³⁶ H ⁶⁴ O ²² ..	3833.44	638.91
Acide arabique C ¹² H ²² O ¹¹ . .	4369.37	684.68
Inuline C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	659.34	659.34
Saccharose C ¹² H ²² O ¹¹	1322.17	661.08
Lactose anhydre C ¹² H ²² O ¹¹ ..	1325.93	662.96
— hydraté C ¹² H ²⁴ O ¹² ..	1318.68	659.34
Amidon C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	667.93	667.93
Cellulose C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	671.65	671.65

Les nombres de Berthelot et Vieille sont les suivants :

		La formule étant réduite en C ⁶
Lactose hydraté C ¹² H ²⁴ O ¹² ...	1359.8	679.9
Saccharose C ¹² H ²² O ¹¹	1355.04	677.5
Dextrose anhydre C ⁶ H ¹² O ⁶ , à peu près.....	677.2	677.2 (1100)
Inuline C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	678.3	678.3
Amidon C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	684.9	684.9
Cellulose C ⁶ O ¹⁰ O ⁵	681.8	681.8
Dextrine C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	667.2	667.2
Mannite C ⁶ H ¹⁴ O ⁶	728.2	728.2
Dulcite C ⁶ H ¹⁴ O ⁶	729.1	729.1

Les quantités de chaleur dégagées dans la combustion de 1 gramme des substances en question jouent un grand rôle dans le calcul des quantités de chaleur développées lors de l'assimilation des substances alimentaires dans le corps de l'homme et des animaux, etc. (V. entre autres [59]).

Des chaleurs de combustion rapportées aux molécules et, mieux encore, de celles qui sont réduites à des formules en C⁶,

il résulte que les divers hydrates de carbone dégagent des quantités de chaleur presque identiques lorsqu'on en brûle des poids équivalents. On trouve, il est vrai, des différences, mais elles sont peu considérables; et, par exemple pour l'amidon et la cellulose, d'après les recherches de Stohmann, d'un côté, et de Berthelot et de Vieille, de l'autre, elles sont de sens opposé, en sorte qu'il y a peu de chose à conclure de là. Berthelot pense, du reste (§7 a), que, lors de l'hydrolyse de la cellulose et du saccharose, il se dégage une faible quantité de chaleur.

Sur les chaleurs de formation des hydrates de carbone déduites de leur chaleur de combustion, on pourra consulter les mémoires cités.

Les hydrates de carbone offrent une plus forte chaleur de combustion que le carbone qu'ils renferment.

Sur les chaleurs de dissolution, etc. (V., entre autres, [59]).

Tableau synoptique des hydrates de carbone

I. — MONOSACCHARIDES OU GLUCOSES, $C^6H^{12}O^6$.

- 1° *Dextrose*;
- 2° *Lévulose. Sucre interverti. Mannitose*;
- 3° *Galactose*;
- 4° *Sorbine ou sorbose*;
- 5° Divers glucoses moins bien connus et dont les propriétés s'accordent en partie avec celles des précédents.

II. — DISACCHARIDES OU SACCHAROSES, $C^{12}H^{22}O^{11}$.

- 1° *Saccharose ou sucre de canne*;
- 2° *Lactose ou sucre de lait*;
- 3° *Maltose*;
- 4° *Tréhalose*;
- 5° *Mélézitose*.

III. — POLYSACCHARIDES.

a. — *Polysaccharides cristallisés.*

1° *Raffinose* $C^{36}H^{62}O^{36} + 10H^2O$;

2° *Lactosine* $C^{36}H^{62}O^{31}$.

(Peut-être aussi quelques corps des groupes II et III b.)

b. — *Polysaccharides cristallisant plus difficilement ou pas du tout, $nC^6H^{10}O^5 \pm mH^2O$, ou saccharo-colloïdes.*

1° *Amidon*, ses dérivés et corps voisins, lesquels, dans l'état actuel de la science, appartiennent au groupe du *dextrose* ;

2° *Inuline*, et corps voisins qui, dans l'état actuel de la science, appartiennent à la série du *lévulose* ;

3° *Saccharo-colloïdes*, d'où l'on a tiré du *galactose*, de l'*arabinose* ou des glucoses encore indéterminés. *Gommes et mucilages.*

4° *Cellulose* ;

5° Appendice. *Matières pectiques.*

IV. — SUBSTANCES VOISINES DES GLUCOSES ET QUI ÉTAIENT ANTÉRIEUREMENT COMPTÉES AU NOMBRE DES GLUCOSES, MAIS QUI, TANTÔT NE POSÈDENT PAS EXACTEMENT LA COMPOSITION DE CEUX-CI, TANTÔT, POUR D'AUTRES RAISONS, NE DOIVENT PAS ÊTRE RANGÉES PARMIS LES HYDRATES DE CARBONE.

a. — *Substances qui renferment l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes rapports que dans l'eau, à raison de 2 atomes du premier pour 1 du second.*

1° *Arabinose* $C^5H^{10}O^5$ } très voisins des hydrates de carbone ;

2° *Cérasinose* }

3° *Méthylénitane*, formose, $C^6H^{10}O^5$;

4° *Phénose* $C^6H^{12}O^6$;

5° *Inosite* $C^6H^{12}O^5$ } plus éloignés des hydrates de carbone ;

6° *Dambose* $C^6H^{12}O^6$ (inosite?) }

7° *Scyllite* $C^6H^{12}O^6$;

8° *Quercine* $C^6H^{12}O^6$;

9° *Bergénine* $C^6H^8O^4$.

b. — Substances qui possèdent plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour faire un hydrate de carbone.

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1° Isodulcite $C^6H^{12}O^5$, | voisiné des hydrates de carbone ; |
| 2° Quercite $C^6H^{12}O^5$ | } voisines de l'inosite ; |
| 3° Pinite $C^6H^{12}O^5$ | |
| 4° Sennite $C^6H^{12}O^5$ | |
| 5° Quinovite $C^6H^{12}O^4$. | |

c. — Mannite et isomères.

- 1° Mannite $C^6H^{14}O^6$;
- 2° Dulcite $C^6H^{14}O^6$;
- 3° Perséite $C^6H^{14}O^6$;
- 4° Sorbite $C^6H^{14}O^6 + 0,5 H^2O$;
- 5° Appendice: Arabile $C^5H^{12}O^5$.

I. — Monosaccharides ou glucoses, $C^6H^{12}O^6$

Les glucoses possèdent toutes les propriétés données plus haut pour les hydrates de carbone ; tout au plus, pour quelques-uns, la faculté de fermenter par la levure est douteuse. Ils se distinguent, en général, de la plupart des termes du groupe II, surtout par la propriété qu'ils possèdent de réduire les solutions alcalines des sels métalliques, propriété qui, dans certains disaccharides comme le saccharose, n'apparaît qu'après que le sucre a été chauffé avec un acide (cependant, dans le sucre de lait, cette propriété se manifeste directement).

I. — Dextrose $C^6H^{12}O^6$

Syn. : Sucre de raisin, glucose ou glycose (proprement dit), sucre d'amidon, sucre en grumeaux, sucre de miel (1).

(1) Suivant l'habitude qui tend à prévaloir aujourd'hui parmi les chimistes français, nous avons fait les noms de sucres en *ose* du genre masculin. Du reste ces noms (excepté *cellulose* toujours féminin) sont, en réalité, des deux genres : le genre féminin est, abstraction faite de l'usage, le plus correct. (Littré.) D'autre part, dans cette première partie, nous avons écrit généralement *glucose*, *gluconique*, etc., plutôt que *glycose*, *glyconique*, etc., pour suivre l'or-

a. — PROVENANCES ET PRÉPARATION

Comme on l'a dit plus haut, les *sucres réducteurs*, ou *glucoses*, c'est-à-dire ceux qui précipitent de l'oxyde cuivreux de la *liqueur de Fehling*, sont extraordinairement répandus dans le règne végétal; dans un grand nombre de cas, on a affaire au *dextrose*.

Ce corps, le plus important des glucoses, ne se présente seul que très rarement ou jamais; il est toujours accompagné d'autres hydrates de carbone et spécialement d'autres *glucoses*, dont il n'est souvent pas facile de le séparer (V. plus bas).

On trouve ainsi, le plus souvent, du *lévulose* à côté du dextrose, ces deux sucres se rencontrent fréquemment dans le même rapport à *peu près* que celui dans lequel ces deux glucoses s'associent pour former le *sucré interverti*, qu'on obtient en chauffant le sucre de canne avec un acide étendu (V. plus bas).

De tels *sucres réducteurs* ou *glucoses* ont été signalés dans les *fruits doux* (pommes, baies, etc.) (1) (V. plus bas), en petites quantités dans d'autres *fruits* et *graines*, dans les *racines* et les *tubercules* avec de l'amidon et du saccharose, par exemple dans les *pommes de terre*, dans les feuilles de bien des espèces (61), comme celles de la *pomme de terre*, de la *vigne* (63), de la *betterave* (62), du *pêcher*, de la *vigne vierge* (*Ampelopsis hederacea*). Dans 500 grammes de feuilles de vigne fraîches, Neubauer a trouvé 3^{es},5 à 6 grammes de glucose. V. aussi Petit (405). On trouve encore des glucoses dans les *fleurs* des espèces les plus diverses, où le sucre s'accumule en grandes quantités dans les *nectaires*, et se fait sentir par son goût *sucré*. Des fleurs, le sucre passe dans le miel (1151) (pour faire 1 kilogramme de miel, il faut cinq à six millions de fleurs de trèfles). Le glucose se trouve encore dans les *tiges* et les *organes caulinaires* de diverses plantes, en compagnie d'amidon ou de sucre de canne, ainsi dans les *tiges de maïs* et de *froment* (108); au printemps, dans la sève des *bou-leaux*, etc., dans les dépôts qui se forment sur les feuilles et qu'on

thographe la plus employée en France. Mais il serait certainement plus correct d'écrire toujours *glycose*, etc., de γλυκύς, *doux*. (Litré.)

Dans la *seconde partie*, au contraire, nous nous sommes conformés aux indications de l'auteur, en écrivant *glycose* ou *glucose*, suivant qu'il s'agit des monosaccharides en général, ou du dextrose en particulier. (Trad.)

désigne sous le nom de *miellée*, etc., lesquels, occasionnés par des insectes, exsudent des feuilles, ou bien encore sont secrétés par les insectes.

On ne reconnaît sûrement dans ces mélanges de glucoses la présence du *dextrose* que lorsque ce corps s'est séparé en nature, ou bien lorsqu'on a pu le caractériser par ses propriétés, spécialement le pouvoir rotatoire, le pouvoir réducteur, la fermentescibilité, la combinaison fournie par la phénylhydrazine, la faculté de donner avec l'acide azotique de l'acide saccharique.

Au sein du jus concentré des fruits doux, le *dextrose* cristallise lentement, et il s'isole par voie de dessiccation et de dépôt à la surface externe de pareils fruits, une poudre blanc jaunâtre qui est formée soit principalement de *dextrose*, soit plus vraisemblablement d'une combinaison moléculaire peu stable de *dextrose* et de *lévulose* (Tollens) (sucre formé sur les raisins secs, les figes, les dattes, les pruneaux, etc.).

On a constaté sûrement la présence du *dextrose* dans les fruits qu'on vient d'énumérer, dans les baies du *Symphoricar-pus racemosus* (66). Du miel (V. par exemple [67]), c'est-à-dire du suc mielleux des fleurs récolté par les abeilles, il se dépose lorsque celui-ci se concrète, tandis qu'il reste en solution du *lévulose* vraisemblablement. On ne peut décider, en tout cas, si le *dextrose* et le *lévulose* préexistent comme tels dans les nectaires des fleurs, ou si ces glucoses proviennent de l'interversion due soit à un ferment spécial, soit à l'acide formique secrétés par l'abeille (1153), du *saccharose* qui préexiste alors dans les nectaires.

On a bien souvent dosé *quantitativement* le sucre contenu dans les végétaux, mais presque toujours on s'est borné à mesurer au moyen de la *liqueur de Fehling*, la masse totale des glucoses.

Voici quelques chiffres :

Pêches.....	1- 2 0/0
Abricots.....	2- 3
Prunes.....	2- 4
Framboises, fraises, groseilles à maquereau.	4- 7
Pommes, poires.....	7- 8
Baies de myrtille.....	8

Cerises douces.....	10-11 0/0
Raisins, suivant les sortes, les crus et les années.....	10-30
Bananes mûres.....	10

En outre de cette teneur en sucre réducteur, on observe encore fréquemment une quantité non insignifiante de saccharose ; cependant ceci ne se présente pas pour certains fruits, par exemple le raisin.

Sur la maturation des fruits et la migration et transformation de leurs hydrates de carbone, ainsi que sur le bletissement des fruits cueillis (V. F. Mach [61] et aussi Beyer [4106]).

Nous ne ferons que signaler ici une substance provenant des fruits doux (groseilles à maquereau) que Buignet (106) avait placée à côté du tannin et dont la combinaison iodée renferme 16 0/0 d'iode (V. l'iodure d'amidon qui, d'après Mylius, renferme environ 19 0/0 d'iode) ainsi que les substances capables de se combiner à l'iode, trouvées dans les mêmes fruits et nommées par Brunner et Chuard (107) *acide glycosuccinique* et qui ont servi à faire diverses hypothèses.

Dans la sève des *tiges de sorgho* (108) on trouve, en outre, de 10 à 13 0/0 de *saccharose*, 1 à 2 0/0 ou plus de *glucose*, et dans celles de la *canne à sucre* on a trouvé 1 0/0 environ de *glucose* ; le jus de la betterave renferme aussi parfois de petites quantités de *glucose*.

Un sucre réducteur, en partie dextrogyre, a été signalé dans le *sang*, en très petite quantité à l'état normal, de telle sorte que, si l'on admet que ce corps est du dextrose, d'après l'essai polarimétrique ou celui par les réducteurs, on aurait de 0,8 à 0,9 0/0 de *glucose*, mais il n'est *nullement prouvé* que ce corps soit du *dextrose*, ce dernier sucre pouvant être remplacé parfois en tout ou en partie par du *maltose* ou du *sucre de lait*, ou même par de l'*acide glycuronique* (68). Les malades atteints de glycosurie (diabète) secrètent de l'urine qui tient parfois 10 0/0 ou plus de dextrose.

Par l'ébullition des *cartilages* (chondrine) avec des acides étendus, on obtient une substance réductrice, fermentescible suivant Fischer et Bödecker (69), mais qui est *lévogyre* suivant de Bary (70), et serait encore azotée, suivant von Mering (71).

[V. aussi Krukenberg et autres mémoires (72)]. La formation d'un *glucose* par les acides aux dépens des cartilages est prouvée par la formation simultanée d'*acide lévulique* (73).

Suivant Fischer et Bödecker, la gélatine de cartilages, lorsqu'elle est absorbée par l'homme, augmente la teneur en glucose de l'urine.

Seegen et Kratschmer (74), ayant fait digérer avec de l'eau des foies de veau, frais ou conservés pendant quelques jours au contact de la glace, croient avoir obtenu du *dextrose*.

Les glucoses, notamment le *dextrose*, se montrent encore à l'état de combinaisons étheriformes avec des substances très diverses n'appartenant pas aux hydrates de carbone; on peut les isoler de ces combinaisons soit par l'action des acides étendus, soit par celle des ferments. Ces combinaisons sont les *glucosides* (V. ce mot, *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 423) (1); chauffés avec des acides ou sous l'action des ferments, les *glucosides* fournissent, en outre des substances spéciales, des liqueurs réduisant le réactif de Fehling. Anciennement, on admettait toujours dans ces solutions réductrices la présence du *dextrose*; cette opinion n'est pas suffisamment prouvée, et l'on ne peut formuler un jugement sur la nature du glucose résultant, avant d'avoir réussi à l'isoler par une purification convenable (V., par exemple, [75]), et à le caractériser par sa *forme cristalline*, son *point de fusion*, sa *fermentescibilité* et particulièrement son *pouvoir rotatoire spécifique*.

Dans quelques cas, on y a réussi; c'est ainsi qu'on a sûrement du *dextrose* en partant de :

Amygdaline (76);

Salicine (77);

Populine (78);

Acide rubérythrique (1095).

Dans beaucoup d'autres cas, on a obtenu un glucose cristallisé dextrogyre, mais dont la rotation ou les autres propriétés caractéristiques n'ont pas été déterminées quantitativement ou bien encore s'écartent de celles du *dextrose*. On pourrait avoir, dans ces cas, soit du *dextrose*, soit du *galactose*, soit des *produits un peu différents*.

(1). A paru sous forme de fascicule séparé. JACOBSEN, *die Glycoside*. Breslau, Trewendt, 1887.

On a obtenu de tels sucres *crystallisés*, fermentescibles et réducteurs en partant des glucosides suivants :

Esculine (79) ;

Arbutine (80) et *méthylarbutine* ;

Coniférine (81) ;

Crocine du safran (84) et des gousses de *Gardenia* (85) ; ce *glucose* est réducteur, mais moins que le *dextrose* (V. *Crocose*) ;

Daticine (86) ;

Fraxine (87) ;

Lokao (88) ; le *glucose* est optiquement inactif et réduit plus faiblement que le *dextrose* (V. *Lokaose*) ;

Ononine et *onospine* (89), *glucose* sucré, cristallisable, fermentescible ;

Phloridzine (90) : $[\alpha]_D = 40^\circ$. Hesse nomme ce *glucose* *phlorose* (V. ce mot) ;

Philyrine (91), *glucose* en partie cristallisable ;

Quercitrine, fournit de l'*isodulcite* ;

Santonine (92), non confirmé par les recherches de Cannizzaro, ainsi que par celles de Wehmer et Tollens (83) ;

Saponine (93). (V., par contre, [94]) ;

Scammonium et *acide scammonique* (95) ;

Solanine (96), fournit vraisemblablement du *dextrose* ;

Thuyine (97).

On a parfois obtenu du *glucose* en partant de l'*acide gallotanannique* ; ainsi Strecker (98) en a retiré jusqu'à 22 0/0, Rochleder et Kawalier (99) ont eu des quantités variables, jusqu'à 9 0/0 de sucre cristallisé, et Buignet (100) conclut, d'après le pouvoir rotatoire, que ce sucre est du *dextrose*. Suivant d'autres auteurs, notamment Schiff (101), le tannin ou acide tannique préparé par les méthodes actuelles, ne fournit pas de *glucose*, et Wehmer et Tollens (102) n'ont pu, par l'*acide chlorhydrique*, tirer du tannin de l'*acide lévulique*.

En partant de l'*acide quercitannique*, Böttinger (103) a obtenu un *glucose* cristallisé, dextrogyre (on n'a pas déterminé le pouvoir rotatoire [104]) ; cependant, d'après une nouvelle étude de Böttinger (104), ce sucre serait de la *quercite*. Suivant Etti (105), on rencontre souvent dans l'*acide quercitannique* de la *lévuline* qui, chauffée avec les acides, fournit du *lévulose*.

Pour les nombreux autres glucosides et les sucres sirupeux

qu'on en retire (V. *Dict. de Ladenburg*, t. IV, p. 425.)

On a retiré du *dextrose* cristallisé en partant d'autres hydrates de carbone (V. les corps en question), et on l'a caractérisé d'une façon certaine; c'est le cas pour :

Saccharose (on obtient aussi *lévulose* ;)

Lactose (on obtient aussi *galactose* ;)

Maltose ;

Tréhalose ;

Mélezitose.

Le glucose du tréhalose et du mélezitose n'a pas, il est vrai, été obtenu à l'état cristallin, mais le pouvoir rotatoire observé s'accorde bien avec celui du dextrose (V., du reste, 604 a); il serait à désirer que ces recherches fussent poursuivies.

Amidon, *dextrine*, etc. ;

Glycogène ;

Lichénine ;

α-Amylane ;

Cellulose et *substance ligneuse*.

On a, du reste, retiré de beaucoup d'autres hydrates de carbone, des *glucoses réducteurs*, *fermentescibles*, *dextrogyres*, sans qu'on ait démontré formellement qu'il s'est formé du *dextrose* dans la réaction; il est cependant très probable qu'il s'est formé du *dextrose*, éventuellement accompagné d'autres glucoses.

Nous citerons ici :

Raffinose } fournissent du galactose, du lévulose et, vrai-
Mélitose } semblablement, du dextrose ;

Mucilages végétaux et *substances pectiques*.

L'*agar-agar*, la *mousse de Carragheen*, donnent du *galactose*; l'*acide métapectique* donne de l'*arabinose*; les *gommes arabique*, de *cerisier* et *adragante* donnent de l'*arabinose* et du *galactose*; V., plus loin, *Gomme animale*, *Substance cartilagineuse*, etc. (69-72).

Pour la *préparation* du dextrose, on se sert particulièrement du *sucre de canne* et de l'*amidon*.

A. — Au moyen du *sucre de canne*, on prépare aisément de petites quantités de *dextrose* pur : on transforme le sucre par un acide étendu en *sucre interverti*, c'est-à-dire en un mélange de *dextrose* et de *lévulose*, on élimine l'acide de la solution, on

concentre celui-ci jusqu'à consistance sirupeuse, et on laisse cristalliser le *dextrose* qu'on purifie ensuite par des cristallisations répétées. Suivant Scheibler (124) la cristallisation du *dextrose* dans le sucre interverti se fait très lentement à l'obscurité, plus vite sous l'influence de la lumière. Ou bien encore on suit les prescriptions de Schwarz (109) et Neubauer (110), ou, ce qui vaut le mieux, celles de Soxhlet (111). V. aussi Worm-Müller (112).

On chauffe au bain-marie dans un grand vase de verre 12 litres d'alcool à 90° avec 480 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant à une température de 40-45°; puis, on ajoute 4 kilogrammes de sucre en poudre en ayant soin d'agiter. Au bout de deux heures, le sucre est dissous et interverti; on laisse refroidir, et on ajoute alors un peu de *dextrose anhydre* qui facilite la cristallisation. Au bout de quelques jours, on décante la solution plus ou moins colorée, on essore à la trompe la poudre de dextrose, on lave à l'alcool faible jusqu'à disparition de l'acide chlorhydrique; puis, on fait recristalliser dans l'alcool méthylique (Soxhlet), ou dans l'alcool éthylique. Le mieux est, suivant mes observations personnelles, de redissoudre au bain-marie le dextrose dans la moitié environ de son poids d'eau, d'ajouter cette solution du double de son volume d'alcool à 90-95°, au besoin de faire digérer ce mélange quelque temps encore avec du noir animal, puis de filtrer la solution chaude, en se servant, s'il est nécessaire, d'un entonnoir à filtrations chaudes. Bientôt, et surtout si l'on a eu soin d'introduire une trace de cristaux de dextrose, le dextrose anhydre se dépose en poudre finement cristalline qu'on purifie par essorage à la trompe, lavages à l'alcool, puis à l'éther, enfin, qu'on sèche à l'air sur des assiettes. 2 kilogrammes de sucre de canne, traités de cette manière, m'ont fourni, en général, 400 grammes environ de dextrose anhydre pur.

B. — La préparation, en partant de l'*amidon*, se prête à l'obtention de grandes masses et est la seule employée dans l'industrie.

Depuis que Kirchhoff (114) et Payen ont montré que l'*amidon*, traité par les acides, engendre du dextrose, cette réaction a été utilisée depuis déjà soixante ans pour produire, sur une échelle

sans cesse grossissante, ce qu'on appelle sucre de raisin, sucre d'amidon, sucre en grumeaux, sucre de brasserie, c'est-à-dire une substance impure, renfermant encore des produits intermédiaires entre l'amidon et le dextrose; ce n'est que depuis très peu de temps, sur les conseils de Soxhlet particulièrement, qu'une fabrique de Chicago, ayant pour chimiste M. A. Behr (134), a pour la première fois livré au commerce du dextrose anhydre cristallisé, réellement pur. (V. deuxième partie.)

Pour ces préparations en grand, on utilise l'amidon fraîchement tiré de la pomme de terre ou du maïs avant dessiccation; on le met en contact avec de l'eau froide ou tiède, et on le porte graduellement et en agitant dans de l'acide étendu bouillant, en évitant l'emploi de mélanges trop épais; puis, on chauffe alors la masse devenue bien fluide et renfermant l'amidon dissous, pendant un temps assez long à des températures qui peuvent aller jusqu'à 120°; cette saccharification peut se faire soit dans des vases ouverts, soit, ce qui vaut mieux, dans des autoclaves. Elle doit être poussée le plus loin possible, jusqu'à ce que l'iode ne produise plus *aucune coloration* et aussi que l'alcool n'occasionne *plus de précipitation de dextrine*. Soxhlet fait remarquer à ce sujet que, pour avoir une saccharification aussi complète que possible, on doit prendre pour 1 partie d'amidon au moins 4,5 parties d'acide sulfurique à 0,5 0/0, et opérer dans un autoclave (113). La solution de dextrose ainsi obtenue est alors débarrassée de l'acide employé (si c'est de l'acide sulfurique, au moyen du carbonate de calcium ou, au besoin, de baryum), décolorée par le noir, concentrée dans le vide, enfin abandonnée à cristalliser dans un endroit chaud après addition d'un peu de dextrose. La masse cristalline, molle, ainsi obtenue est débarrassée du sirop par l'action de la turbine, redissoute dans peu d'eau, remise à cristalliser au-dessus de 30°; enfin, après égouttage ou essorage à la trompe, elle fournit le dextrose anhydre sous forme de masse sèche et blanche, semblable à un pain de sucre.

Lorsque l'amidon a été chauffé avec l'acide pendant trop peu de temps ou bien dans des proportions peu convenables, la saccharification reste incomplète; la solution de dextrose alors se solidifie encore, mais la masse reste plus molle, se dessèche graduellement et se laisse diviser en grumeaux. Elle renferme alors

beaucoup de dextrose ou produits analogues, ce qui est recherché volontiers pour certains usages, comme la gallsation du vin, etc. Beaucoup d'observations ont été faites sur les quantités d'acides les plus favorables à la transformation de l'amidon ; en outre de celles de Soxhlet (V. plus haut), citons celles de Payen, de Sachsse (114 b), d'Allihn, de Salomon (115) ; suivant Allihn (116), il convient de chauffer l'amidon avec de l'acide sulfurique à 10/0 pendant trois heures à 114°, ou pendant quatre heures à 108°. Les *acides organiques* peuvent aussi opérer la transformation de l'amidon ; mais je n'ai pas connaissance (V., du reste, [1154]) qu'on les ait employés en grand ; de même pour l'*acide chlorhydrique*. L'*acide azotique* est également recommandé (117).

C'est un travail pénible que de préparer du dextrose pur en partant du glucose impur du commerce. Suivant Mohr (118), on dissout le produit brut dans la moitié de son poids d'eau, et on laisse cristalliser, ce qui peut durer des mois. Suivant Hesse (119), on dissout dans l'alcool du sucre d'amidon assez pur, on concentre, on laisse cristalliser, on lave à l'alcool et on fait recristalliser dans l'alcool. J'ai observé que, pour atteindre le but, le mieux est de redissoudre le produit brut à chaud dans très peu d'eau, après refroidissement, le tout se prend en masse cristalline qu'on presse fortement, ce qui élimine les impuretés ; on renouvelle plusieurs fois cette opération ; enfin, on fait cristalliser dans l'eau et dans l'alcool (120). Voyez aussi les brevets de Soxhlet (121) et de Behr (122).

Le *dextrose* pur peut encore être retiré du miel pris en masse, à la condition qu'il soit exempt de saccharose ; il suffit de le presser ou de l'égoutter sur des plaques poreuses, ce qui le débarrasse du sirop, puis de le faire recristalliser, etc. V., par exemple, (123).

On peut encore extraire du *dextrose* pur en partant du sucre qui cristallise dans les *urines diabétiques*, et soumettant celui-ci à des recristallisations ; il faut seulement se tenir en garde contre la présence éventuelle de la combinaison *dextrose-chlorure de sodium* (et peut-être aussi de *maltose*), en recherchant ces produits par l'analyse.

On n'arrive pas au but en traitant de l'amidon par du *malt*, méthode autrefois recommandée pour obtenir le *dextrose*, car il ne se fait *pas* ainsi de *dextrose*, mais du *maltose*, circonstance

qu'on ignorait avant les recherches de Dubrunfaut, O'Sullivan et autres (V. *Maltose* et *Amidon*). Du reste, les sirops ou les masses solides ainsi préparées peuvent servir à divers usages industriels.

De ses solutions dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool ordinaire, ou bien encore de ses solutions aqueuses concentrées, vers 30-35°, le *dextrose* cristallise *anhydre*, tandis que les solutions aqueuses *froides* laissent cristalliser un *hydrate*, $C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

b. — PROPRIÉTÉS DU DEXTROSE

Si l'on humecte à froid du dextrose anhydre avec une petite quantité d'eau, celui-ci s'agglomère et s'échauffe en faisant prise (Tollens) ; si l'on fait évaporer rapidement une solution récente préparée à froid, il cristallise du glucose anhydre, tandis que, si l'on a préalablement fait bouillir la liqueur, il cristallise peu à peu de l'hydrate. Les *autres hydrates* comme $2C^6H^{12}O^6 + H^2O$, décrit par Anthon (126) et Mategczek (127) ne paraissent être, d'après de nouvelles recherches, que des *mélanges de dextrose anhydre et monohydraté*. (V. Soxhlet) (128).

Au-dessous de 15°, l'*hydrate* est stable à l'air, même dans le dessiccateur à acide sulfurique ; si l'on élève très lentement la température, le corps perd son eau sans fondre ni changer d'aspect. Mais, si l'on élève trop vite la température, ou si l'on porte l'hydrate dans une étuve chauffée à 100°, celui-ci fond, puis se déshydrate très lentement en jaunissant.

Le *dextrose anhydre* $C^6H^{12}O^6$, rapidement formé, constitue une poudre cristalline, qui s'agrége légèrement par la dessiccation, ou bien encore de fines aiguilles ; lorsqu'il s'est formé lentement, il se présente en croûtes dures et sonores (129), et même aussi en cristaux bien formés (128).

Le *point de fusion* est 146° suivant Dubrunfaut et Schmidt, 144° d'après Hesse (130).

Le poids spécifique est 1,5384 suivant Bödecker, plus faible suivant d'autres (131).

L'*hydrate* $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ forme le plus souvent des masses glanduleuses ou en forme de choux-fleurs, composées de la-

melles hexagonales biréfringentes, ou encore de cristaux en rosettes (132).

Suivant divers observateurs, il fond vers 80-86° environ. Ces chiffres dépendent naturellement de la façon dont on a chauffé, car plus on a chauffé lentement, plus l'hydrate perd son eau avant de fondre, et plus le point de fusion s'élève. Même en tube scellé, on n'observe, du reste, une *fusion complète* qu'au-dessus de 100° (133).

Le goût du dextrose est *moins sucré* que celui du saccharose, on dit, en général, qu'il est deux fois moins sucré; suivant Behr (134), le rapport 3/5 serait plus exact. Suivant Herzfeld et T. Schmidt (134 a), 1,53 partie de dextrose sucre autant que 1 partie de saccharose.

Le dextrose est très soluble dans l'eau, surtout à chaud; entre autres chiffres, on trouve ceux d'Anthon, qui dit que 100 parties d'eau à 15° dissolvent 81,68 parties de dextrose anhydre et 97,85 parties d'hydrate; ces nombres ont besoin d'être confirmés, d'autant plus qu'ils ne s'accordent pas entre eux. Les solutions ont une grande tendance à la sursaturation, ce qui fait que les solutions de dextrose tant soit peu impur, cristallisent très lentement; elles sont sirupeuses, mais non filantes.

L'alcool absolu dissout à peine le dextrose, l'alcool étendu le dissout, au contraire, aisément, surtout à chaud.

Anthon (126) donne les nombres suivants :

100 parties d'alcool de densité :				
dissolvent en dex- à 17°,5.....	0,837	0,880	0,910	0,950
trose anhydre.. à l'ébullition.	1,95	8,10	16,01	32,5
	27,7	136,6	»	»

L'alcool méthylique de densité 0,810-0,820 a été employé par Soxhlet, comme on l'a dit plus haut, avec avantage pour faire cristalliser le dextrose.

Comme presque tous les hydrates de carbone, le dextrose est insoluble dans l'éther, les hydrocarbures, etc.; l'éther le précipite de sa solution alcoolique. Il est un peu soluble dans l'aniline (135), l'acide acétique, l'éther acétique.

Les densités des solutions aqueuses ont été déterminées par Pohl, Anthon, Graham, Hofmann et Redwood. Elles ont été rangées récemment par Salomon (136) d'après des recherches

faites par lui et par Tollens dans un tableau dont voici un extrait : il fournit le nombre de grammes de dextrose anhydre contenu à 17°,5 dans 100 centimètres cubes d'une solution aqueuse, dont le poids spécifique est donné, pris par rapport à l'eau distillée à cette même température.

Grammes dextrose.	Poids spécifique.	Grammes dextrose.	Poids spécifique.
1	1,00375	35	1,1310
5	1,0192	40	1,1494
10	1,0381	45	1,1680
15	1,0571	50	1,1863
20	1,0762	55	1,2040
25	1,0946	60	1,2218
30	1,1130		

c. — ACTION SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE

Ainsi que Biot (137) l'a découvert, le dextrose possède la faculté de faire *tourner le plan de polarisation de la lumière*, et cette rotation se fait vers la *droite*. La valeur de cette rotation a été déterminée bien des fois, et on a donné çà et là une série de différents chiffres, qui est d'autant plus étendue que ceux-ci se rapportent tantôt à la lumière jaune ordinaire $[\alpha]_J$, tantôt à la flamme du sel marin ou du sodium $[\alpha]_D$ (138). Ces divergences tiennent en partie à la difficulté où l'on se trouve de préparer du dextrose réellement pur. Hesse (130) a publié des nombres presque exacts. Tollens (139) a déterminé d'une manière suivie la rotation spécifique des solutions de dextrose de diverses concentrations, et il a trouvé que la rotation spécifique augmente sensiblement en même temps qu'augmente la concentration des solutions.

Tollens donne (p. 2238), comme résultats de ses recherches les plus précises, les formules suivantes :

Pour le dextrose anhydre $C^6H^{12}O^6$:

$$[\alpha]_D = 52^{\circ},50 + 0^{\circ},018796p + 0^{\circ},00031683p^2 ;$$

et pour le dextrose hydraté $C^6H^{12}O^6 + H^2O$:

$$[\alpha]_D = 47^{\circ},73 + 0^{\circ},015534p + 0^{\circ},0003883p^2,$$

dans lesquelles p désigne la teneur 0/0 des solutions en *glucose anhydre* ou *hydraté*. Si l'on représente graphiquement ces formules, on obtient des courbes paraboliques, qui s'élèvent peu d'abord, ensuite plus fort.

D'après cela, le pouvoir rotatoire spécifique des solutions les plus étendues est le plus faible; et il croît peu à peu avec la concentration; ainsi il est pour des solutions à 10 0/0 de 52°,74 et 47°,92, et atteint, pour des solutions à 100 0/0, 59°,51 et 53°,17.

Le *dextrose* offre à un haut degré le phénomène de la *birotation*, car immédiatement après qu'il est entré en dissolution, sa rotation spécifique est $[\alpha]_D = 100^\circ$ environ; mais celle-ci décroît très vite au cours de l'observation, et reste constante après vingt-quatre heures. Cette quantité constante s'établit en un quart d'heure, si l'on chauffe à 100°.

Si le *dextrose* n'est pas cristallisé, c'est-à-dire s'il a été d'abord fondu, puis s'est pris en masse amorphe (140), il présente immédiatement la valeur constante minima pour $[\alpha]_D$.

On a essayé, mais en vain, de rattacher la diversité de ces phénomènes avec la teneur en eau du *dextrose* employé; on peut dire seulement, jusqu'à présent, que le *dextrose* existe sous la forme de deux modifications, l'une moins *dextrogyre*, l'autre plus *dextrogyre*, et que la seconde se transforme spontanément dans la première.

Dissous dans l'alcool fort, le *dextrose* possède un pouvoir rotatoire double de celui qu'il présente dans ses solutions aqueuses, et cette rotation ne rétrograde pas (141).

La température ne paraît pas influencer sur la rotation du *dextrose*. Une longue ébullition de la solution la diminue (sans doute parce que le *dextrose* subit un commencement de décomposition) (142).

Les substances étrangères, surtout celles qui sont *alcalines*, comme la *chaux*, diminuent notablement la rotation, et décomposent bientôt la substance.

d. — ACTION DE LA CHALEUR

Le *dextrose* anhydre peut être chauffé avec précaution au-dessous de 100° sans se décomposer, mais il se colore toujours

un peu. Il fond à 144-146°, et se solidifie en une masse amorphe, qui, mise au contact de l'eau, régénère peu à peu des cristaux de dextrose. Vers 170° il se dégage environ une molécule d'eau, et il reste de la *glucosane* amorphe $C^6H^{10}O^5$, qui, traitée par l'eau, se transforme de nouveau en dextrose. Degener a trouvé que, si le dextrose a été porté à une température déterminée, son pouvoir rotatoire s'accroît notablement, son pouvoir réducteur diminue et que la substance traitée par les acides régénère du dextrose.

Au-dessus de 200°, le glucose se décompose en noircissant, et dégageant des gaz et des vapeurs; il reste une masse brune noirâtre qui, si elle n'a pas été trop chauffée, est soluble dans l'eau pour la plus grande partie et, si elle a été chauffée assez fort, est plus soluble dans l'eau que dans l'alcool; cette masse, qui possède un goût amer, sert sous les noms de *caramel*, *sucré brûlé*, *couleur de sucre*, à colorer les comestibles, les liqueurs, en des teintes variant du jaune au brun. Suivant Gélis (144), ces substances sont au moins très semblables à celles que fournit pareillement le *saccharose* lorsqu'on le chauffe. (V. *Saccharose*.)

Par la distillation sèche du dextrose comme des autres sucres, il se dégage vraisemblablement toujours les mêmes produits.

En outre des gaz, comme l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, le gaz des marais et de l'eau, il s'engendre des aldéhydes comme l'aldéhyde éthylique, le furfurol (147), des acétones, comme l'acétone ordinaire, la métacétone (?), des acides tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique (?).

Chauffé en tube scellé le dextrose engendre un liquide qui absorbe l'oxygène et l'azote (148).

En chauffant le glucose avec de l'eau à haute température, Munk (149) a obtenu, suivant la méthode de Hoppe-Seyler, un corps réducteur, non fermentescible et de la *pyrocatéchine*.

e. — ACTION DES ACIDES

Le dextrose se dissout dans l'acide sulfurique concentré froid, sans noircir (le lévulose et le saccharose noircissent); il se fait alors de l'acide dextrose-sulfurique (152).

L'alcool précipite de cette solution, suivant Musculus et

Arthur Meyer (153), une combinaison du *diglucose* (V. ce mot) avec l'alcool. Suivant Hönig et Schubert (154), les produits de condensation ainsi engendrés possèdent un pouvoir rotatoire qui est d'autant plus élevé qu'ils ont pris naissance à une température plus élevée (jusqu'à 35°); la « dextrine finale », obtenue à 35°, donne $[\alpha]_D = 138^{\circ},7$. Peut-être ces mêmes corps résultent-ils aussi de l'amidon ou de la cellulose. (V. ce mot.)

L'*acide sulfurique étendu* (155), bouilli longtemps avec du dextrose, le décompose en formant des matières humiques, de l'*acide lévulique* et de l'acide formique.

Le *gaz acide chlorhydrique* fournit, suivant A. Gautier (156), du *diglucose* ou *dextrine*. L'acide chlorhydrique étendu, par une réaction tempérée, agit de même, suivant Grimaux et Lefèvre (1304).

L'*acide chlorhydrique étendu*, par une longue ébullition, produit, plus vite que ne le fait l'acide sulfurique, des quantités notables d'*acide lévulique* (155, 72, 73).

f. — ACTION DES ALCALIS

Les *alcalis* décomposent le dextrose, rapidement à chaud, plus lentement à froid; la liqueur se colore en *jaune*, ou en *brun*; il se dégage en même temps beaucoup de chaleur, de telle sorte que, si l'on a employé la potasse solide, il peut y avoir ébullition et projection (157).

Il se fait alors des produits, les uns volatils, les autres non volatils; chauffé très doucement avec les alcalis, le dextrose acquiert la propriété de réduire bientôt, *même à froid*, la liqueur de Fehling.

Si l'on distille, on peut isoler un liquide combustible, bouillant à 80°, renfermant, suivant Emmerling et Loges (157), vraisemblablement de l'*acétol* C³H⁴O², c'est-à-dire l'*aldéhyde* de l'*acide pyruvique* (157 a). On y trouve encore beaucoup d'autres substances; c'est ainsi que Rochleder et Kawalier (158) y ont rencontré de l'*acétone*.

Les *résidus de distillation* renferment *divers acides*: on peut considérer comme produit principal l'*acide lactique*, car Hoppe-Seyler (159) a obtenu de cet acide 10 à 200,0 de dextrose; et Kiliani

(160), 30 à 40 0/0 de lactate de zinc. Nencki et Sieber (161) ont obtenu 41 0/0 du dextrose sous forme d'acide lactique, par digestion avec de la potasse à 35-40°, et aussi des *acides formique et acétique*.

Il se fait en même temps des substances amorphes, colorées en brun, qu'on a décrites sous les noms d'*acide glucique, saccharumique, japonique* (déjà tiré du cachou), *mélassique* (165, 166) et qui réclament une étude plus approfondie.

L'*acide glucique* (163) possède, suivant Peligot et Mulder, la composition d'un hydrate de carbone; il est amorphe et forme des sels rouge brun amorphes. Il se colore en violet par le chlorure ferrique, précipite les sels de plomb et d'argent, et possède un goût amer. Il se décompose très aisément en fournissant des flocons bruns, l'*acide apoglucique* de Mulder, $C^9H^{10}O^5$ (?) (164).

La *saccharine*, qui résulte de l'action de la chaux sur le dextrose, ne paraît pas se former par celle de la potasse (167).

Si l'on fait réagir la *potasse* sur le dextrose, il y a, en même temps, absorption d'*oxygène*, à raison d'environ 1,5 atome d'*oxygène* pour une molécule de dextrose (168).

Le *carbonate de sodium*, en solution étendue agit avec moins d'énergie, mais, paraît-il, dans le même sens. Au moins y a-t-il encore *absorption d'oxygène*. Suivant Poggiale, la destruction du glucose du sang est aussi influencée par les carbonates alcalins (168 a). Suivant Dehérain, l'azote serait absorbé par un mélange d'alcali et de dextrose; suivant Schlœsing (166), ceci n'a toutefois pas lieu.

L'*hydrate de baryum* paraît fournir les mêmes produits: Gautier (169) a obtenu, en outre, de la pyrocatechine, de l'acide protocatechique et peut-être de la phloroglucine. Reichardt a obtenu de l'*acide saccharumique* (165).

L'*hydrate de calcium* agit de même: la *chaux* se dissout en partie; la liqueur *brunit* peu à peu ainsi que le précipité, et il se fait en même temps que les acides glucique, mélassique, etc., ainsi que l'a trouvé Peligot (171), de la *saccharine* ou plutôt du *saccharinate de calcium*. V. aussi Scheibler (172), Kiliani (173), Cuisinier (174). En même temps, il y a une notable absorption d'*oxygène* (173 a).

En même temps que la *saccharine*, il s'engendre de l'*acide lac-*

tique, et aussi d'autres substances sirupeuses, qui sont encore réductrices, mais cependant optiquement inactives (174).

L'*ammoniaque*, suivant Thénard (174 a), transforme le dextrose sous l'action de la chaleur; il se forme des matières brunes, amorphes, d'un goût amer, renfermant 10 à 19,32 0/0 d'azote, absorbant l'oxygène de l'air, très voisines de certaines *substances humiques azotées*, et qui ne cèdent leur ammoniaque que lorsqu'on les traite par la potasse en fusion. Thénard avait obtenu un produit semblable lorsqu'il chauffait une solution de dextrose avec de l'azotate de baryum (148).

Schoonbroëdt (170) a obtenu ces mêmes substances en chauffant du sucre, de l'ammoniaque et de l'anhydride phosphorique; il leur attribue la formule C²⁴H³⁶Az⁴O¹¹.

En outre, il se forme suivant Tanret (171 a) lorsqu'on chauffe de l'*ammoniaque* concentrée avec du dextrose, deux bases volatiles, l'*α-glycosine* C⁶H⁸Az² qui bout à 136°, et la *β-glycosine* C⁷H¹⁰Az², qui bout à 160°; de plus, Laborde a observé (172 a) qu'après avoir fait passer de l'*ammoniaque* sur du dextrose, puis chassé celle-ci par volatilisation, il s'engendre de petits *cristaux* dont l'étude n'a pas été poussée plus loin.

Avec l'aniline, il s'engendre à chaud de la *dextrose-anilide* (1098).

Suivant Nencki et Sieber, l'*acide lactique* ne s'engendre pas par l'action de l'*ammoniaque*, mais bien par celle de l'*hydrate de tétraméthylammonium*, et aussi de la *névrine*, lorsque le dextrose est mis à digérer avec ces substances à la température de 35-40°.

g. — RÉDUCTION DU DEXTROSE

L'hydrogène naissant transforme le dextrose pris en solution alcaline, comme aussi le *lévulose* (V. plus bas), en *mannite*, tandis que l'hydrogène qui se dégage en solution neutre ou acide est sans action (150). La proportion de mannite qui prend naissance est toujours faible (en partant de 500 grammes de dextrose, Krusemann n'a obtenu que 40 grammes de mannite), et il semble, ainsi que l'admet Scheibler (151), que la formation de *mannite* au moyen de l'hydrogène se fasse non aux dépens du dextrose, mais de ses (premiers) produits de décomposition par la soude.

En même temps que la *mannite*, il se fait, surtout lorsque la réduction marche à une température un peu élevée, une certaine quantité de divers alcools de la série grasse (Bouchardat, Krusemann).

h. — OXYDATION DU DEXTROSE ET ACTION DES HALOGÈNES

Le dextrose est parfaitement stable à l'air en solution neutre ou acide; mais en solution alcaline, surtout à chaud, il y a absorption d'oxygène (V. plus haut).

L'oxygène dégagé par voie d'électrolyse engendre, outre de l'acide formique, de l'acide saccharique, etc., de l'oxyméthylène (175). L'ozone agit aussi comme oxydant.

L'acide azotique produit de l'acide saccharique (176, 684), d'après des recherches étendues, mais manquant de clarté à bien des points de vue, dues à Hornemann (177), de l'acide tartrique, tandis que Kiliani (178) n'a pas trouvé d'acides tartrique, ni racémique accompagnant l'acide saccharique; enfin, des acides oxalique, carbonique, formique, cyanhydrique, etc.

Le chlore donne avec le dextrose sec, lentement à froid, rapidement à 120°, une masse brune.

Le chlore et le brome agissent comme oxydants en présence de l'eau, la réaction étant suivie d'un traitement à l'oxyde d'argent.

Il s'engendre alors, suivant Hlasiwetz et Habermann (179), de l'acide gluconique $C^6H^{12}O^7$ (V. ce mot), qui a été étudié, entre autres, par Kiliani (180) et Herzfeld (181).

En même temps que l'acide gluconique, il se fait aussi, suivant Herzfeld, de l'acide saccharique (181).

L'iode et la soude chauffés longtemps au contact du dextrose produisent une petite quantité d'iodoforme, qui, vraisemblablement, s'est formé aux dépens de l'acide lactique que fournit d'abord l'action de la soude (182). Avec le bicarbonate de potassium et l'iode, il se fait aussi, suivant Millon (183), de l'iodoforme.

i. — OXYDATION PAR LES OXYDES MÉTALLIQUES

Le glucose est *oxydé* aisément, lentement à froid, plus rapidement à chaud, avec *réduction des oxydes* en question, par l'*oxyde aurique*, l'*oxyde d'argent*, l'*oxyde mercurique*, l'*oxyde platinique*, l'*hydrate cuivrique*, l'*hydrate bismutheux*, l'*hydrate ferrique*, l'*hydrate plombeux*, l'*anhydride plombique* (peroxyde de plomb), le *peroxyde de manganèse* ; cette action est surtout marquée en présence d'alcalis, notamment de *potasse* ou de *soude*, puisqu'on a vu que le dextrose chauffé avec les alcalis absorbe l'oxygène de l'air ; de même, par suite, les oxydes métalliques provenant de l'action des alcalis sur les sels, et bien d'autres encore, sont réduits, surtout à chaud. Beaucoup d'autres substances, *chauffées* avec du *dextrose* et un *alcali*, sont réduites, comme le *ferricyanure de potassium*, l'*indigo*, l'*acide picrique*, l'*acide orthonitrophénylpropionique*, le *tourne-sol*, le *bleu d'alizarine*.

Ces réactions sont utilisées pour les *recherches qualitative et quantitative* du dextrose, ainsi que d'autres sucres (V. plus bas).

Les produits qui prennent alors naissance ont été étudiés dans quelques cas :

Avec l'*oxyde d'argent*, il se fait en même temps que des acides formique, oxalique et carbonique, suivant Kiliani, de l'*acide glycolique* ; avec une *solution ammoniacale d'oxyde d'argent*, il se fait des *acides formique et oxalique* (Tollens [184]).

Avec l'*oxyde mercurique*, il se fait, suivant Herzfeld, des *acides gluconique et glycolique*, mais pas d'acide trioxybutyrique (184 a, 186 a) ; ce corps avait été trouvé antérieurement.

Avec l'*hydrate cuivrique*, suivant Habermann et Hönig (183), il se fait, en même temps que des substances amorphes, des acides carbonique et formique et, suivant Worm-Müller et Hagen (186), de l'*acide glycolique*, etc.

Avec les *solutions alcalines des sels cuivriques*, en présence des tartrates (*liqueur de Fehling* et solutions analogues), le dextrose est oxydé aisément avec dépôt d'*oxyde cuivreux*, une molécule de glucose C⁶H¹²O⁶ absorbant environ 2,5 atomes d'oxygène.

Malgré de nombreuses recherches, on ne connaît pas bien les réactions qui prennent alors naissance. En outre, d'un peu

d'acides carbonique, formique, oxalique, et d'une gomme (Reichardt), il s'engendre en ce cas divers acides, qui fournissent en partie des sels de calcium et de baryum peu solubles. Reichardt (187) et aussi Felsko (188), en employant de la potasse et de l'*acétate de cuivre* ou de l'*hydrate cuivrique*, ont séparé un *acide gummique* $C^3H^3O^5$; et Beyer (189), un acide oxygummique, dont ils ont étudié les sels, amorphes pour la plupart, mais qui, suivant l'opinion de Claus (190), serait principalement constitué par de l'*acide tartronique*. On peut encore déduire préférablement de certaines analyses, comme de celles de Beyer, la formule de l'*acide mésoxalique* $C^3H^2O^5 + 3H^2O$ (Tollens).

Le permanganate de potassium oxyde le dextrose en formant des acides carbonique et oxalique (191, 1126).

k. — FERMENTATION

Le dextrose *fermente* au contact de la *levure* aisément et complètement (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 279), en engendrant de l'*alcool* et de l'*anhydride carbonique*, suivant l'équation :



de même au contact de *Mucor racemosus*, *Mucor circinelloides*.

Avec diverses *schizomycètes*, il se fait une *fermentation lactique* et *butyrique*; avec d'autres organismes, il y a *fermentation mucilagineuse* et *mannitique*, et aussi *fermentation dextranique* et ce qu'on nomme *fermentation cellulosique*. [V. sur ces phénomènes, *Dict.* de Ladenburg, t. IV, article *Gährung* (*Fermentation*), p. 287, 288-292.]

Au contact du *Micrococcus oblongus*, il y a fixation d'oxygène de l'air et formation d'acides gluconique et oxygluconique $C^6H^{12}O^8$ (191 a), ce dernier n'est pas identique avec un acide de même formule que Maumené aurait tiré du sucre de cannes.

Un *courant électrique* décompose le dextrose; il se fait de l'aldéhyde,* des acides formique, acétique, carbonique, de l'oxyde de carbone. Par l'emploi de courants alternatifs, on obtient un peu d'alcool (Berthelot); Renard (36) a encore obtenu de l'acide saccharique et de l'oxyméthylène par électrolyse d'une solution acidulée de dextrose (V. plus haut).

Combinaisons du dextrose

a. — COMBINAISONS AVEC LES BASES. — On en a déjà parlé dans l'introduction, en ce sens qu'elles peuvent servir à la détermination du poids moléculaire du dextrose.

Dans la plupart des cas, il est impossible de décider s'il y a dans ces combinaisons *addition* d'oxyde métallique au dextrose ou *substitution* du métal dans la molécule du dextrose. Lorsque les résultats analytiques s'accordent assez bien avec la formule C⁶H¹¹O⁶M, on peut opter pour la seconde hypothèse.

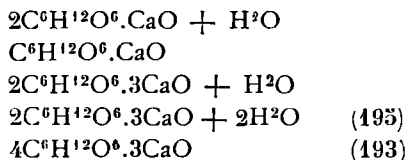
Dextrosate de potassium C⁶H¹¹KO⁶ (192), et *dextrosate de sodium* C⁶H¹¹NaO⁶, s'obtiennent en précipitant des solutions alcooliques de dextrose fortement refroidies, par des solutions alcooliques de *potasse* ou de *soude* (ou d'*éthylates alcalins*) ; on lave à l'alcool et à l'éther ; puis, on sèche. Poudres très hygroscopiques, très facilement décomposables, offrant une réaction alcaline, se décomposant déjà par l'acide carbonique, et brunissant lors de la moindre élévation de température. Le *dextrosate de potassium* peut être utilisé pour retirer le dextrose de l'urine ; celle-ci étendue d'alcool est précipitée par la potasse alcoolique, ce qui fournit le *dextrosate* insoluble dans l'alcool.

Brendecke (193) a décrit des sels potassique et sodique du sucre d'amidon qui renfermeraient deux fois moins de base, soit 2 molécules de dextrose pour 1 atome de métal. (Le glucose était-il pur ? [Tollens].)

Dextrosates de baryum. — On a décrit (194) les sels 2C⁶H¹²O⁶.BaO — 4C⁶H¹²O⁶.3BaO et 2C⁶H¹²O⁶.3BaO + 2H²O. Les analyses de Peligot (195) conduisent dans une certaine mesure à la formule 4C⁶H¹²O⁶.3BaO + 3H²O (ou C²⁴H⁴²O²⁴.Ba³ + 6H²O). V. aussi Brendecke (193) qui a trouvé 39,07 0/0 de BaO, ce qui répond à 4C⁶H¹²O⁶.3BaO.

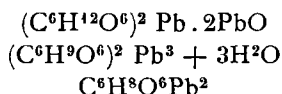
Ces produits se forment par le mélange des solutions alcooliques de dextrose et de baryte, ou par le mélange des solutions aqueuses des mêmes substances, suivi d'une précipitation par l'alcool. Flocons blancs très altérables et devenant bruns.

Dextrosate de calcium. — On a signalé les sels suivants (193):



Il paraît exister un *dextrosate de magnésium* (198).

Dextrosate de plomb. — Le dextrose n'est précipité ni par l'acétate, ni par le sous-acétate de plomb, mais bien par l'*acétate de plomb ammoniacal*; on a donné les formules suivantes pour les sels qui prennent naissance :



D'après les analyses de Peligot (195), la formule la plus acceptable paraît être $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^6\text{Pb}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$ (ou $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{O}^{12}.3\text{PbO}$).

Le précipité fourni par l'acétate de plomb ammoniacal devient rouge si on l'abandonne à lui-même ou si on le chauffe (200).

Dextrosate de cuivre. — L'hydrate cuivrique est insoluble dans une solution neutre de dextrose, mais il devient soluble en présence d'un *alkali*; 1 molécule de dextrose peut ainsi dissoudre 3 à 7 molécules de $\text{Cu}(\text{OH})^2$ (201). Si donc, une solution de dextrose est additionnée de sulfate de cuivre, puis de soude, le précipité formé d'abord se redissout dans un excès d'alkali; on obtient des précipités semblables avec l'acétate de cuivre et la potasse (202).

Dans certaines circonstances, tout le dextrose se retrouve dans ces précipités (203).

Suivant les observateurs et les conditions de l'expérience, on a signalé dans ces précipités, pour 1 molécule de $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$, 3, 4 ou 5 molécules de CuO , plus de l'eau, et aussi, d'après Müller et Hagen, un peu d'alkali (201).

b. — COMBINAISONS AVEC LES ACIDES. — *Acides dextrose-sulfuriques.* *Acide tétra-dextrose-sulfurique* (195). — Cette com-

binaison très instable, existe, suivant Peligot, dans les solutions préparées à froid et non colorées de *dextrose* dans l'*acide sulfurique concentré*. Les sels de cet acide sont solubles dans l'eau, à l'exception d'un sel basique de plomb, répondant à peu près à la formule C²⁴H¹²O²⁴Pb³.SO⁴Pb.

Acides dextrose-trisulfurique C⁶H⁹O³ (SO⁴H)³, et *dextrose-tétra-sulfurique* C⁶H⁸O² (SO⁴H)⁴, obtenus par Claësson (204) en traitant le dextrose par l'*acide chlorosulfurique*; il se fait d'abord le *chlorure d'acide tétra-sulfurique* C⁶H⁷O (SO⁴H)⁴Cl, en cristaux optiquement actifs; celui-ci fournit l'*acide tétra-*, instable à l'état libre; puis, il se forme au bout de quelque temps l'*acide tri-*, optiquement actif comme les précédents.

Ces deux acides fournissent aisément des sels peu stables.

Le sel de baryum de l'acide dextrose-trisulfurique offre à peu près la composition C⁶H⁹O³ (SO⁴Ba $\frac{1}{2}$)³ + H²O.

Les mêmes substances s'engendrent lorsqu'on fait réagir l'acide chlorosulfurique sur la *dextrine*, l'*amidon*, la *cellulose*, le *sucre de lait* (V. plus bas).

Dextrose azotique (nitro-dextrose) (205). — Masse explosive, amorphe, cristallisant parfois peu à peu spontanément, se produit lorsqu'on dissout dans l'alcool et l'éther le produit de la réaction du *dextrose* sur un mélange d'*acides sulfurique* et *azotique*, puis qu'on précipite par l'eau la solution.

Acide dextrose-phosphorique C⁶H¹¹O³.PO⁴H² (206) résulte de l'action du *chlorure de phosphoryle* sur l'*hélicine* et fournit des sels cristallisés.

Si l'on fait réagir des *acides organiques*, leurs *anhydrides* ou leurs *chlorures*, il s'engendre une nombreuse série de dérivés qui ont été étudiés d'abord par Berthelot et Schützenberger, puis dans ces derniers temps par Herzfeld, Liebermann, Franchimont, etc.

Berthelot (207) chauffait longtemps en tube scellé le dextrose avec les acides organiques.

Schützenberger et Naudin (208) employaient surtout l'*anhydride acétique* afin d'obtenir des dérivés acétylés. Liebermann (209), ainsi que Herzfeld (210), ajoutaient à ce mélange de l'*acétate de sodium déshydraté*, pour faciliter la réaction; alors il s'engendre le plus souvent les produits les *plus riches en acétyle*. (V. aussi Franchimont [498].)

Dextrose diacétique C⁶H¹⁰O⁴ (C²H³O²)², et *dextrose triacé-*

tique $C^6H^9O^3 (C^2H^3O^2)^3$. — Masses amorphes, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, se dédoublant par ébullition avec la magnésie ou l'acide sulfurique étendu, en dextrose et acide acétique.

Dextrose penta- ou hexacétique. — D'après Berthelot, sirop soluble dans l'eau, mais non d'une manière illimitée.

Octacétate diglucosique $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$. — Obtenue par Franchimont et aussi Herzfeld (210) par l'action sur le dextrose de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. En ce cas, le dextrose paraît s'être transformé en un hydrate de carbone en C^{12} . Masse mamelonnée finement cristalline, fusible à 100° suivant Franchimont, à 134° suivant Herzfeld. D'après Schützenberger et Nau-din, elle serait amorphe; suivant Demole (211), fusible à $39-40^\circ$; $[\alpha]_D = 54,62$.

Berthelot (212) a obtenu de même des éthers neutres ou acides au moyen des *acides butyrique, stéarique, succinique, tartrique, citrique, benzoïque*. Suivant les substances employées, on obtient des sirops ou des huiles, neutres ou acides, pouvant former des sels; nous renvoyons, pour leur description, aux mémoires originaux (5).

Monochlorhydrine du dextrose tétracétique ou acétochlorhy-drose $C^6H^{10}Cl(C^2H^3O^2)^4$. — S'engendre, suivant Colley (213), lorsqu'on chauffe du dextrose avec 5 molécules de *chlorure d'acé-tyle*. Masse très difficilement cristallisable, possédant encore des propriétés réductrices, optiquement active, $[\alpha]_D = 147^\circ$, régéné-rant du dextrose au contact de l'eau. (D'après des essais parti-culiers, ce corps serait très difficile à obtenir pur [Tollens].) On a essayé d'employer l'acétochlorhydrine pour faire la synthèse du saccharose et de quelques glucosides (44a).

Si l'on traite l'acétochlorhydrine par le *perchlorure de phos-phore*, on obtient la *dichlorhydrine du dextrose triacétique* ou *triacétodichlorodextrose*, renfermant 20 0/0 de chlore et pouvant cristalliser plus aisément. Avec l'*acide nitrique* concentré, on obtient du *dextrose tétracétique monoazotique (acétonitrose)* (214) $C^6H^7O^3 (C^2H^3O^2)^4AzO^3$: prismes rhombiques, insolubles dans l'eau, fusibles à 145° ; $[\alpha]_D = 159^\circ$.

c. — ÉTHERS (ALCOÛLÉS). — Pour ce qui est des éthers neutres proprement dits du dextrose, nous dirons ce qui suit : le di-

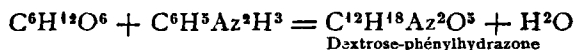
*thyl*dextrose (c'est, en réalité, un anhydride dont la relation directe avec le dextrose n'est pas prouvée) :



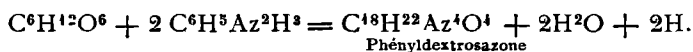
s'engendre, suivant Berthelot (207), lorsqu'on chauffe du *saccharose*, du *bromure d'éthyle* et de la *potasse*; huile peu soluble dans l'eau.

On doit encore considérer comme éthers quelques corps signalés comme *glucosides artificiels*. Michael (215), en faisant réagir l'*acétochlorhydrose* sur le *phénate de potassium*, a obtenu le *glucoside du phénol*, par le *salicylite de potassium (aldéhyde salicylique potassique)*, l'*hélicine* (216), par la *méthylhydroquinone potassique*, la *méthylarbutine* (217), et aussi par le *saligéninate de sodium*, un *glucoside de la salirétine* (218) (V. *Dict. de Ladenburg*, t. IV, p. 434).

d. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'HYDRAZINE. — Le *dextrose* s'unit, d'après E. Fischer (219), avec la *phénylhydrazine* AzH².AzH.C⁶H⁵; si l'on mélange à froid des solutions concentrées de ces deux corps, ceux-ci s'unissent avec élimination d'une molécule d'eau :



Si, au contraire, les deux corps réagissent au *bain-marie*, en solutions étendues, 1 molécule de *dextrose* (ou d'autres glucoses s'unit à 2 molécules de phénylhydrazine, avec élimination d'eau et aussi d'*hydrogène*; il se dépose alors de la *phényldextrosazone* (ou *phénylglucosazone* suivant Fischer) peu soluble :



L'*hydrogène* ne se dégage pas à l'état libre, il réagit sur une portion de la phénylhydrazine pour engendrer de l'*aniline* et de l'*ammoniaque*.

Dextrose-phénylhydrazone C¹²H¹⁸Az²O⁵, ou C⁶H¹¹O⁵.AzH.AzH.C⁶H⁵. — Aiguilles incolores, fusibles à 144-145° (220), se transformant au contact d'un excès de phénylhydrazine en solution acétique, dans le composé suivant.

Phényldextrosazone $C^{18}H^{22}Az^4O^1$, ou $C^6H^{10}O^1(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Ce composé très important se dépose peu à peu lorsqu'on chauffe au bain-marie 1 partie de dextrose, 2 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 3 parties d'acétate de sodium et 20 parties d'eau; on le recueille sur un filtre et on le purifie en le faisant recristalliser dans une petite quantité d'alcool. Ce sont des aiguilles jaunes, fusibles à $204-203^\circ$, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant, non décomposables par les acides étendus ou par les acides faibles, mais bien par les acides forts concentrés, réduisant la liqueur de Fehling, comme toutes les phénylglucosazones; faiblement lévogyre (1155).

Le point de fusion $204-203^\circ$ est le même que celui de la phényllévulosazone (V. plus bas et 2^e partie).

Isoglucosamine $C^6H^{13}AzO^5$. — On n'a pu encore retirer de la *dextrosazone* le dextrose. Mais Fischer (221), l'ayant traitée par la *poudre de zinc* et de l'*acide acétique cristallisable*, a obtenu l'*isoglucosamine* $C^6H^{13}AzO^5$, base lévogyre, à réaction alcaline, isomère et très voisine de la *glucosamine* extraite de la chitine (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 456).

On met en suspension dans l'alcool 1 partie de *phénylglucosazone* du *sucré interverti* (6 parties d'alcool absolu et 2 parties d'eau); on porte vers 50° , et l'on ajoute de la poudre de zinc et de l'acide acétique. On précipite le zinc par l'acide sulfhydrique, on évapore très doucement dans le vide et l'on obtient l'*acétate d'isoglucosamine*.

La base libre n'a été jusqu'à présent obtenue qu'à l'état de sirop; mais, parmi les sels, on a préparé l'*acétate* et l'*oxalate* bien cristallisés.

Acétate $C^6H^{13}AzO^5.C^2H^4O^2$, belles aiguilles incolores.

Oxalate $C^6H^{13}AzO^5.C^2H^2O^4$, se précipite de ses solutions aqueuses par l'addition d'alcool absolu.

Le *picrate* est cristallisé. Le *sulfate*, le *chlorhydrate*, ainsi que le *chloroplatinate*, sont très solubles.

Les solutions des *sels d'isoglucosamine* sont fortement *lévogyres* et réduisent la liqueur de Fehling. Avec la *phénylhydrazine*, il se précipite de la *phénylglucosazone*.

L'*acide azoteux* convertit l'*isoglucosamine* en *lévulose*; on emploie pour cela l'oxalate avec la quantité voulue d'azotite de sodium (1153).

Comme, d'après Fischer, l'*isoglucosamine* a été tirée de la *glucosazone*, provenant elle-même du *dextrose*, on voit qu'on a transformé par ce moyen le *dextrose* en *lévulose*.

Fischer pense que l'*isoglucosamine* se déduit du *lévulose*, et la *glucosamine* du *dextrose*.

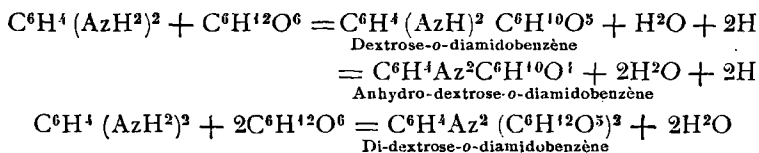
Les corps suivants sont analogues à la *phényldextrosazone* (1093).

Orthocrésyldextrosazone C²⁰H²⁶Az⁴O⁴, fusible à 201°, et *paracrésyldextrosazone* C²⁰H²⁶Az⁴O⁴, fusible à 193-194°, s'obtiennent par l'action du *dextrose* et de l'acétate sodique sur les chlorhydrates d'ortho- et de paracrésylhydrazine.

Acide phényldextrosazone-carbonique C²⁰H²²Az⁴O⁸ (1094). — Se produit lorsqu'on chauffe du *dextrose* et de l'acétate de sodium avec du chlorhydrate d'acide métahydrazine-benzoïque. Aiguilles jaune clair fusibles à 206-208°.

e. — COMBINAISONS AVEC LES AMINES AROMATIQUES. — Le *dextrose* s'unit avec les diverses *amines aromatiques*, surtout les *orthodiamines*, avec élimination de 2 molécules d'eau.

En présence d'acide acétique, la réaction se passe entre 1 molécule de *dextrose* et 1 molécule de *diamine*; au contraire, en solution neutre, 2 molécules de *dextrose* réagissent sur 1 molécule de *diamine*, par exemple avec l'*orthophénylène-diamine* :



(Griess et Harrow désignent ces corps par le préfixe *gluco-* au lieu de *dextrose*.)

Dextrose-}o\text{-diamidobenzène} C⁶H⁴(AzH)²C⁶H¹⁰O⁵ (222), et *anhydrodextrose-}o\text{-diamidobenzène}* C⁶H⁴Az²C⁶H¹⁰O⁴ + 2H²O. — Ces corps prennent naissance lorsqu'on fait réagir du *dextrose* sur une solution aqueuse d'*acétate d'orthodiamidobenzène*; l'anhydride se dépose peu à peu sous forme de croûtes, tandis que par évaporation on obtient des cristaux du premier composé.

L'anhydride constitue des aiguilles peu solubles dans l'eau

froide, réduisant la liqueur de Fehling, tandis que le premier composé forme des lamelles blanches plus solubles, ne réduisant pas la liqueur de Fehling, et formant des sels avec les acides minéraux.

Le *didextrose-o-diamidobenzène* $C^6H^4Az^2(C^6H^{12}O^5)^2 + 2H^2O$ se sépare en cristaux lorsqu'on évapore à consistance sirupeuse des solutions aqueuses de 2 molécules de dextrose et 1 molécule d'*o*-diamidobenzène et qu'on traite ensuite par l'alcool; soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool absolu; saveur amère, lévogyre, colore en rouge le chlorure ferrique, réduit la liqueur de Fehling.

Le *dextrose-m-p-diamidotoluène* $C^7H^6(AzH^2)^2.C^6H^{10}O^5$ (222), et le *didextrose-m-p-diamidotoluène* $C^7H^6Az^2.(C^6H^{10}O^5)^2$ (223), sont tout à fait semblables aux composés correspondants qu'on vient de décrire.

Le second forme de fines aiguilles brillantes, fusibles vers 160°. Les acides lui enlèvent du diamidotoluène (223).

Acide dextrose-γ-diamidobenzoyrique (222) $C^6H^3(CO^2H)(AzH^2)^2.C^6H^{10}O^5$. — Feuilletés peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Fournit un chlorhydrate et aussi un sel de baryum. Les solutions alcalines ou acides de cette substance sont dextrogyres. La liqueur de Fehling n'est pas réduite.

f. — COMBINAISONS AVEC LES SELS. — *Dextrose et chlorure de sodium* $2C^6H^{12}O^6.NaCl + H^2O$. — Ce composé se forme quand on évapore une urine diabétique renfermant du sel marin (224), ou une solution de dextrose additionnée de ce même sel; elle s'obtient aisément en grands cristaux (225).

Calloud avait découvert ce corps et l'avait décrit comme anhydre, ce qui n'est pas exact, suivant Peligot et aussi Erdmann et Lehmann (226). La substance est dextrogyre, $[\alpha]_D = 47^{\circ},14$, montre de la birotation, et offre d'ailleurs les propriétés optiques du dextrose qui s'y trouve contenu.

Il existe peut-être d'autres combinaisons du même ordre (227, 228), telles que $C^6H^{12}O^6.NaCl$ et $C^6H^{12}O^6.2NaCl$.

Dextrose et bromure de sodium $2C^6H^{12}O^6.NaBr$. — Cristaux blancs feuilletés (229).

Sur les combinaisons du *dextrose* avec le *bisulfite de sodium*, V. Wachtel (230), avec le borax (231).

g. — COMBINAISONS AVEC L'ACIDE CYANHYDRIQUE. — Avec l'*acide cyanhydrique*, le dextrose fournit, suivant Kiliani (232), une *cyanhydrine*, et celle-ci donne avec la baryte un sel de baryum, d'où l'on a retiré la *lactone* de l'*acide dextrose-carbonique* (V. aussi Schützenberger [232 a] et Maquenne [1102]), autrement dit, d'un *acide hexaoxy-heptylique* $C^7H^8(OH)^6O^2$; cette lactone $C^7H^{12}O^7$ forme des cristaux fusibles à 145-148°; $[\alpha]_D = 55^{\circ},3$. Traité par l'iode et le phosphore, ce composé fournit l'*acide heptylique normal* (heptanoïque) $C^7H^{14}O^2$, et la *lactone* $C^7H^{12}O^2$.

De ce qui précède, il résulte que la formule du *dextrose* ne peut renfermer moins de 6 atomes de carbone associés *normalement*, et que le dextrose ne possède *pas* une constitution *acétonique*, car, s'il en était ainsi, l'*acide heptylique* résultant de l'addition du carbone, ne pourrait posséder une structure normale. On a dès lors le choix entre une formule *aldéhydrique* et une formule dans laquelle un *oxygène* est placé comme dans l'*oxyde d'éthylène* (V. plus haut).

A 100°, l'*isocyanure d'éthyle* agit sur le *dextrose* (1102). Avec l'*hydroxylamine*, on n'a pu isoler de la réaction aucun produit saisissable (1096).

Détermination analytique du dextrose

I. — DÉTERMINATION QUALITATIVE. — Pour reconnaître le dextrose, on commence par appliquer les réactions générales des *glucoses* (v. p. 5) que possède le dextrose. Pour caractériser le *dextrose* particulièrement, on prépare la *phénylglucosazone* au moyen de la *phénylhydrazine*; si l'*osazone* fond à 204°, tous les autres glucoses, à l'exception du lévulose, sont éliminés, leurs *osazones* fondant à des températures différentes. Suivant de nouvelles recherches de Gans et Tollens (1103), on retire d'excellents profits de la préparation de l'*acide saccharique* dont il est facile de caractériser le sel d'argent, suivant la méthode de Sohst et Tollens (1103), l'*acide saccharique* ne pouvant être retiré, au moins dans l'état actuel de nos connaissances, que du

dextrose ou des hydrates de carbone qui fournissent du dextrose.

Le moyen le plus sûr de séparer le dextrose en substance sous forme de cristaux est de mesurer le pouvoir rotatoire dextrogyre dans une solution à 10 0/0; $[\alpha]_D = + 52^{\circ},7$.

Mais, si l'on sait d'avance que les glucoses de certaines origines sont exclusivement du dextrose (on admet ceci le plus souvent pour le glucose de l'urine; V., du reste, plus haut, p. 35), ou bien si l'on se propose seulement de rechercher la présence de *glucose*, il y a lieu d'appliquer les réactions générales des glucoses, qu'on cite souvent comme *réactions du sucre de raisin*, quoique presque toutes s'appliquent aussi bien au lévulose, au galactose, etc.

Réactions du glucose. — Anciennement on se bornait à reconnaître au goût la présence des sucres; puis, on se servit de la *fermentation* pour caractériser les « sucres de raisin ou de fruit », et encore maintenant on recommande de rechercher la présence d'un glucose au moyen de la *fermentation*; on ajoute pour cela au liquide à essayer un peu de *levure* et aussi une *liqueur nutritive de la levure* obtenue en faisant bouillir de la levure avec de l'eau et filtrant.

Les réactions chimiques sont plus commodes et plus expéditives que les essais par fermentation: il en existe un très grand nombre, aussi convient-il de les subdiviser comme il suit:

a. *Coloration jaune par la lessive de soude.*

b. Essais par *réduction*: essai par la *liqueur de Fehling*; essai au *bismuth*, au *mercure*, etc.

c. Réactions spéciales: ici, en première ligne, l'essai par la *phénylhydrazine*.

Description particulière. — a. *Coloration jaune par la lessive de soude.* — L'absence de coloration annonce l'absence du dextrose; la coloration annonce la présence soit de *dextrose*, soit des autres *glucoses* ou même du *lactose* et du *maltose*.

b. *Méthodes de réduction.* — On emploie le plus souvent des *solutions alcalines* ou des *mélanges alcalins*, renfermant de l'*oxyde cuivrique*.

Cette méthode, découverte et étudiée par Becquerel et Trommer (233), a été jusqu'à ce jour presque la plus importante de toutes les réactions des sucres; elle a été modifiée de la manière la plus variée par bien des chimistes.

On peut simplement employer une *lessive de potasse* ou de *soude* et une solution de *sulfate de cuivre* dont on ajoute quelques gouttes à la liqueur à essayer, puis chauffer doucement et longtemps ; ou bien, on emploie une solution mixte de *sulfate de cuivre* et d'*alkali*, à laquelle, pour empêcher la précipitation de l'hydrate cuivrique, on a ajouté une substance *organique*, comme de l'*acide tartrique*, ainsi que l'ont proposé von Fehling (234) et Barreswill (235).

En présence du dextrose (et plus généralement d'un glucose) l'*hydrate cuivrique* précipité du sulfate de cuivre est *maintenu en solution*, en supposant que les réactifs soient pris en proportions convenables. La liqueur bleue, limpide, fournit alors, si on la chauffe, ou même si on l'abandonne très longtemps à froid, un *dépôt d'oxyde cuivreux*, d'abord *jaunâtre*, puis *orangé*, enfin d'un *beau rouge*, lequel est plus visible par réflexion que par transmission, et qui, au bout de quelque temps, se rassemble *au fond* du vase en poudre *rouge*, facile à reconnaître.

Pour faire cette réaction dite « des sucres », le mieux est d'employer la *solution de Fehling*, qu'on va décrire tout à l'heure, et d'avoir une provision des deux liqueurs qui la composent (236) ; on mélange dans un tube à essai 2 à 3 centimètres cubes de solution *bleue* et 2 à 3 centimètres cubes de solution *incolore*, avec 15 à 20 centimètres cubes d'eau ; on porte à l'ébullition ; on ajoute 1 à 2 centimètres cubes de la liqueur à essayer, préalablement neutralisée dans le cas où elle serait acide ; puis, on chauffe avec précaution et peu de temps, soit à feu nu, soit au bain-marie à 100° ; enfin, on laisse reposer.

La réaction est très sensible : suivant Worm-Müller et Hagen (237), on peut encore retrouver 0^{ms},00833 de glucose dans 1 centimètre cube (soit 8 millièmes).

Quoique cette méthode ne laisse à présent rien à désirer, on a cependant proposé encore beaucoup d'autres liqueurs, les unes exemptes de substances organiques, les autres renfermant des substances organiques autres que l'acide tartrique (par exemple glycérine ou mannite), dans les premières l'oxyde cuivrique est tenu en dissolution à la faveur d'un grand excès d'alkali. V., par exemple, les recettes d'Icery, Becquerel, Krantz, etc. (238). Le *réactif de Soldani* (239) est une dissolution de 15 grammes de carbonate de cuivre, et 416 grammes de bicar-

bonate de potassium, dans 1.400 centimètres cubes d'eau ; il est réduit par le dextrose, le lévulose, le lactose, le tannin, l'acide formique, mais non par le saccharose ni la dextrine.

D'autre part, Pavy (249) et autres ont proposé de rendre l'hydrate cuivrique soluble par addition d'un *sel ammoniacal* (*sel ammoniac*).

L'urine normale, quoique, suivant des recherches récentes, (247 a) renfermant de petites quantités d'un glucose, ne précipite pas d'oxyde cuivreux de la *liqueur de Fehling* ; cependant, lorsqu'on fait bouillir l'urine avec un peu de *liqueur de Fehling*, la coloration bleue vire toujours au jaune ou au verdâtre ; ce fait provient de la présence de substances telles que la créatinine, qui *maintiennent en solution l'oxyde cuivreux*. Suivant Maly et aussi Seegen, on peut déjà faciliter la séparation de l'oxyde cuivreux en décolorant l'urine par le noir animal, puis essayant celle-ci par le réactif de Fehling, et l'on peut trouver avec certitude le glucose, d'après Seegen en recueillant sur un filtre le noir qui a servi à décolorer, lavant celui-ci avec un peu d'eau, puis essayant par la *liqueur de Fehling* cette première ou la seconde eau de lavage. En effet, le charbon retient en partie le glucose à la façon des matières colorantes, et le restitue peu à peu lors des lavages à l'eau pure (248 a).

Une autre méthode pour rechercher le glucose dans l'urine normale repose sur l'insolubilité dans l'alcool des combinaisons de glucose avec les alcalis ; on filtre l'urine préalablement additionnée d'un grand excès d'alcool ; puis, on ajoute de la potasse alcoolique et, au bout de vingt-quatre heures, on étudie au point de vue de son pouvoir réducteur, le précipité liquide qui s'est déposé sur le verre (V. aussi, plus bas, *Titrage des sucres*) (241, 69).

Parmi les solutions cuivriques acides, on peut citer la *solution dite de Barfæd* (241), c'est-à-dire une solution de 1 partie d'*acétate neutre de cuivre* dans 15 parties d'eau, dont on prend 200 centimètres cubes pour ajouter à ceux-ci 5 centimètres cubes d'acide acétique à 38 0/0. Chauffée avec du *dextrose*, cette solution dépose un peu d'oxyde cuivreux, tandis que le lactose, le saccharose, le maltose, la dextrine, après une courte ébullition, ne doivent fournir aucune réaction. Märcker se sert de ce réactif pour distinguer le dextrose du maltose (V. plus bas).

Pour reconnaître le *dextrose* (c'est-à-dire le *glucose*), on emploie aussi fréquemment le *procédé au bismuth* indiqué par Böttger (242). Pour cela, on chauffe le liquide à essayer avec de la *lessive de soude* et un peu d'*azotate basique de bismuth* en poudre, ou encore avec de la *lessive de soude* et de l'*oxyde de bismuth* fraîchement précipité; s'il y a du *dextrose*, il se fait un produit *gris* ou *noir* provenant de la réduction de l'*oxyde de bismuth*. L'essai au *bismuth* convient mieux que l'essai par la liqueur de Fehling, lorsqu'il s'agit de reconnaître des traces de *sucre dans l'urine*, parce que l'*oxyde cuivreux* peut rester dissous à la faveur de la *créatinine*, etc., de l'*urine*.

Réactif de Nylander. — Sur l'indication d'Almen, Nylander (243) emploie une *solution alcaline de bismuth*, formée de 2 grammes sous-azotate de bismuth, 4 grammes sel de Seignette, 100 grammes de lessive de soude à 8 0/0. Une partie de cette solution mélangée avec 10 parties d'*urine* décèle 0,05 0/0 de *sucre*, par l'apparition d'une *coloration foncée*.

Brücke (214, 1117) emploie une solution de *sous-azotate de bismuth* précipité dans l'*iodure de potassium* et l'*acide chlorhydrique*, et ajoute ce mélange à la solution renfermant le *glucose*; dans le cas où il se ferait un léger précipité (sulfures, etc.), on filtre, on ajoute alors de l'*alcali* et l'on fait bouillir.

Pour reconnaître les *glucoses*, on peut encore employer les *solutions alcalines de mercure* préparées par Knapp (245), Sachsse (246), Pillitz (1107) et autres; chauffées, celles-ci fournissent des précipités *gris* ou *jaune verdâtre*.

Löwenthal (247) emploie un mélange limpide de *tartrate* et de *carbonate de sodium* avec du *chlorure ferrique*, lequel, bouilli avec des *glucoses*, devient foncé et fournit un précipité.

On peut encore employer l'*azotate d'argent* et la *potasse caustique* additionnés de juste assez d'*ammoniaque* pour redissoudre le précipité (*solution d'argent ammoniacal-alcaline* de Tollens); celle-ci au contact du *dextrose* fournit un *miroir d'argent* (248). Le *chlorure d'or* additionné d'un *alcali* se colore en violet dans les solutions très étendues.

On pourrait encore se servir des solutions rendues alcalines de *ferricyanure de potassium*, d'*indigo* et de *tournesol*; la première devient *jaune verdâtre*, les deux autres se *décolorent* (249).

Il ne faut jamais perdre de vue, dans toutes les réactions

fondées sur des réductions, que bien des substances très éloignées des glucoses, comme l'acide urique, la phénylhydrazine, etc., *réduisent*, elles aussi, et peuvent donner lieu à des *confusions* (200).

Rubnér (200) a recommandé, pour déceler le *dextrose* et le *lactose* dans l'urine, de se servir de la réaction de ces sucres sur l'*hydrate de plomb* ou l'*acétate de plomb* en présence d'*ammoniaque*, réaction déjà employée par Schmidt (200).

Pour cela, on chauffe la liqueur à essayer avec un peu d'*acétate* ou de *sous-acétate de plomb*, en ajoutant juste ce qu'il faut d'*ammoniaque* pour produire un léger trouble. S'il y a du *dextrose*, la liqueur se colore en *jaune, rouge* ou *brun*, ainsi que le précipité; quant au *lactose*, il donne la réaction plus difficilement ou d'une façon un peu différente. Campani (250) avait depuis longtemps recommandé le *sous-acétate de plomb*, additionné d'une trace d'*acétate de cuivre*, pour reconnaître les glucoses.

L'*acide picrique* en solution alcaline chauffé avec les glucoses, est réduit à l'état d'*acide picramique*, en sorte qu'il se fait en présence de dextrose une *coloration rouge sang* (251).

c. Pour ce qui est des réactions particulières qui servent à la recherche du dextrose (glucoses), nous en dirons ici ce qui suit :

1° *Phénylhydrazine* en solution acétique. — On procède, comme il a été dit plus haut, en prenant, autant que possible, les proportions indiquées : 1 partie de dextrose, 2 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 3 parties d'acétate de sodium, 20 parties d'eau, et chauffant trente à quarante-cinq minutes au bain-marie. On recueille le précipité qui a pu se former à chaud et on cherche s'il fond bien à 204° (219, 220, 221). Réaction très importante.

2° *Acide diazobenzène-sulfonique* en solution alcaline (252). — On dissout dans 60 parties d'eau 1 partie d'*acide diazobenzène-sulfonique* cristallisé; on ajoute un peu de *soude*, puis la substance où l'on recherche le glucose, enfin un grain d'*amalgame de sodium*; au bout de quelques instants, il se fait une *coloration rouge*. Cette réaction se produit avec beaucoup d'aldéhydes ou d'acétones.

3° Toute une série d'alcools aromatiques ou phénols, comme le *phénol*, l'*α-naphтол*, le *thymol*, la *résorcine*, etc., suivant Ihl

(253) et Molisch (254), fournissent une coloration rougeâtre ou bleue, en présence d'acide sulfurique, avec les glucoses, les hydrates de carbone et les substances qui fournissent des hydrates de carbone par voie d'hydrolyse, c'est-à-dire la cellulose, la gomme, les glucosides, etc.

Molisch ajoute à 0,5-1 partie de la liqueur où l'on recherche les sucres 2 gouttes d'une solution alcoolique de α -naphтол à 15-20 0/0 et 1-2 volumes d'acide sulfurique concentré. Il se fait aussitôt une coloration *violette*; si l'on ajoute de l'eau, il se forme un précipité *bleu violet*.

Si l'on remplace le *naphтол* par le *thymol*, la coloration est d'un *beau rouge*.

Suivant Ihl (253), on peut aussi prendre de l'*acide chlorhydrique concentré*, seulement il faut chauffer, dans le cas où l'on a affaire au dextrose.

Molisch a recommandé d'une manière générale cette réaction pour la recherche du « sucre » dans l'urine normale ou pathologique. Seegen (254 a) se montre, au contraire, opposé à son emploi, en faisant remarquer que la réaction se produit aussi au contact d'autres substances, telles que l'albumine, manière de voir que combat Molisch (254 b).

II. — DÉTERMINATION QUANTITATIVE DU DEXTROSE. — Dans le cas où l'on aurait pu s'assurer que le dextrose est le seul des glucoses présents, on peut déterminer son poids en prenant le *poids spécifique* de la solution, ou son *pouvoir rotatoire* en faisant un dosage à l'aide des *solutions alcalines de cuivre* ou de *mercure*, enfin en se servant de la méthode des *fermentations*. S'il y avait d'autres glucoses, ceux-ci seraient en même temps décelés par ces méthodes et comptés comme dextrose. Seule la *polarisation rotatoire* est différente pour chacun de ces divers glucoses, aussi ces méthodes ne peuvent s'appliquer, si l'on a un mélange de plusieurs glucoses; cependant, s'il n'y a que deux glucoses dont on connaisse la nature, on peut, en appliquant la méthode de polarisation et un autre procédé de dosage, et en combinant les deux résultats ainsi obtenus, en tirer la quantité de chacun des glucoses contenus dans la matière à essayer, car la méthode non polarimétrique fournit la somme des deux glucoses. On peut encore se servir de ce fait que la méthode

par les sels de mercure notamment, se comporte un peu différemment avec les divers glucoses.

L'auteur ne peut donner ici, parmi les nombreux documents bibliographiques sur le dosage de sucres, que de courts résumés, en se bornant à ce qui lui semble le plus important.

a. Méthode des poids spécifiques. — Voyez plus haut la table de Salomon.

b. Méthode de la polarisation. — Pour étudier la polarisation, on dissout dans l'eau le dextrose solide et on abandonne la liqueur à elle-même pendant vingt-quatre heures, ou on la porte à l'ébullition, pour éviter la birotation ; on en remplit un volume déterminé, on filtre et l'on mesure la polarisation dans l'appareil de Laurent, ou celui de Wild, en se servant de la lumière du sodium.

Suivant les principes et les formules indiqués plus haut, on a :

$$1^\circ \text{ de rotation} = \frac{1,8961}{l} \text{ grammes}$$

de dextrose dans 100 centimètres cubes, et, si l'on emploie un tube de la longueur habituelle, 2 décimètres, on a 1° de rotation = $0^{\text{gr}},948$ de dextrose dans 100 centimètres cubes. On a, en effet, comme $[\alpha]_D = 52^\circ,74$ pour une solution à 10 0/0 :

$$52^\circ,74 = \frac{1^\circ \times 100}{2x} ; \text{ d'où : } x = \frac{100}{52,74 \times 2} = 0^{\text{gr}},948.$$

Nous n'avons pas tenu compte de la variation du pouvoir rotatoire spécifique avec la concentration.

Si l'on emploie un *appareil* de Soleil-Scheibler ou un *appareil à pénombre* de Schmidt et Haensch, on doit, comme l'échelle de ces instruments porte des divisions qui valent $0^\circ,346$, multiplier les nombres lus par 0,346 : ainsi une division de cet appareil vaut $\frac{0,656}{l} \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ ou, pour le tube de 2 décimètres, elle vaut $0^{\text{gr}},328$ de *dextrose anhydre* dans 100 centimètres cubes de liquide.

Pour convertir ces chiffres en *dextrose hydraté*, il faut augmenter ces chiffres du dixième de leur valeur.

Dans le cas où les solutions seraient très concentrées, il faut

tenir compte de la variation du pouvoir rotatoire spécifique, et Landolt (255) a publié une table étendue, qui dispense de faire les calculs nécessaires.

Lorsqu'il s'agit de doser le dextrose dans l'*urine*, on doit penser que celle-ci ne renferme pas toujours exclusivement du *dextrose*, et qu'il sera, en général, plus sûr de doser le dextrose de l'*urine* avec la liqueur de Fehling (256) en même temps qu'un peu d'autres glucoses. Ainsi déjà Ventzke (256) a trouvé une fois qu'une urine renfermant plusieurs sucres fermentescibles était *optiquement inactive*. De fait, on trouve parfois dans l'*urine* des substances *lévogyres* (V. *Dérivés de l'acide glycuronique*). Seegen (256 a) a, une fois, reconnu sûrement du lévulose dans l'*urine* d'une diabétique; de plus, Worm-Müller (257 a) a trouvé en moyenne par la polarisation 0,35 0/0 de moins de glucose dans les urines que par les procédés d'analyse volumétrique (Voy. aussi 292, 1107, 1136).

Hoppe-Seyler a fait construire des appareils suivant le principe de Soleil, dont la division fournit par une simple lecture la teneur pour cent en dextrose (grammes de dextrose pour 100 centimètres cubes), l'*urine* étant observée sous une épaisseur de 10 centimètres (258 a).

c. *Méthodes d'oxydation*. — a. *Méthodes par le cuivre*. — Trommer, puis Barreswill et Fehling ont étudié à fond cette méthode très employée, et la liqueur indiquée par Fehling, quoique ses éléments aient été maintes fois modifiés qualitativement et quantitativement, est encore, quant au fond, d'un usage général jusqu'à ce jour, sous le nom de « *liqueur de Fehling*. »

Fehling employait 40 grammes de sulfate de cuivre, 160 gr. de tartrate neutre de potasse et 600-700 centimètres cubes de lessive de soude de densité 1,12; puis, il y ajoutait assez d'eau pour former en tout 1154^{cc},4.

Ces proportions peu commodes ont été ramenées par le calcul à 1 litre de solution par Bödecker (257); on prend alors 34^{gr},65 de sulfate de cuivre, 173 grammes de sel de Seignette et 480 centimètres cubes de lessive de soude de densité 1,14. De toutes parts, on a donné encore une multitude de recettes qui ont été relevées par Rodewald et Tollens (258) et aussi par Von Lippmann (259), et dont le nombre pourrait encore être accru.

Un grand désavantage de toutes les liqueurs appelées en Alle-

magne « *solution de Fehling* », en France, « *liqueur de Barreswill* », est leur propriété de *s'altérer facilement* ; elles fournissent de tout autres résultats si on les emploie après quelques jours, ou après des semaines, ou bien encore alors qu'on vient de les préparer ; V. par exemple (260) ; et ceci a lieu, même lorsqu'on a pris le plus grand soin de les maintenir au frais et dans l'obscurité, de telle sorte qu'autrefois la première règle était d'employer des solutions « récemment préparées ». On évite cet inconvénient, d'après Städelers et Krause, Gräger, Claus, Märcker (261), Rodewald et Tollens, Soxhlet et autres, en conservant la liqueur de Fehling en deux parties séparées (236), qu'on ne mélange qu'immédiatement avant d'en faire usage.

Ces solutions, les seules qu'il convienne d'employer aujourd'hui, se préparent d'après les recettes suivantes qui équivalent à 1 litre de « solution de Fehling » toute faite :

	Solut'on de cuivre.		Solution alcaline de tartrates.
Suivant Rodewald et Tollens.....	34 ^{gr} ,639	} Sulfate de cuivre cristallisé pour 500 c.c. de liquide.	173 gr. sel de Seignette } pour 500 c.c. 60 gr. soude }
Suivant Soxhlet...	34 ^{gr} ,639		173 gr. sel de Seignette. 100 c.c. lessive de soude renfermant 51 ^{gr} ,6 NaOH. La quantité d'eau nécessaire pour faire 500 c. c.
Suivant Allihn....	34 ^{gr} ,600		173 gr. sel de Sei- gnette } pour 125 gr. potasse } 500 c. c.

Ces liqueurs, n'ayant pas exactement la même composition, ne sont pas non plus rigoureusement équivalentes, et l'on doit, lorsqu'on veut utiliser les résultats donnés dans l'une des tables que nous publions plus loin, et obtenir des résultats tout à fait exacts, employer la liqueur de Fehling dont s'est servi l'auteur dont il s'agit.

Fehling avait trouvé que juste 5 milligrammes de dextrose peuvent précipiter à l'état d'oxyde cuivreux tout le cuivre contenu dans 1 centimètre cube de solution de Fehling, de telle sorte que, la liqueur surnageant, le précipité rouge *ne soit plus*

bleuâtre (mais plutôt un peu jaunâtre), et ne renferme *plus de cuivre*. Cependant différents chimistes, ayant fait varier les conditions d'ébullition, de dilution, d'addition de la solution sucrée, etc., ont trouvé qu'il faut tantôt plus, tantôt moins de 5 milligrammes de dextrose pour réagir sur 1 centimètre cube de liqueur de Fehling; de telle sorte que, par exemple, pour des dosages analogues de sucre de lait (263), on a recommandé d'établir le titre par comparaison avec une solution contenant une quantité connue de ce sucre, et que plus tard on est arrivé aux dosages de sucre en poids (V. plus bas).

Le plus souvent, on a travaillé d'après les anciennes données, jusqu'à ce que Soxhlet (236) ait éclairé ces questions d'une lumière pénétrante et déterminé les conditions dans lesquelles on doit opérer. Tout dépend de la concentration, de la façon dont on a fait bouillir la liqueur et dont on a ajouté la solution de dextrose à la liqueur de Fehling, de la concentration de celle-ci; et, suivant la manière d'opérer, il faut de 4,5 à 6 milligrammes de dextrose pour réduire 1 centimètre cube de liqueur de Fehling.

Afin d'obtenir un résultat *toujours le même*, et, par suite, dans lequel on puisse avoir confiance, on doit procéder *exactement* suivant les indications de Soxhlet (qui, du reste, avaient été plus ou moins suivies auparavant par des analystes distingués).

Tout d'abord, on fait un titrage *approximatif* de la solution de dextrose, en prenant 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling (5 centimètres cubes de solution bleue de cuivre, 5 centimètres cubes de solution alcaline blanche), qu'on met avec 30 centimètres cubes d'eau, dans une capsule profonde, et qu'on porte à l'ébullition; puis, on y verse goutte à goutte la solution de dextrose, suivant la méthode usitée antérieurement, jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse après deux minutes d'ébullition et que, la liqueur surnageant, le précipité rouge soit aussi peu coloré que possible. Les centimètres cubes consommés de la solution de dextrose renferment, d'après cela, environ $10 \times 5 = 50$ milligrammes de dextrose.

Alors on étend, si cela est nécessaire, la solution de sucre, de telle sorte qu'elle renferme au plus 1 0/0 (le mieux 0,5 à 1 0/0) de dextrose, on fait alors le dosage en opérant, d'après Soxhlet, dans une capsule profonde ou dans une fiole d'Erlenmeyer,

prenant 100 centimètres cubes de liqueur de Fehling (50 centimètres cubes de solution bleue, 50 centimètres cubes de solution blanche), versant la quantité de dextrose nécessaire d'après l'essai préliminaire, soit de 50 à 100 centimètres cubes, faisant bouillir deux minutes, et recherchant le cuivre dans la liqueur qui surnage le précipité. Si la couleur de celle-ci laisse quelque doute, on filtre un peu de la liqueur, sur un filtre préalablement mouillé, de telle sorte que la filtration soit *rapide*, on enlève le filtre aussitôt qu'on a quelques gouttes de liquide (afin que l'oxyde cuivreux s'oxydant à l'air ne puisse se redissoudre et passer à travers le filtre); après avoir acidulé la liqueur filtrée par l'acide acétique, on la traite par du *ferrocyanure de potassium*, qui produit une coloration rouge sensible, s'il reste encore du cuivre, ce qui prouve qu'il n'y a pas assez de dextrose. D'un autre côté, on peut, si l'on ne trouve pas de cuivre, avoir un excès de dextrose.

On recommence maintenant le dosage en employant, suivant le résultat du premier essai, un peu plus ou un peu moins de solution de dextrose, et l'on s'approchera déjà plus près de la vérité; un troisième ou quatrième essai avec des quantités de dextrose ne différant plus que de 0^{es}, 1 fournira le nombre définitif pour la quantité de sucre à doser.

Dans ces circonstances (une solution de Fehling non étendue, vis-à-vis d'une solution de dextrose à 1 0/0, et une ébullition de 2 minutes), 1 centimètre cube de liqueur de Fehling répond, d'après Soxhlet, à 4^{ms}, 753 de dextrose; 100 centimètres cubes de liqueur indiquent donc 0^{es}, 4753 de dextrose contenu dans la solution de ce sucre qu'on a employé (V. le *Tableau A*, à la fin de la première section de la première partie).

Si l'on n'a pas affaire à du dextrose, mais à des liqueurs renfermant du lévulose, du sucre interverti, du galactose, on ne doit pas se servir du chiffre donné plus haut, mais de celui qui correspond aux sucres en question (V. ceux-ci). Si l'on ignore à quel glucose on a affaire, ce qui se présente souvent dans l'étude des substances végétales, on peut prendre un nombre moyen, par exemple celui du sucre interverti, ou encore l'ancien nombre, 5 milligrammes de glucose correspondant à 1 centimètre de liqueur de Fehling.

Je suis, en général, le mode opératoire de Soxhlet, mais je

prends habituellement de plus petites quantités de liqueur de Fehling, soit 50 centimètres cubes (25 centimètres cubes de solution bleue, 25 centimètres cubes de solution blanche), et je conduis les opérations de telle sorte que, à ces 50 centimètres cubes, j'ajoute la première fois, de la burette, un peu de la solution de dextrose, je fais bouillir, j'ajoute de nouveau du dextrose, je fais bouillir encore, etc., jusqu'à ce que la solution ne soit presque plus bleue; je filtre alors, j'essaie au ferrocyanure, puis j'ajoute un peu plus de dextrose à la même solution bouillante, et j'essaie de nouveau jusqu'à ce que j'aie employé assez de dextrose. Lors du deuxième titrage, je verse d'un seul coup tout le volume de solution sucrée, trouvé lors du premier titrage, moins 0^{co},3, et je titre encore en filtrant, et essayant deux ou trois fois; j'arrive ainsi le plus souvent, lors du troisième titrage, au résultat définitif.

Ces essais des solutions de sucre réducteur, à l'aide de prises successives de solution cuivrique, jusqu'à ce qu'on arrive à la proportion exacte, peuvent être encore modifiés de la façon indiquée entre autres par Reischauer et Kruis (265); on place 5 centimètres cubes de solution sucrée froide dans une série de verres à expériences, qu'on dispose les uns à côté des autres, et dans lesquels on verse des quantités graduellement croissantes de *liqueur de Fehling*; on chauffe alors tous les verres simultanément, et l'on observe dans quel verre il y a eu le plus exactement dépôt de tout le cuivre sans excès restant du dextrose (ou de tout autre sucre réducteur).

Pour faciliter l'*éclaircissement* de la liqueur et le *dépôt* de l'oxyde cuivreux, on a recommandé d'ajouter vers la fin du titrage, à la liqueur bouillante, une ou deux gouttes d'une solution de sulfate d'aluminium (265 a), de *chlorure de zinc* (266) ou de *chlorure de calcium* (267).

Pour rechercher le cuivre dans les liqueurs séparées par filtration de l'oxyde cuivreux, on peut se servir d'autres réactifs comme le sulfure d'ammonium, la teinture de gaiac, avec addition d'autres substances, mais cependant, à ce qu'il me semble, sans qu'il y ait avantage sur la méthode indiquée plus haut. Afin d'éviter la peine des filtrations répétées, Baswitz (268) a recommandé de déposer sur un double papier à filtrer une goutte de liqueur troublée par le dépôt rouge d'oxyde cuivreux,

d'enlever alors le premier papier qui a retenu celui-ci, puis d'humecter l'endroit mouillé du second papier avec une goutte de ferrocyanure de potassium ; ce procédé est certes très commode, mais il est peu sensible. Wicke (269) essaie au chalumeau sur un fil de fer en présence de chlorure d'argent la liqueur surnageante, afin de voir s'il se produit la flamme verte du cuivre.

Lorsqu'on a affaire à des solutions de dextrose pur, on voit toujours très nettement la fin de la réaction ; il en est autrement dans le cas des liquides impurs d'origine végétale ou animale, alors l'oxyde cuivreux ne se dépose pas, il reste en suspension en formant un trouble limoneux, et l'on n'arrive pas même à obtenir des liqueurs filtrées limpides. En pareil cas, on fait subir aux liqueurs une *purification*, consistant à les faire bouillir, à les précipiter par le sous-acétate de plomb ou par l'alcool, étendre de façon à faire un volume déterminé, puis filtrer et enfin faire le titrage (après avoir chassé l'alcool ajouté, ou après avoir précipité l'excès de sel de plomb par le sulfate de sodium).

Si, comme dans l'urine, le glucose (dextrose) est mélangé de beaucoup d'autres substances, ou, si, comme dans l'urine normale, il ne se trouve qu'en très faible proportion, on peut précipiter le dextrose par addition de 3 à 4 volumes d'alcool fort et d'un peu de potasse à l'état de dextrosate de potassium, qui adhère aux parois du vase ; on décante alors, ce qui élimine toutes les impuretés, et l'on dose par la liqueur de Fehling. Ou bien on commence par précipiter par l'acétate et le sous-acétate de plomb certaines impuretés qu'on retient par filtration ; à la liqueur filtrée, on ajoute de l'ammoniaque, ce qui fournit un précipité plombique renfermant tout le dextrose, et d'où celui-ci peut être isolé par l'action de l'acide sulfhydrique (270, 69).

Dosage du dextrose par l'analyse pondérale. — Lorsqu'on a à faire des dosages de sucres isolés, le procédé qu'on vient de décrire est tout à fait à recommander ; mais, si l'on veut mener de front un grand nombre d'essais de cette nature, on arrive plus vite au but en se servant des *procédés de dosage en poids*. Cette méthode recommandée déjà depuis longtemps, d'abord par Scheibler et autres, a été dans ces derniers temps portée au plus haut degré d'exactitude par Soxhlet (236), Märcker (261), Rodewald et Tollens (236) et Allihn (262) : elle consiste à faire bouillir la solution de dextrose avec un *excès* de liqueur de Feh-

ling; on ne précipite pas alors la quantité indiquée plus haut d'oxyde cuivreux, mais une quantité plus grande et, du reste, *variable* suivant l'excès de solution cuivrique employée; mais on a pu constater que, *si les circonstances particulières sont prises toujours les mêmes, les quantités d'oxyde cuivreux restent toujours les mêmes*, en sorte que la quantité d'oxyde cuivreux précipité fournit une mesure pour le dextrose présent. Comme l'oxyde cuivreux est une substance altérable et qui ne se prête pas bien aux pesées, il convient de le transformer, avant de le peser, en *oxyde cuivrique*, ou mieux encore en *cuivre* et de peser ce métal.

Märckeretsur-tout Allihn ont déterminé expérimentalement les quantités de dextrose qui correspondent au cuivre obtenu, et ils ont construit d'après ces données des formules et aussi des tables destinées aux usages pratiques. Pour employer cette méthode, on doit suivre bien exactement les indications des auteurs, y compris toutes les circonstances accessoires. Allihn emploie sa « liqueur de Fehling » dont on a donné plus haut la recette.

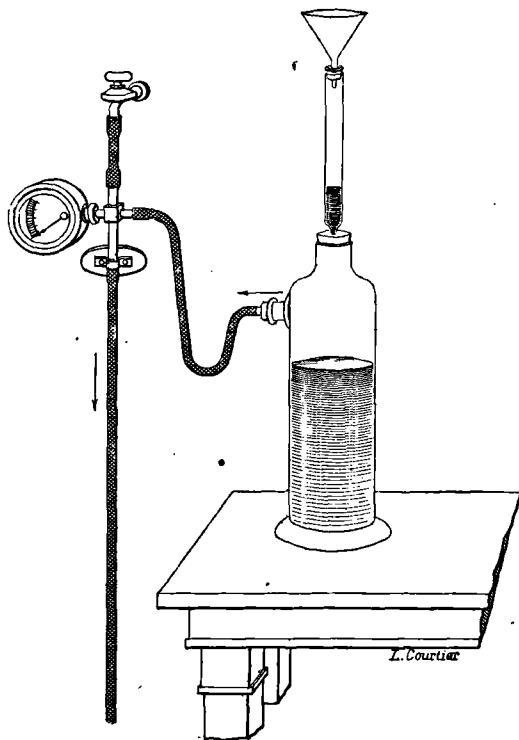


FIG. 1. — Tube à filtrer garni d'amiante, monté sur un flacon bitubulé, avec une trompe à eau de Körtling. (Afin d'éviter la rupture du verre au contact des liquides chauds, il est préférable de remplacer le flacon par un ballon ou matras avec bouchon à deux trous.)

On fait bouillir dans un vase à filtrations chaudes 30 centimètres cubes de solution bleue et autant de solution blanche (en tout 60 centimètres cubes de liqueur de Fehling et 60 centimètres cubes d'eau); puis, on ajoute 25 centimètres cubes de la solution de dextrose à essayer, dont la teneur doit avoir été préalablement amenée à être voisine de 10/0; on fait bouillir de nouveau, puis on recueille rapidement l'oxyde cuivreux précipité sur un filtre d'amiante recommandé par Soxhlet (271), en se servant d'une trompe aspirante (*fig. 1*, p. 73), et on lave aussi vite que possible à l'eau chaude, puis à l'alcool et à l'éther.

Le tube à amiante renfermant l'oxyde cuivreux (séché préalablement ou non) est alors chauffé doucement sur une petite flamme en même temps qu'on y fait passer un courant d'hydrogène, de telle sorte que l'oxyde cuivreux se réduit à l'état de *cuivre*. Finalement on laisse refroidir le tube à amiante chargé de cuivre dans un dessiccateur à acide sulfurique, et l'on mesure l'augmentation de poids.

Au lieu de réduire l'oxyde cuivreux à l'état de *cuivre*, on avait proposé antérieurement de le transformer en *oxyde cuivrique* par évaporation au contact d'acide azotique et calcination, ou bien encore de le doser volumétriquement (272). Tous ces procédés sont surpassés par la méthode précédente.

Nous extrayons de la table d'Allihn les nombres suivants en milligrammes (273):

Cuivre trouvé.	Dextrose.	Cuivre trouvé.	Dextrose.
10	6,1	250	129,2
25	13,5	275	142,8
50	25,9	300	156,5
75	38,3	325	170,3
100	50,9	350	184,3
125	63,7	375	198,6
150	76,5	400	212,9
175	89,5	425	227,5
200	102,6	450	242,2
225	115,9		

Il résulte de ceci que, dans les circonstances indiquées plus haut, 1 gramme de dextrose précipite de 1^{er},8 à 1^{er},95 de *cuivre*, sous forme d'oxyde cuivreux.

β. *Méthodes par le mercure.* — Au lieu d'oxyde cuivrique dont la précipitation par les alcalis est empêchée par l'acide tartrique, on peut aussi employer pour le dosage des glucoses l'*oxyde mercurique* dont la précipitation par les alcalis est empêchée par le *cyanure* ou l'*iodure de potassium*; ce corps est alors réduit à l'état de *mercure métallique*, et, plus il y a eu d'oxyde de mercure détruit, plus il y a de dextrose. Pour la quantité mesurée de solution mercurique, il faut donc d'autant plus de solution de glucose que celle-ci est plus étendue.

Knapp (245) avait recommandé une solution qui, pour 1 litre, renferme 10 grammes de cyanure de mercure et 100 grammes de lessive de soude de densité 1,145 et dont 40 centimètres cubes correspondent à 0^{gr},1 de dextrose. Sachsse (246) prend pour faire 1 litre de liqueur :

18	grammes,	iodure mercurique ;
25	—	iodure de potassium ;
50	—	potasse caustique,

et indique que 40 centimètres cubes de cette liqueur répondent à 0^{gr},1501 de dextrose.

Pour s'assurer de la complète précipitation du mercure, Knapp et Sachsse emploient comme réactif, le premier du *sulfure d'ammonium*, le second une *solution alcaline de chlorure stanneux*.

Comme dans les méthodes par le cuivre, il faut aussi, dans celles par le mercure, faire la plus grande attention à opérer toujours dans les mêmes conditions, autrement on pourrait arriver à des résultats tout à fait inexacts. Comme pour cette autre méthode, on a proposé ici encore de bien des côtés des recettes de toutes sortes que je dois passer sous silence (272); je me bornerai à faire remarquer que, dans les méthodes au mercure également, les nombres correspondants aux divers glucoses sont différents, et je donnerai les nombres trouvés par Soxhlet (274), lors de ses essais des méthodes de Knapp et Sachsse, pour les solutions de dextrose à 1 0/0 (V. le tableau A, p. 280) : 100 centimètres cubes de solution de Knapp correspondent à 0^{gr},201 de dextrose; 100 centimètres cubes de solution de Sachsse correspondent à 0^{gr},3305.

γ. *Méthode par l'argent.* — Il en est encore de même suivant mes propres essais (184), lorsqu'on se sert d'une solution ammoniacale d'un sel d'argent; suivant la quantité des réactifs en présence, le rapport entre le dextrose et l'argent réduit ne reste pas constant.

δ. *Méthode par le ferricyanure de potassium,* en présence de potasse ou de baryte. — Méthode imaginée par Gentele, modifiée et perfectionnée par Stahlschmidt (275), Stammer (276), Sostmann (277).

Dans toutes les méthodes fondées sur la réduction, il faut observer, en outre, que les nombres donnés par Soxhlet et autres pour 1 centimètre cube de liqueur de Fehling, de Sachsse, etc., ne sont exacts qu'à la condition qu'il n'y ait pas d'autres glucoses et, de plus, qu'il n'y ait pas d'autres hydrates de carbone, lesquels, quoique ne possédant pas par eux-mêmes de pouvoir réducteur, influent néanmoins sur celui du glucose, c'est-à-dire augmentent la quantité d'oxyde cuivreux précipité. Tel est, par exemple, le cas lorsqu'on a des mélanges de glucoses avec du *saccharose* ou avec diverses dextrines qui par elles-mêmes ne réduiraient pas les sels métalliques; ces questions prennent de l'importance, surtout lorsqu'on « pèse » l'oxyde cuivreux après avoir fait bouillir la solution sucrée avec un excès de liqueur de Fehling; il faut particulièrement y faire attention, lorsqu'on fait un dosage de *sucre interverti* dans le sucre brut (V. ce mot).

ε. *Méthodes par fermentation.* — On peut doser le *dextrose*, comme du reste tous les glucoses, en mesurant une quantité déterminée de la solution à essayer, ajoutant de la levure et une solution nutritive pour celle-ci, abandonnant la préparation pendant quelques jours à 25-30° et dosant ensuite les produits de la fermentation, *alcool* et *anhydride carbonique*.

On conduit cette opération, soit dans un tube fermé par un bout ou une cloche placée sur le mercure, ou bien encore dans un petit ballon muni d'un tube abducteur, portant d'abord un tube à chlorure de calcium, puis un appareil pour absorber l'anhydride carbonique; le premier procédé s'emploie lorsqu'on opère sur de faibles quantités de matière, le second lorsqu'on traite des quantités un peu plus importantes.

Dans le tube placé sur le mercure, vient se rassembler l'*anhydride carbonique* qui a pris naissance ; on le mesure alors, mais il faut tenir compte de la portion de ce gaz restée en dissolution dans la liqueur fermentée (V. plus bas). Au sortir du ballon à fermentation, l'*anhydride carbonique*, qui se dégage, traverse le tube à chlorure de calcium, et la *perte de poids du petit ballon* ou bien l'*augmentation du poids de l'appareil à absorber l'acide carbonique*, fournit le poids de l'*anhydride carbonique*. Dans la liqueur fermentée, il reste en solution l'alcool qui a pris naissance ; on distille celui-ci, et on le dose dans la liqueur distillée au moyen de *tables alcoométriques* (la meilleure est celle donnée par Hehner) (278).

Il y a lieu de remarquer qu'on trouve rarement la quantité théorique en fait d'alcool ou d'*anhydride carbonique*, parce que souvent la fermentation ne suit pas un cours régulier, et aussi, parce que, comme Pasteur l'a trouvé notamment, même dans une fermentation bien conduite, il s'engendre toujours des produits accessoires, tels que l'*acide succinique* et la *glycérine* (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 215).

D'après mes propres expériences (279), il est préférable de doser l'alcool plutôt que l'*anhydride carbonique*, et l'on obtiendra par le dosage de l'alcool plus aisément des résultats exacts : tandis que, lors d'un dosage d'anhydride carbonique, on s'expose fort à laisser des quantités non négligeables de ce dernier gaz à l'état de dissolution dans la liqueur.

Suivant Pasteur, 0^{gr},4665 de CO² correspondent à 1 gramme de dextrose. Suivant Dragendorff (280), 100 parties de CO² correspondent à 204,54 parties de dextrose.

51,11 parties d'alcool (dans la pratique 45 à 50 parties) correspondent à 100 parties de dextrose.

J'emploie pour les essais par fermentation 50 à 100 centimètres cubes de la solution sucrée à essayer, 2 à 3 centimètres cubes de levure en pâte, fraîche et lavée une fois, et dans le cas où la solution sucrée ne serait pas un suc de fruit ou un produit analogue, qui renferme en lui la nourriture nécessaire à la levure, 40 centimètres cubes d'une décoction de 20 grammes de levure en pâte et 50 centimètres cubes d'eau.

Toujours est-il que la *méthode par fermentation* ne conduit le plus souvent qu'à des résultats approchés.

Lorsqu'on se sert de la *méthode par fermentation*, il faut se rappeler que, non seulement tous les glucoses se comportent ici à la façon du dextrose ou à peu près, mais qu'en outre divers disaccharides ou polysaccharides se dédoublent au contact de la levure en glucoses, qui alors fermentent à leur tour. Ainsi, par exemple, le *saccharose*, et aussi le *raffinose* et le *maltose* fermentent un peu plus lentement que le dextrose, et, dans certaines circonstances, la *dextrine* elle-même peut prendre part à la fermentation.

Pour doser le *dextrose* (ou, pour mieux dire, les glucoses en général) en présence de saccharose, par voie de *fermentation*, on doit, d'après Gayon (284), employer au lieu de levure le *Mucor circinelloïdes*, parce que, d'après Gayon, ce champignon ne fait fermenter que les glucoses, mais non le saccharose.

II. — Lévulose $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *Sucre de fruits, sucre de fruits gauche, sucre de mucilages, sucre de sirop, chylariose* (Soubeyran), *mannitose* ?

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, dans le *sucre des fruits doux*, ainsi que dans beaucoup d'autres organes végétaux, tiges, feuilles, racines, tubercules, aussi dans le *miel*, et particulièrement dans le *sucre interverti* (V. ce mot), provenant de l'action des acides à chaud ou des ferments sur le saccharose, en même temps que le dextrose, on trouve un autre glucose qui, lors de la prise en masse des sucs évaporés, du sucre interverti ou du miel, reste liquide et peut être séparé par expression sous forme de sirop, du dextrose cristallisé ; du reste, le corps ainsi obtenu renferme encore en dissolution beaucoup de dextrose ou d'autres sucres. C'est le glucose isomère du dextrose, appelé aujourd'hui, à cause de son fort pouvoir rotatoire gauche, *lévulose*, antérieurement *sucre de fruits*, ou *sucre de mucilages*. Ainsi que le dextrose prend naissance aux dépens de l'amidon ou d'autres hydrates de carbone avec fixation d'eau, le *lévulose* s'engendre de même en partant d'hydrates de carbone très condensés, lorsqu'on les traite par les acides étendus, par les ferments ou même par l'eau chaude.

En outre du saccharose, il y a lieu de citer ici particulièrement

l'*inuline* (282, 282 a), laquelle chauffée avec les acides, ne paraît fournir que du *lévulose* ;

Raffinose (283) donne, en outre, du *galactose* et vraisemblablement du dextrose ;

Lévilane (284), gomme décrite par von Lippmann, provenant des mélasses de betteraves. Comme celle-ci, traitée par l'acide azotique, fournit, en outre, de l'acide mucique, elle doit, en tous cas, renfermer aussi du *galactose* (Tollens) ;

Triticine (285), gomme provenant de la racine de chiendent ;

Scilline (286) et *sinistrine* (287), hydrates de carbone amorphes provenant de l'oignon de mer, ou scille ;

Léviline (288), ou *synanthrose*, des tubercules de topinambours ;

Inuloïde (289), des mêmes tubercules ;

Léviline du seigle (290) ;

Irisine de l'*Iris pseudacorus* (291).

Comme le dextrose, le *lévulose* se présente aussi assez souvent dans les mélanges de glucoses qui résultent de l'hydrolyse d'autres hydrates de carbone ou glucosides.

Dans certaines urines, notamment celles qui sont chargées de bile, on trouve, suivant Cotton (292), du *lévulose* ; mais on n'a pas recherché si la rotation gauche est due réellement à du *lévulose*, ou bien à d'autres substances lévogyres, comme les acides glycuroniques, les acides étudiés par Külz et von Mering, etc. (V. p. 69).

La *mannite* engendre par voie d'oxydation, au moyen de la mousse de platine, du *permanganate de potassium*, ou de l'oxygène électrolytique, un glucose liquide et lévogyre, que Gorup-Besanez a appelé *mannitose* (292, 293).

D'après les recherches de Dafert (294) et de E. Fischer (295, 37), le produit principal contenu dans ce sucre est le *lévulose*, accompagné d'un autre produit qui fournit avec la phénylhydrazine un dérivé $C^{12}H^{22}Az^2O^5$, fusible à 188°, et qui a été nommé provisoirement *isomannitose*. Hecht et Iwig ont obtenu aussi un produit cristallisé (293 a) (V. *Mannose*, 2° partie).

Du *mannitose*, ou du *lévulose*, c'est-à-dire des sirops réducteurs soit lévogyres, soit inactifs, prennent encore naissance lors de certaines fermentations de la *mannite* (296), et aussi par l'action du *Bacterium aceti* et du *Bacterium xylinum* sur cette substance (296 a).

Berthelot annonce, en outre, que les glucoses obtenus par lui lors de ces fermentations ont fourni de l'acide mucique.

En partant de l'*isoglucosamine*, provenant du *dextrose*, Fischer et Tafel (1155) ont obtenu, par l'action de l'acide azoteux, du *lévulose*.

PRÉPARATION. — Pour préparer le *lévulose*, on emploie soit l'*inuline*, soit le *sucre interverti*.

a. L'*inuline* est chauffée avec de l'acide sulfurique très étendu (Bouchardat et aussi Jungfleisch et Lefranc [297]); après élimination de l'acide au moyen d'une base appropriée et traitement par le noir, on évapore à la température la plus basse possible. Ou bien encore, on chauffe l'*inuline* au bain-marie dans des flacons bouchés, pendant cent vingt heures (298) ou seulement quinze à vingt-quatre heures (299); la solution jaunâtre résultant de ce traitement est alors évaporée après décoloration par le charbon.

Il faut alors faire cristalliser le sirop obtenu de cette manière; ceci a lieu, suivant Jungfleisch et Lefranc (297), si on le fait digérer avec de l'alcool absolu froid, plusieurs fois renouvelé. De cette façon, l'eau qui se trouve encore dans le sirop s'élimine ainsi que certaines impuretés et particulièrement les produits de condensation qui se sont formés par l'action des acides, ou lors de l'évaporation; peu à peu il se sépare de fines aiguilles et, au bout de quelque temps, la masse se prend en une bouillie cristalline.

b. Suivant Dubrunfaut, on peut tirer le *lévulose* du *sucre interverti*, en formant du *lévulosate de calcium*, lequel est peu soluble dans l'eau froide, contrairement au *dextrosate de calcium*.

Dubrunfaut (328) refroidit dans l'eau glacée une solution de 10 grammes de *sucre interverti* (V. ce mot) dans 100 centimètres cubes d'eau, il ajoute 6 grammes de *chaux éteinte* aussi finement pulvérisée que possible; celle-ci se dissout tout d'abord, puis le tout se prend en masse cristalline. On presse le *lévulosate de calcium* qui s'est séparé; on le reprend par l'eau, on décompose par l'acide carbonique, oxalique ou sulfurique, on filtre, on décolore par le noir, et l'on évapore. Girard (301) donne à ce sujet des prescriptions particulières, parmi lesquelles nous retenons ceci, qu'il lave plusieurs fois à l'eau les gâteaux de *lévulosate*

de calcium, et les presse de nouveau, afin de mieux éliminer le dextrose. et que, pour mieux concentrer la solution de lévulose, il élimine l'eau de celle-ci par voie de congélation. Du sirop de lévulose ainsi préparé, on peut alors extraire des cristaux en suivant le procédé de Jungfleisch et Lefranc (297).

Lors de la préparation du *lévulose* et de sa séparation d'avec les autres glucoses, on peut encore utiliser la propriété qu'il possède de se dissoudre à chaud d'une manière notable dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, ce qui n'a lieu qu'à un bien moindre degré pour les autres glucoses ; cependant la séparation par ce moyen est difficile (302).

Le lévulose pur cristallise en agrégats sphériques d'aiguilles longues de 10 millimètres au plus, de composition C⁶H¹²O⁶. Il fond à 93° et perd graduellement à 100° de l'eau en formant un produit incristallisable et déliquescent ; lorsqu'il renferme encore de l'alcool, il tombe en déliquescence au contact de l'air ; cette propriété est moins marquée, s'il a été absolument débarrassé d'alcool (297).

Il est presque insoluble dans l'alcool absolu froid, il se dissout au contraire notablement dans l'alcool absolu et l'éther à l'ébullition, et par refroidissement ne se reprécipite pas immédiatement.

A 100°, il perd de l'eau et engendre des produits de condensation, qui sont beaucoup plus actifs optiquement que le lévulose. V. aussi (303).

ROTATION SPÉCIFIQUE DU LÉVULOSE

Sur la *rotation spécifique* du lévulose, on a publié beaucoup de travaux. On a longtemps admis pour le lévulose non cristallisé, la valeur $[\alpha]_J = -106^\circ$, à 14°, donnée par Dubrunfaut, ce qui correspond approximativement à $[\alpha]_D = -92^\circ,9$. Si l'on admet, avec Dubrunfaut, que le lévulose offre un pouvoir rotatoire 2,5 fois plus fort que celui de l'inuline qui lui a donné naissance, en combinant cette hypothèse avec le pouvoir rotatoire, donné par Lescœur et Morelle, soit $-36^\circ,44$, on trouve pour le lévulose $-81^\circ,99$ (304). Kiliani a trouvé (282) pour $c = 1$ à 4 0/0, $[\alpha]_D = -92$ à -93° ; Krusemann, Dragendorff, Jodin,

ont trouvé d'autres nombres, etc. Suivant les nouvelles recherches de Herzfeld, Börnstein et Winter (309, 310), on trouve pour le lévulose cristallisé, en solution à 20 0/0, et à la température de 20°, $[\alpha]_D = -71^{\circ},4$. Enfin, Rotondi et Zechini (1104) ont trouvé de nouveau -100° environ.

Connaissant la rotation du sucre interverti (305), si l'on en déduit par le calcul celle du lévulose, on trouve encore d'autres nombres, ainsi pour la température de 0°, $[\alpha]_D = -108^{\circ},5$ et pour celle de 20°, $[\alpha]_D = -95^{\circ},7$, chiffres qui se rapprochent de ceux trouvés par Dragendorff et par Kiliani.

Contrairement à ce qui a lieu pour les autres glucoses, le lévulose possède une rotation spécifique, qui varie fortement avec la température. A mesure que la température s'élève, la rotation décroît sensiblement (en valeur absolue), suivant Dubrunfaut; $[\alpha]_J$ tombe de -106° pour la température de 14°, à -53° , pour celle de 90° (306).

Par l'action du chlore et de l'oxyde d'argent, Hlasiwetz et Habermann (307) ont obtenu de l'acide glycolique. Kiliani (308) a obtenu le même acide, soit par le brome et l'oxyde d'argent, soit par l'oxyde d'argent seul. Herzfeld et Börnstein (309) et Winter (410), par l'action du brome et de l'oxyde de plomb, de l'oxyde mercurique et de l'eau de baryte sur le lévulose, ont obtenu, comme produit d'oxydation, de l'acide trioxybutyrique $C^4H^8O^4$, peut-être identique avec l'acide érythroglucique, obtenu par Lamparter et par Sell, en partant de l'érythrite (V. Dict. de Ladenburg, t. I, p. 482). Hönig a obtenu le même acide (311).

Par l'acide azotique, V. Rose croyait avoir retiré du lévulose (c'est-à-dire de l'inuline, qui se transforme aussitôt en lévulose), de l'acide malique, et aussi des acides oxalique et acétique. Suivant Dragendorff (311 a), il s'engendre beaucoup d'acide oxalique, peu d'acide saccharique; suivant Hornemann (312 a), il se fait de l'acide racémique; suivant Kiliani (282), des acides tartrique inactif, glycolique, formique, oxalique, mais point d'acides saccharique, tartrique ordinaire, malique, acétique.

Au contact de l'hydrogène naissant, le lévulose se transforme en mannite à la façon du dextrose, mais, comme l'indique Scheibler, plus aisément (V. pour la bibliographie l'article dextrose), et cela sans qu'il se dégage d'hydrogène (du moins au début).

Chauffé avec des acides, le lévulose se décompose à la façon

du dextrose, mais beaucoup plus aisément que ce dernier, comme l'ont trouvé Von Grote et Tollens (312), Sieben (313), Conrad et Guthzeit (314); ces derniers auteurs ont opéré quantitativement.

Avec les *alcalis*, le lévulose *brunit* rapidement, surtout à chaud et se décompose; avec la *chaux*, il s'engendre aisément de la *saccharine* (313 a); l'*ammoniaque*, à la longue, décompose aussi le lévulose.

Le *lévulose* fermente facilement au contact de la levure, en formant de l'*alcool* et de l'*anhydride carbonique*, cependant d'une manière un peu moins rapide que le dextrose (300), en sorte qu'à la fin de la fermentation du mélange de dextrose et de lévulose, ce dernier se trouve en plus forte proportion qu'au commencement, par rapport au premier, et que, souvent, on le retrouve presque seul dans les liqueurs non complètement fermentées, ce qui antérieurement avait conduit à admettre la *fermentation élective* (315). (Du vin incomplètement fermenté se montre faiblement lévogyre.)

Le lévulose se combine avec les *bases*, comme le dextrose; les combinaisons formées se décomposent aisément en *jaunissant*, comme celles du dextrose, surtout à chaud.

Lévulosate de sodium C⁶H¹¹O⁶Na (316). — Masse blanche déliquescente.

Lévulosate de calcium. — Contrairement à ce qui se passe pour le dextrosate de calcium, le lévulose fournit des sels calciques *peu solubles dans l'eau froide*, qu'on obtient en additionnant d'un *lait de chaux* une solution de *lévulose pur* ou de *sucre interverti* (317). Le sel de Dubrunfaut, 2C⁶H¹²O⁶, 3CaO forme de petites aiguilles solubles dans 333 parties d'eau froide; Peligot (318) et aussi Herzfeld et Winter (310) ont obtenu des aiguilles de composition C⁶H¹²O⁶, Ca(OH)², solubles à 15° dans 137 parties d'eau froide, et qui, séchées à l'air, renferment encore une molécule d'eau.

Avec la *potasse*, la *baryte* et l'*oxyde de plomb*, il existe des combinaisons semblables (319); de plus, le lévulose possède la propriété de dissoudre l'*azotate de bismuth* particulièrement. Cette solution, soumise à l'action de la chaleur, se décompose avec déflagration explosive (310), et fournit, lorsqu'on la traite par l'*alcool*, du *lévulosate de bismuth*, qui fait explosion par la chaleur.

En solution acétique, la *phénylhydrazine* fournit, d'après E. Fischer (320), de la *phényllévulosazone* $C^{18}H^{22}Az^4O^4$, fusible à 204° , comme la *phényldextrosazone* (V. *dextrose*), et *lévogyre* (1155) (V. aussi, 2^e partie, *glucose*, *mannose*, *fructose*, etc.)

L'*acide chlorosulfurique* (204) donne avec l'*inuline* un *acide lévulose-tétrasilfurique*, instable et optiquement actif.

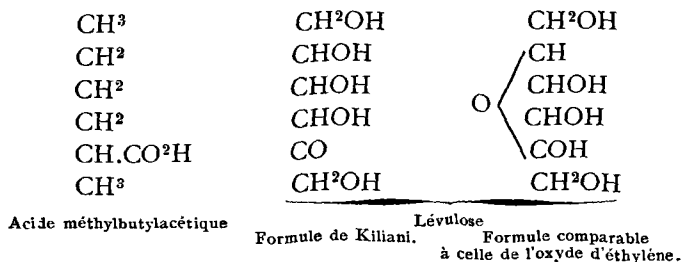
Le *chlorure d'acétyle* paraît fournir (321) un *acétochlorhydrose*, comme dans le cas du *dextrose*.

On n'a pas obtenu de combinaison avec les *chlorures de sodium* ou de *potassium*, mais bien avec le *chlorure de plomb* (310).

Chauffé avec l'*aniline*, le *lévulose* engendre des cristaux d'une *glucose-aniline* $C^{12}H^{17}AzO^5$ (322).

Avec l'*acide cyanhydrique* assez concentré, le *lévulose* forme une *cyanhydrine* cristallisée $C^6H^{13}O^6.CAz$, en aiguilles incolores, groupées autour d'un centre, fusibles à $110-115^\circ$ (323, 1155) ; celle-ci, décomposée par l'*acide chlorhydrique*, engendre l'*acide lévulose-carbonique* et sa *lactone* $C^7H^{12}O^7$, fusible à $126-130^\circ$, laquelle, chauffée doucement avec l'*acide iodhydrique*, donne par voie de réduction une *lactone oxyheptylique* $C^7H^{12}O^2$, bouillant à 220° , et, par une action plus forte, un *acide heptylique* $C^7H^{14}O^2$, bouillant à $209^\circ,6$.

Ce dernier est l'*acide méthyl-butylacétique* (*méthyl-2-hexanoïque*). Il en résulte, suivant Kiliani, que le *lévulose* possède une *formule acétonique*; on peut cependant représenter aussi bien sa constitution par une des formules données plus haut (V. p. 11).



DÉTERMINATION ANALYTIQUE DU LÉVULOSE

a. QUALITATIVE. — Les réactions du lévulose sont presque identiques à celles du dextrose : ainsi le lévulose se comporte vis-à-vis des solutions métalliques alcalines, etc., de la phénylhydrazine, et autres réactifs, comme le fait le dextrose ; on peut cependant employer comme caractères distinctifs la formation d'un sel de calcium peu soluble et la rotation gauche de la lumière polarisée, surtout après que, par l'action de l'alcool absolu et de l'éther, on a autant que possible débarrassé le lévulose des autres glucoses ; on peut encore remarquer la facile décomposition d'un glucose lévogyre, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique, s'il y a du lévulose dans le mélange. Les réactions colorées au contact des phénols, notamment la résorcine, ont lieu avec le lévulose pur ou mélangé d'autres sucres, plus aisément qu'avec d'autres sucres, et elles ont lieu même à froid, en présence d'acide chlorhydrique (Seliwanoff [1105]). On peut noter encore l'absence de formation d'acides saccharique et mucique lorsqu'on chauffe le lévulose avec l'acide azotique (324).

b. QUANTITATIVE. — On détermine quantitativement le lévulose par la polarisation à la façon du dextrose et en prenant les mêmes précautions. Pour le lévulose, en particulier, il faut avoir soin d'opérer à une température déterminée, puisque la température exerce une grande influence sur la rotation du lévulose (V. plus haut). Le dosage est très difficile lorsqu'on a affaire à des mélanges de lévulose avec d'autres glucoses, tels que le dextrose, ou avec le saccharose. On peut alors se servir des données de Herzfeld et Winter et aussi des prescriptions de Neubauer et Dafert (324), pour déterminer la composition d'un mélange de glucoses en combinant l'action sur la liqueur de Fehling et le pouvoir rotatoire. Peut-être y aurait-il lieu d'utiliser l'observation de Scheibler (325) que le lévulose absorbe presque quantitativement l'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium.

Le lévulose réduit de la solution de Fehling un peu moins

d'oxyde cuivreux que le dextrose ; 100 centimètres cubes de liqueur de Fehling sont réduits d'après Soxhlet (326), par 0^{gr},5144 de lévulose (au lieu de 0^{gr},4753 de dextrose), en solution à 1 0/0 sans autre dilution. Les nombres de Soxhlet ont été déduits de ceux que fournit le *sucre interverti* (dextrose et lévulose).

Lehmann (327) a expérimenté sur le lévulose pur et donné une table pour le *dosage pondéral* de ce sucre.

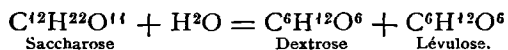
Le lévulose possède à peu près le même pouvoir réducteur que le galactose (326).

Lorsque le lévulose est mélangé de dextrose (ou d'un autre glucose moins sensible à l'action des acides), on peut encore déterminer la somme des glucoses à l'aide de la liqueur de Fehling, puis, suivant les prescriptions de Sieben (313), détruire le lévulose par l'acide chlorhydrique et, après neutralisation par la lessive de soude, doser le *dextrose* restant ; la *différence* devra donc être comptée comme *lévulose* (V. aussi *sucre interverti*).

APPENDICE AU DEXTROSE ET AU LÉVULOSE

Sucre interverti

Comme on l'a dit plus haut, le sucre de canne, chauffé ou seulement abandonné longtemps à froid au contact des acides, ou bien encore sous l'influence de certains ferments, se dédouble en fixant une molécule d'eau, et les deux groupes à 6 atomes de carbone contenus dans le saccharose se trouvent ainsi séparés par voie d'hydrolyse :



Comme le saccharose est *dextrogyre* et que le mélange résultant de l'hydrolyse est *lévogyre*, et présente par conséquent un *pouvoir rotatoire opposé* ou *inverse*, on dit alors qu'on a *interverti* le sucre, ou qu'il s'est produit du *sucre interverti*.

Le mélange très sucré ainsi engendré constitue après évaporation un sirop limpide, incolore, qu'on avait anciennement considéré comme formé d'un corps unique. Mais, au bout d'un temps plus ou moins long, le sirop devient blanchâtre, épais, puis finit par se prendre en une *masse mielleuse*, d'où le *dextrose* se dépose en cristaux.

Dubrunfaut (328) le premier, a montré que, en outre du dextrose, le sirop renferme du *lévulose*, et aujourd'hui, tous les chimistes sont d'accord (à l'exception de Maumené [328]) pour dire que le sucre de canne fournit par interversion *molécules égales de dextrose et de lévulose*, d'autant que les propriétés observées pour le sucre interverti cadrent avec celles d'un pareil mélange fait synthétiquement, ainsi que s'en est assuré von Lippmann (329); seul, le pouvoir rotatoire spécifique trop faible trouvé pour le lévulose (— 71°,4, au lieu de — 95°) par Herzfeld ne s'accorde pas (310).

Maumené (311) pense qu'en outre du dextrose et du lévulose il se fait d'autres glucoses en parties inactifs (inactose?), doctrine contre laquelle von Lippmann, entre autres, s'élève avec énergie.

Des mélanges tels que le sucre interverti, se trouvent dans les baies et fruits sucrés (V. plus haut) de diverses natures (60), dans les fleurs (63), dans les feuilles (331, 332, 333), et comme cela se conçoit aisément, dans le miel récolté sur les fleurs (313).

On doit remarquer ici que ce n'est que dans des cas exceptionnels, qu'on a pu constater que ces mélanges sont formés de parties égales de dextrose et de lévulose, sans mélange d'autres glucoses ou de saccharoses. Au contraire, on a fait voir que, dans les feuilles d'ampelopsis, par exemple (333), le lévulose domine par rapport au dextrose, et que dans d'autres cas, comme dans le miel, on trouve souvent en outre du saccharose.

On prépare toujours le *sucre interverti* pur en partant du saccharose. Pour cela, on doit faire attention, d'une part, à ce que l'acide soit assez énergique pour ne laisser aucune portion de sucre inaltéré, et, d'autre part, il ne faut pas le faire agir trop énergiquement, afin de ne pas décomposer les glucoses formés.

On a donné pour cela plusieurs recettes :

a. INVERSION DANS UN BUT ANALYTIQUE. — La recette donnée d'abord par Clerget (334) et employée jusqu'en ces derniers

temps (335), consiste à chauffer au bain-marie à 68-70°, pendant quinze minutes, 100 centimètres cubes de solution sucrée avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré.

Nicol (336) dissout 1^{er},25 de sucre de canne dans 200 centimètres cubes, ajoute 10 gouttes d'acide chlorhydrique de densité 1,11 et chauffe une demi-heure à 100°, puis sature la solution par le carbonate de sodium, étend de manière à former 250 centimètres cubes, enfin procède au titrage; ou bien encore, on peut chauffer pendant trois heures à 130° en tube scellé, 2 grammes de sucre avec de l'acide sulfurique très étendu de concentration déterminée, etc.

Soxhlet (337) et aussi Meissl (338), pour faire le dosage, chauffent trente minutes au bain-marie à 100°, 9^{er},5 de sucre, 700 grammes d'eau, 100 centimètres cubes d'acide sulfurique 1/5 normal, puis neutralisent par une lessive titrée de soude, enfin étendent à 1 litre.

Dans ces derniers temps, Gubbe (339) a fait un grand travail sur l'*inversion du saccharose*, et a étudié l'action sur celui-ci des acides chlorhydrique, sulfurique et oxalique. Lorsque les solutions de sucre et les acides sont concentrés, il se fait aisément des décompositions plus profondes, et ce n'est qu'avec l'*acide oxalique* qu'on arrive à avoir une solution incolore à 70 0/0 de sucre interverti, tandis qu'avec les acides sulfurique et chlorhydrique on peut, tout au plus, obtenir incolores des solutions à 10 0/0.

b. INVERSION DE GRANDES QUANTITÉS DE SUCRE DE CANNE. — La recette de Soxhlet consistant à chauffer le sucre avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique a déjà été donnée à l'article du *dextrose*.

Von Lippmann (305) produit l'interversion du saccharose par l'*acide carbonique*. Des solutions de sucre saturées à froid d'acide carbonique se transforment en sucre interverti très lentement à froid, plus rapidement à l'aide d'une douce chaleur et sous pression: et, si l'on opère en flacons bouchés à 100°, la transformation est complète en une demi-heure à une heure.

Pour la fabrication en grand du sucre interverti, V. Mau-
mené, Cail et C^{ie} (340), et aussi Follenius (341). Sur l'emploi du
sucre interverti en guise de miel, V. Herzfeld (342). Lorsque par

expression on débarrasse le sucre interverti pris en masse du sirop qui l'imprègne, et qu'on purifie les tourteaux obtenus, par des cristallisations répétées, on obtient du *dextrose* avec toutes ses propriétés (V. plus bas).

Du reste, on peut aussi de ce sirop extraire des *combinaisons moléculaires instables de dextrose et de lévulose*, car, suivant Berthelot (313), en abandonnant à lui-même du sucre interverti pendant des années, ou même plusieurs dizaines d'années, on obtient de semblables cristaux, qui se scindent en leurs constituants, lorsqu'on essaye de les faire recristalliser. La masse blanche qu'on trouve dans les fruits sucrés doit se composer en partie de telles combinaisons (Tollens).

PROPRIÉTÉS DU SIROP DE SUCRE INTERVERTI. — Ce corps est peu soluble dans l'alcool absolu, à froid, tout à fait insoluble dans l'éther. L'alcool absolu bouillant et surtout des mélanges d'alcool et d'éther extraient de notables quantités de lévulose.

Chancel (344) et récemment Burckhardt (345) ont publié une table donnant les *densités* à 0° des solutions de sucre interverti de différents teneurs, les nombres de densités sont un peu plus élevés que les nombres correspondants offerts par des solutions de saccharose d'égal concentration, ce qui doit provenir de la contraction qui se produit lors de l'inversion du saccharose.

Les solutions de sucre interverti sont *lévogyres* ; suivant von Lippmann (305), pour une concentration de 17^{gr},21 par 100 centimètres cubes, on a, aux températures suivantes, pour $[\alpha]_D$:

0°	10°	20°	30°
— 27°,9	— 24°,5	— 21°,4	— 18°,0

ce qui s'accorde avec la rotation calculée pour un mélange à parties égales de dextrose et de lévulose, si l'on prend pour le lévulose, à 20°, $[\alpha]_D = -95°,5$ (V. plus haut). (Pour les autres résultats, V. [305].)

Burckhardt (V. plus haut) donne, pour $t = 0°$, la formule :

$$[\alpha]_D = - (27°,19 - 0°,004995 p + 0°,002391 p^2).$$

Gubbe donne, pour $t = 20°$, la formule :

$$[\alpha]_D = - (19°,657 + 0°,03611 c),$$

dans laquelle c est le nombre de grammes de sucre interverti contenu dans 100 centimètres cubes de solution.

On a souvent mesuré, en vue des analyses saccharimétriques, la grandeur de la rotation lévogyre que montrent, après interversion dans l'appareil à compensateur de quartz de Scheibler ou de Soleil-Duboscq, des solutions de sucre qui montraient primitivement une solution de 100° vers la droite.

Clerget (334) a donné cette règle que, à 100° de rotation droite, offerte primitivement par la solution non intervertie, correspond après inversion une rotation gauche de $44^\circ - 0^\circ,5 t$, t étant la température de la solution en degrés centigrades. Tuchschildt (346), au lieu de cette dernière valeur, prend $44^\circ,16 - 0^\circ,506 t$. Dans ces derniers temps, Gubbe (339) a trouvé, d'accord avec les anciennes observations de Biot, etc., que cette quantité varie toujours un peu, non seulement avec la concentration et avec la température, mais aussi avec la méthode et l'acide employés pour faire l'inversion, avec le fait que cet acide a été ou non neutralisé; et, de fait, R. Creydt (335) et F. Woolff (347) ont trouvé un résultat semblable, savoir que $+ 100^\circ$ équivalent à $- 32^\circ$ ou $32^\circ,5$, soit $[\alpha]_D = - 20^\circ,2$, si l'on emploie $26^{gr},408$ par 100 centimètres cubes; en suivant à la lettre les indications de Clerget lors de l'interversion et, d'après celles-ci, ne neutralisant pas l'acide.

Comme la rotation du lévulose diminue lorsqu'on chauffe, il en est de même de celle du sucre interverti, et celle-ci devrait être absolument nulle à $87-88^\circ$ (305).

Les solutions alcooliques de sucre interverti tournent de moins en moins à mesure que l'alcool est plus fort, elles peuvent même être inactives (348).

La chaux diminue la rotation du sucre interverti; il en est de même d'une petite quantité d'acétate de plomb (349), tandis que de grandes quantités de ce dernier corps augmentent fortement la rotation.

Si l'on évapore à sec du *sucre interverti*, surtout à une température assez élevée ($120^\circ-130^\circ$), il devient *dextrogyre*, mais reprend son pouvoir *lévogyre* si on le chauffe avec des acides. Il faut tenir compte de ce fait, lorsqu'on opère sur du sucre interverti mélangé de saccharose (143).

Le dosage de petites quantités de sucre interverti se fait, le

plus souvent, par la liqueur de Fehling. Suivant Soxhlet (350), le sucre interverti possède un pouvoir réducteur plus faible que le dextrose (96 : 100), car 100 centimètres cubes de liqueur de Fehling non étendue sont réduits par 0^{gr},4941 de sucre interverti en solution à 1 0/0 (1 centimètre cube de liqueur de Fehling correspond à 4^{mg},94 de sucre interverti).

Si la solution de sucre interverti n'est pas pure, mais mélangée de saccharose, il se dépose une plus grande quantité d'oxyde cuivreux ; ces rapports numériques ont été étudiés par divers auteurs, et les résultats ont été formulés en *tables*, notamment par Meissl (338) Zulkowski, Herzfeld (352).

Soxhlet (351) a aussi étudié l'action du sucre interverti sur les solutions alcalines de mercure de Sachsse et de Knapp ; il existe, en outre, des *tables* et des formules qui permettent de doser les éléments constitutifs d'un mélange de glucoses, en combinant les résultats fournis par la polarisation et par les liqueurs de Fehling, de Sachsse et de Knapp. Nous renverrons aux travaux originaux, par exemple (352, 353).

Dans ces derniers temps, on s'est beaucoup occupé de la question de savoir si, dans le cas où un sucre commercial, un sirop, etc., précipitent de l'oxyde cuivreux par la liqueur de Fehling, ceci provient réellement de la présence du sucre interverti ou du glucose. En fait, on doit être très prudent en pareille matière, parce que même le saccharose pur, bouilli longtemps avec la liqueur de Fehling, en précipite un peu d'oxyde cuivreux, et parce que cette réduction peut aussi être occasionnée par des substances très éloignées chimiquement des glucoses. Aussi Herzfeld (353) et Bodenbender (354) ont proposé, qu'avant de faire réagir la liqueur de Fehling ou toute autre solution analogue sur la liqueur à essayer, on chauffât d'abord celle-ci avec de la soude, parce qu'on *détruit* ainsi le sucre interverti et qu'on l'empêche de réagir sur la liqueur de Fehling. Si l'on trouve donc une différence entre le pouvoir réducteur avant et après le chauffage au contact de la soude, c'est qu'il y a du sucre interverti ou du glucose. (V. aussi Bodenbender) (355).

Au lieu d'opérer ainsi, il est cependant bien préférable, suivant Bodenbender et Scheller (355), d'employer le *réactif de Soldani* (solution de carbonate de cuivre dans le bicarbonate de potassium) (V. *dextrose*), qui n'est pas du tout réduit par le sac-

charose. Des recettes proposées par Biggart et Patterson ont été énergiquement repoussées par Herzfeld.

III. — Galactose $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *lactose*, *lactoglucose*.

En raison de la confusion possible avec le sucre de lait qu'on appelle souvent aussi *lactose*, le nom de *galactose* proposé par Berthelot doit être préféré aux autres.

Le *galactose* s'engendre accompagné de dextrose, comme Pasteur l'a fait voir nettement le premier (356), lorsqu'on chauffe le sucre de lait avec des acides étendus, il s'engendre de même par l'hydrolyse de bien d'autres hydrates de carbone (Muntz [1137]) comme les suivants : α -*galactine* (357), γ -*galactane* (794), *paragalactane* (793), *lactosine* (358), *agar-agar* (359), *mousse de Carrageen* (360), *raffinose* (283). La *gomme arabique* fournit tantôt du *galactose*, tantôt de l'*arabinose* (361), parfois peut-être les deux à la fois. Le γ -*arabinose* de O'Sullivan (262) doit être du *galactose*.

Il pourrait encore se faire qu'un glucose extrait du lierre ou de son glucoside (365 a) soit, d'après son pouvoir rotatoire, du galactose non absolument pur. Les substances qui renferment du *galactose* paraissent toutes fournir de l'*acide mucique* lorsqu'on les chauffe avec de l'acide azotique (360, 1157).

Pour *préparer* le galactose, on fait bouillir du *sucre de lait* pendant quelques heures avec de l'acide sulfurique étendu (363), ou avec de l'acide chlorhydrique (364); on évapore après élimination des acides, et l'on obtient au bout de quelques jours, semaines ou mois, des cristaux qu'on purifie par de multiples expressions et recristallisations. Prismes et aiguilles, hexagones microscopiques, fusibles à 168° (365). Le galactose cristallise par refroidissement de ses solutions saturées à chaud, plus vite que le dextrose.

Ainsi que l'a trouvé Pasteur, le galactose est plus fortement dextrogyre que le dextrose; suivant les recherches de Meissl, qui s'accordent avec celles de Pasteur, Soxhlet, Rindell (378) et aussi de Kent et Tollens, von Lippmann, etc., on a :

$$[\alpha]_D = 83^{\circ},883 + 0^{\circ},0785 p - 0^{\circ},209 t.$$

Les nombres donnés par Fudakowski, s'écartant de ceux-ci, doivent avoir été trouvés sur du galactose impur.

Il se produit de la *birotation*, aussitôt après la dissolution. Meissl a observé $[\alpha]_D = 130^\circ-140^\circ$; V. aussi Pasteur (379).

Avec les *alcalis*, le galactose se colore en *jaune*. Avec un lait de chaux, il doit se faire de la *saccharine* (380).

Avec la *phénylhydrazine*, il se fait à chaud de la *phénylgalactosazone* C¹⁸H²²Az⁴O⁴, aiguilles jaunes qui, chauffées rapidement, fondent à 193° d'après E. Fischer (381) (170-171°, Scheibler [382]; 184-186°, Tollens [373]). Il s'engendre d'abord de la *galactose-phénylhydrazone* C⁶H¹²O⁵.Az²H.C⁶H⁵, fusible à 158°.

Avec l'*amalgame de sodium*, il se fait, entre autres alcools, de la *dulcite* (366).

Bouilli avec des *acides* assez concentrés, le *galactose* offre à peu près la même résistance que le dextrose; après un chauffage prolongé, il se fait de l'*acide lévulique* (367).

Les *acides sulfurique* (154) et *chlorosulfurique* (204) engendrent aisément des acides conjugués peu stables.

Les *agents oxydants* décomposent le galactose.

Avec l'*acide azotique*, il se forme 75-78 0/0 d'*acide mucique* (deux fois plus qu'en opérant de même avec le sucre de lait) (368).

L'*hydrate cuivrique* engendre des *acides* carbonique, formique, *lactique*, et un peu d'*acide glycolique*.

Le *brome* et l'*oxyde d'argent* forment de l'*acide galactonique* à lactone C⁶H¹⁰O⁶, qu'on appelle aussi parfois *acide lactonique* (369).

L'*oxyde d'argent* fournit, entre autres produits, des *acides glycolique* et *galactonique* (Kiliani [369]).

Au contact de la *levure*, le galactose ne fermente pas, suivant Kiliani (370) et Koch (371); au contraire, il fermente aisément suivant von Lippmann (372) et aussi Pasteur. D'après Herzfeld et Heyduck, la fermentation n'a pas lieu avec la levure pure. V. dans le Mémoire de von Lippmann (373).

D'après les recherches de Stone et Tollens, le galactose fermente au contact de la levure de bière ordinaire, plus lentement, il est vrai, que le dextrose, mais cependant d'une façon presque complète. Pourtant on trouve dans les gaz dégagés un peu d'un gaz brûlant avec une flamme incolore, soit de l'hydro-

gène, en sorte que peut-être y a-t-il eu, en même temps, un peu de fermentation lactique ou butyrique.

COMBINAISONS DU GALACTOSE

Le galactose (c'est-à-dire le produit décrit sous ce nom par Fudakowski) forme avec le *chlorure de sodium* une combinaison cristallisée.

La *potasse alcoolique*, l'*acétate de plomb ammoniacal*, et aussi la *baryte* en solution dans l'alcool méthylique précipitent le galactose; dans ce dernier cas, il se fait un précipité amorphe $2(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^6)^2\text{Ba. BaO.}$ (374).

Si l'on chauffe pendant vingt-quatre heures, à 160° , 1 partie de galactose avec 6 à 8 parties d'*anhydride acétique*, on obtient le *galactose pentacétique* $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}$ ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$)⁵, masse se ramollissant à 62° et fondant à $66-67^\circ$.

Chauffé avec l'*aniline*, le galactose fournit une galactose-anilide (375).

Suivant Rischbieth, le galactose s'unit à l'*hydroxylamine* pour former un oxime, l'*isonitrosogalactose* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^5.\text{AzOH}$; cristaux fusibles à $173-176^\circ$, aisément solubles dans l'eau et l'alcool étendu (1121).

RÉACTIONS ET DOSAGE DU GALACTOSE

Le *galactose* fournit les réactions générales des glucoses. On peut citer comme caractéristiques pour lui la cristallisation sous forme d'*hexagones microscopiques*, et la formation d'*acide mucique* par l'acide azotique. La *combinaison phénylhydrazinique* fond à 193° et est lévogyre (1155).

La liqueur de Fehling est réduite un peu moins fortement que par le dextrose (376); 100 centimètres cubes de liqueur de Fehling non étendue correspondent, suivant Soxhlet, à $0^{\text{gr}},511$ de galactose en solution à 10/0 (1 centimètre cube vaut $0^{\text{gr}},00511$).

IV. — Sorbose C⁶H¹²O⁶

Syn. : appelé antérieurement *sorbine* ; il est préférable, comme l'a proposé Scheibler, d'adopter le nom de *sorbose*.

C'est un glucose qui s'obtient parfois, comme l'a trouvé Pelouze (383) (Boussingault [384] a obtenu de la *sorbite*), lorsqu'on abandonne longtemps à lui-même du jus de baies de sorbier, de telle sorte qu'il s'y développe diverses fermentations ; ce sucre ne se trouve pas dans le jus des baies à l'état frais, il s'y développe seulement à la suite de la fermentation, peut-être aux dépens de la sorbite, et sa cristallisation est entravée par des mélanges qui sont détruits par une lente fermentation. On ne peut extraire du sorbose, en partant d'un jus de baies de sorbier, d'où l'on a extrait l'acide malique avant fermentation (Delffs [385]), et on ne l'obtient pas non plus en partant des baies de sorbier mûres (Byschl [386]). Pelouze indique cependant, au contraire, « *des baies bien mûres* » (*sic*) (Tollens).

Pour préparer le sorbose, on abandonne à lui-même le jus dans des seaux pendant six mois à un an ; on sépare des moisissures qui se sont formées, on filtre et l'on évapore à cristallisation.

Gros cristaux rhombiques, incolores, solubles dans 1/2 partie d'eau.

Lévogyre ; en solution à 10 0/0 ; $[\alpha]_D = -43,4$ (387). Possède les propriétés générales des glucoses, réduit les solutions métalliques, se colore en jaune par la soude, cependant ne fermente pas avec la levure (suivant Stone et Tollens, il fermente lentement et en partie). Avec les *acides*, il fournit de l'*acide lévulique* (387). Au contact de *fromage* et de *craie*, il fournit des *acides lactique* et *butyrique* (388).

Avec l'*acide azotique*, il donne des *acides oxalique, tartrique* et *racémique* (389), ainsi que de l'*acide aposorbique* C⁷H⁸O⁷ (*trioxypyrotartrique* ?) (389).

Avec le *chlore* et l'*oxyde d'argent* il se fait de l'*acide glycolique* (390).

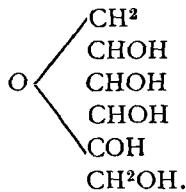
Avec l'*hydrate cuivrique*, il s'engendre de l'*acide glycérique* ou un isomère (390 a).

Le sorbose forme des combinaisons avec le *sel marin* et les diverses bases.

Chauffé à 180°, il engendre un acide amorphe, rouge foncé (*acide sorbinique* de Pelouze [383]).

Si l'on chauffe au bain-marie pendant deux heures 1 partie de sorbine avec 3 parties de *chlorhydrate de phénylhydrazine*, 5 parties d'*acétate de sodium* cristallisé et 10 parties d'eau; il se dépose par refroidissement, suivant E. Fischer, de la *phényl-sorbosazone* $C^{18}H^{22}Az^4O^4$, en cristaux qu'on purifie par recristallisation. Fines aiguilles fusibles à 164°, presque insolubles dans l'éther, le benzène et le chloroforme, aisément solubles dans l'alcool chaud et le chloroforme (391), lévogyres (1155).

Le *sorbose* est peut-être :



Les quatre glucoses qu'on vient de décrire, *dextrose*, *lévulose*, *galactose*, *sorbose*, ont été suffisamment étudiés et caractérisés pour qu'on puisse sûrement les reconnaître comme des individus chimiques différents les uns des autres. Il en est de même de l'*arabinose* que, jusqu'à ces derniers temps, on avait rangée au nombre des glucoses et qui, cependant, d'après les recherches les plus récentes, possède la formule $C^5H^{10}O^5$ et, en conséquence, ne doit plus être considérée comme un *hydrate de carbone*, ou un *glucose*, dans le sens où l'on entendait ces mots *antérieurement* (V. appendice aux *glucoses* et, 2^e partie, *pentoses*); il en est de même encore de l'*inosite* qu'on doit ranger parmi les *produits d'addition du benzène*. (V. appendice.)

On a pourtant dans la bibliographie décrit encore un certain nombre de glucoses, très voisins des précédents, mais s'en distinguant par telle ou telle particularité; du reste, ils n'ont pas été étudiés assez complètement (au moins pour la plus grande partie), pour qu'on puisse porter un jugement décisif sur leur identité ou leur non-identité avec les glucoses précédents.

V. — Phlorose C⁶H¹²O⁶

Le glucose, extrait de la phloridzine (V. plus haut *dextrose*) (90) par l'acide sulfurique étendu, est très semblable au *dextrose*, cristallise avec la composition C⁶H¹²O⁶ + H²O; il s'en distingue, d'après Hesse, seulement par un moindre pouvoir rotatoire, et aussi parce qu'il se déshydrate difficilement et qu'on n'a pu l'obtenir cristallisé à l'état anhydre. Rennie (1112) regarde le phlorose comme identique avec le dextrose; il a trouvé une rotation un peu plus forte que pour ce dernier sucre.

D'après Hesse (392), on a, pour le phlorose en solution à 10/0, $[\alpha]_D = 39^{\circ},7$.

VI. — Crocose C⁶H¹²O⁶

Syn. : *sucre de crocine, sucre de safran.*

D'après Rochleder et Mayer (393) et aussi Kayser (394) s'engendre en même temps que de la crocétine, lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique la *crocine*, matière colorante du safran et des gousses jaunes de *Gardenia grandiflora*.

Cristaux rhombiques, de saveur sucrée, fortement dextrogyres, possédant un pouvoir réducteur deux fois moindre que celui du dextrose, car 1 gramme de sucre ne précipite que 0^{gr},877 de cuivre à l'état d'oxyde cuivreux (1 gramme de dextrose répond à 1^{gr},8-1^{gr},95 de cuivre.) (V. *Dextrose*.)

VII. — Lokaose C⁶H¹²O⁶

Glucose cristallisant en aiguilles, extrait du *vert de Chine* ou *lokao*. On fait bouillir avec de l'acide sulfurique le *lokao* purifié par dissolution dans le carbonate d'ammonium, ou *lokaonate d'ammonium*; on dédouble ainsi la substance en *acide lokanique* qui se précipite et *lokaose* qui reste dissous, et qu'on obtient de la façon habituelle.

Le lokaose est optiquement inactif, et réduit deux fois moins de cuivre que le dextrose (395).

VIII. — Eucalyne

Dextrogyre, $[\alpha]_D = + 50^\circ$ environ. Sirop qui réduit la solution cupro-potassique, obtenu par Berthelot (396) en faisant fermenter le mélitose de la manne d'eucalyptus ou en faisant bouillir celle-ci avec un acide. Suivant une communication toute récente de Berthelot, le mélitose est une combinaison moléculaire peu stable d'eucalyne et de raffinose (397).

L'acide azotique fournit de l'acide oxalique. Le raffinose ne renferme pas d'eucalyne, car il disparaît entièrement à la suite de fermentation (Rischbieth et Tollens [629, 630]).

IX. — Sucre de bois $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *xylose* (398, 860).

Le glucose extrait de la *gomme de bois* (V. plus bas) est, suivant Koch, un sucre particulier. Le *sucre de bois* cristallise bien en prismes et fond à 145° .

$[\alpha]_D = + 20-24^\circ$ (398). Immédiatement après la dissolution du sucre, on a $[\alpha]_D = 38^\circ,8$.

Par l'action de la *phénylhydrazine*, on obtient de longues aiguilles jaunes, brillantes, fondant à 160° .

Le *sucre de bois* ne fermente pas au contact de la levure ; il paraît très voisin de l'*arabinose* (1).

X. — Cérébrose $C^6H^{12}O^6$

Petits cristaux offrant les propriétés générales des glucoses, s'engendrant lorsqu'on fait bouillir longtemps avec de l'acide sulfurique la *phrénosine*, substance azotée du cerveau, voisine de la lécithine. $[\alpha]_D = 70^\circ,67$. Il y a birotation (399). (Pour le *galactose*, on a $[\alpha]_D = 80^\circ$ [Tollens]).

Bouilli plus longtemps avec de l'acide sulfurique étendu, il subit une décomposition ultérieure en fournissant de l'*acide*

(1) On verra à l'article *Xylose* de la seconde partie que ce sucre est, en effet, un *pentose* $C^5H^{10}O^5$, isomère de l'*arabinose*. (Trad.)

cérébrosique C⁶H¹²O⁶, lequel ne réduit plus la liqueur cupropotassique.

Le **tabacose** se trouverait dans le tabac.

Mannitose. V. *Lévulose* et, 2^e partie, *Mannose*.

Sucre de carmin (400 a), ne s'engendre pas lorsqu'on part d'acide carminique pur.

Indiglucine, indiglycine, sirop réducteur qui s'obtient lorsqu'on chauffe de l'*indican* avec des acides étendus (1110, 1111). (V. Schunck, *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 477.)

Acrose ou glycérose C⁶H¹²O⁶

V., page 20 et 2^e partie, *synthèse des sucres et i-fructose*.

Les substances nommées *acroses* qu'a obtenues E. Fischer en partant du *dibromure d'acroléine* sont-elles ou non de vrais glucoses, cette question n'est pas encore absolument résolue; cependant, à la suite de publications tout à fait récentes (1133), on doit vraisemblablement y répondre affirmativement. La ressemblance avec les glucoses est, en tous cas, très grande; il y a lieu surtout de faire remarquer que, l'*α-acrose*, obtenu, il est vrai jusqu'à présent, sous forme sirupeuse et optiquement inactif fournit une :

α-Phénylacrosazone C¹⁸H²²Az⁴O⁴, fusible à 204-205°, qui ressemble à s'y méprendre aux phénylglucosazones, est seulement cristallisée en prismes un peu plus distincts, et est optiquement inactive. Traitée par la poudre de zinc et l'acide acétique, elle donne une :

α-Acrosamine, C⁶H¹³AzO⁵, qu'on sépare au moyen de l'acide oxalique; si l'on traite cette base par l'acide azoteux, on régénère l'*acrose* sous forme de sirop.

β-Phénylacrosazone C¹⁸H²²Az⁴O⁴.

L'osazone brute, obtenue en traitant par la phénylhydrazine le produit de la réaction de la baryte avec le dibromure d'acroléine, renferme, en même temps que la combinaison *α* décrite plus haut, encore une deuxième *β-phénylacrosazone* fusible à 148°, qui s'obtient en épuisant la masse par l'éther.

II. — Disaccharides ou saccharoses

Ce deuxième grand groupe des hydrates de carbone possède à l'état sec, comme on l'admet ordinairement, la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ qui diffère de $2C^6H^{12}O^6$ par une molécule d'eau en moins. Chauffés avec de l'eau et un peu d'acide, les *saccharoses* fixent H^2O , et se dédoublent par voie d'hydrolyse en deux molécules de glucoses. On désigne ce dédoublement sous le nom d'« *inversion* », parce que, dans le sucre le plus important, saccharose, cette modification se traduit par un *changement de sens* de la rotation optique, celle-ci qui était *droite* à l'origine devenant *gauche*; il est plus convenable et plus général d'employer le terme d'« *hydrolyse* », parce que, dans d'autres cas, celle-ci n'est pas accompagnée d'un changement de sens dans la rotation.

Les saccharoses sont des substances *cristallisées*; lorsque des matières amorphes, gommeuses, possèdent aussi la formule indiquée, on ne les range pas parmi les saccharoses, mais dans le groupe suivant; elles possèdent vraisemblablement des molécules et des formules plus condensées.

On n'est pas certain d'avoir réussi jusqu'à présent à faire la synthèse des saccharoses. Ainsi le fait, annoncé par Demole (401), qu'en traitant par l'anhydride acétique les glucoses provenant de l'inversion du sucre de lait, on régénèrerait ce sucre de lait, est insuffisamment démontré, comme l'a fait voir Berthelot (402) (V. aussi Herzfeld [1126]). De même, l'annonce de la synthèse du sucre de canne au moyen de l'électricité n'a pas été confirmée jusqu'à présent et a été rejetée d'une façon péremptoire par Landolt (403), entre autres. De même, en partant de l'*acéto-chlorodextrose*, etc., on n'est arrivé jusqu'à ce jour à aucun résultat certain (44 a).

Par l'action des alcalis ou des acides sur les glucoses, on a, il est vrai, obtenu des produits plus condensés, mais toujours amorphes; tel est le *diglucose* (V. ce mot), qui s'engendre par l'action de l'*anhydride acétique*, du *gaz acide chlorhydrique* ou de l'*acide sulfurique concentré* sur le dextrose ou les autres glucoses.

I. — Saccharose ou sucre de canne $C^{12}H^{22}O^{11}$

Le *saccharose* est très répandu dans le règne végétal en quantités plus ou moins grandes.

On le trouve toujours dans les feuilles exposées à la lumière, soit que la chlorophylle l'engendre directement aux dépens de l'acide carbonique de l'air, soit qu'il provienne d'autres hydrates de carbone formés d'avance, comme l'amidon, les glucoses; il peut être trouvé dans d'autres organes, où il s'accumule souvent comme substance de réserve (betterave à sucre) (404).

La propriété qu'il possède de se modifier aisément au contact des acides fait qu'il ne peut se rencontrer que dans des sucres neutres ou faiblement acides, et fait, par suite, défaut dans le suc des fruits très acides (V., du reste, Buignet [408]) où il est alors remplacé par le *sucre interverti*, ou plus exactement par un mélange en proportions variables de dextrose et de lévulose.

La couronne de feuilles d'une betterave à sucre renfermait, le soir d'un jour de soleil, 2 grammes environ de *saccharose* dont 1 gramme émigre dans la racine. Un kilogramme de feuilles de vigne contenait 16 grammes de *saccharose* (405) avec 17^{gr},5 de glucoses. V. (63).

Diverses graminées renferment dans leurs *tiges* des quantités notables de *saccharose* (407, 412): ainsi le *maïs* fournit 7-9 0/0; le *millet à sucre* ou *sorgho* (*Sorghum saccharatum*), jusqu'à 15 0/0; la *canne à sucre*, jusqu'à 20 0/0 environ du jus.

La sève de différents *arbres* est riche en sucre, ainsi celle du *bouleau* (4127), de l'*érable* (406, 4122), de divers *palmiers* (407).

Les *nectaires* et surtout le *suc des fleurs* sont riches en sucre, comme les fleurs de *cactus*, de *fuchsia* et de *trèfle*.

On trouve du *saccharose* dans les fruits pas trop acides: ainsi dans les *noix*, *amandes*, *figues*, *ananas*, *melons*, *châtaignes*, *pommes*, *cerises*, *caroubes* (407), etc.; cependant il est presque toujours accompagné d'une notable quantité de sucre réducteur (glucoses); ainsi (408), on trouve 0/0 :

	Saccharose.	Glucose.
Ananas.....	11,33	1,98
Fraises (coll. Ehrh.).....	6,33	4,98
Abricots.....	6,04	2,74
Bananes mûres.....	5,00	10,00

(V. aussi Kayser [408 a].)

Pour les racines, en outre de la *betterave* qui renfermait anciennement en *saccharose* 5-8 0/0, et aujourd'hui, par suite de sélection et de cultures perfectionnées, jusqu'à 16 0/0 et plus, on peut citer la *carotte* et la *racine de garance*.

Des *fleurs*, le *saccharose* passe dans le *miel*; cependant, par suite de l'action soit des *ferments*, soit de l'*acide formique* sécrété par les abeilles, il est entièrement ou presque entièrement transformé en *sucre interverti*.

Pour *extraire le sucre de canne*, on soumet à la presse les organes des plantes en question, on leur enlève le sucre par des épuisements à l'eau ou à l'alcool étendu. Des jus provenant de l'expression ou de l'épuisement, on retire le sucre par évaporation et cristallisation; ou bien encore, additionnant ceux-ci d'un excès de *chaux* (408), *strontiane* ou *baryte*, et portant la liqueur à l'ébullition, on précipite le sucre sous forme de *sucrate*, que, par l'*acide carbonique*, on décompose en carbonate alcalino-terreux et *saccharose*, lequel cristallise après évaporation.

FABRICATION DU SUCRE EN GRAND ⁽¹⁾

La *canne à sucre* paraît être originaire des Indes. L'extraction du sucre de cette plante est connue depuis les temps les plus reculés en Asie centrale et orientale, car on trouve dans les ruines de ces contrées des meules qui, vraisemblablement ont servi à écraser la canne à sucre (409). Le sucre paraît avoir pénétré en Grèce à la suite des expéditions d'Alexandre et s'est, de là, répandu dans d'autres pays. Au moyen âge le sucre était

(1) Les principaux journaux de l'industrie sucrière sont les suivants :

a. *Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reichs*, rédigé anciennement par Scheibler, actuellement par Stammer, 37 vol. en 1887.

b. *Organ des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie*, rédigé par Kohlrausch, 25 vol. en 1887.

c. *Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie*, rédigé par Scheibler, 19 vol. en 1887.

d. *Deutsche Zucker-Industrie*, rédigé par W. Herbertz, 11 vol. en 1887.

e. *Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie in Böhmen*.

f. Divers journaux spéciaux en langue française, comme *Sucrierie indigène*, *Journal des fabricants de sucre*, *Sucrierie belge*, etc.

rare, et ne s'employait que comme médicament; après la découverte de l'Amérique, à la suite des plantations de cannes à sucre qui avaient lieu surtout aux Antilles, le sucre fut produit en telle abondance qu'on put commencer à l'employer pour *sucrer*. En 1747, Marggraf (410) découvrit la teneur en sucre de la betterave et de quelques autres plantes et fit remarquer l'importance de cette découverte; peu à peu, à la suite d'efforts nombreux et suivis, notamment de ceux d'Achard, à la fin du siècle dernier, et aussi d'une foule de chimistes et physiiciens de l'époque actuelle, parmi lesquels on doit citer, en Allemagne, Scheibler, on a réussi à porter l'extraction du sucre de la betterave au point de perfection où elle se trouve aujourd'hui. Lampadius et surtout Achard fondèrent, en Allemagne, les premières fabriques de sucre de betterave, dans lesquelles on obtenait d'abord 20/0, puis 50/0 de sucre (411).

En outre du sucre de canne et du sucre de betterave, on tire encore une petite quantité de sucre de la *sève d'érable* en Amérique du Nord (406), de la *sève de palmier* dans l'Inde, et, de plus, on cherche, particulièrement en Amérique du Nord, à utiliser, pour la production du sucre, les *tiges de maïs*, et surtout le *millet à sucre*, ou *sorgho* (*Sorghum saccharatum*) (412); cependant les résultats financiers n'ont pas été jusqu'à ce jour satisfaisants. On trouvera, du reste (4162), des nouvelles plus favorables reçues récemment.

Pour l'*obtention du sucre*, le jus des matières premières indiquées doit être: 1° *recueilli*; 2° *purifié*; 3° *éaporé*; 4° *amené à cristalliser*.

A. — SUCRE DE CANNE. — La canne à sucre, débarrassée des parties supérieures, plus pauvres en sucre, renferme dans son jus 14 à 20 0/0 de sucre; pour *obtenir le jus*, on écrase les cannes en les faisant passer entre de grands cylindres tournants, et on la prive ainsi de son jus, ou bien on la coupe en petits morceaux, et on épuise ceux-ci par l'eau en suivant le *procédé habituel de diffusion* employé dans les sucreries de betteraves.

Le jus recueilli est bouilli avec une petite quantité de *chaux*, et ainsi débarrassé par précipitation d'une partie de ses impuretés. Après filtration, le jus est évaporé (le mieux est d'opérer

dans les appareils à vide), et par refroidissement, on obtient le sucre cristallisé. On enlève la liqueur mère (*sirop, mélasse*) par égouttage, ou mieux par *turbinage*, et l'on obtient le *sucre brut* jaunâtre ou brunâtre *des colonies*, qu'on utilise comme tel, ou bien qu'on purifie par recristallisation (*raffinage*) et qu'on livre au commerce, soit sous forme de *sucre en pains*, soit sous forme de sucre cristallisé anglais pur.

Dans ces derniers temps, on a cherché à transporter à la fabrication du sucre de canne les perfectionnements réalisés dans celle du sucre de betterave, et on l'a fait avec un plein succès.

B. — FABRICATION DU SUCRE DE BETTERAVE (1) (413). — La présence de quantités notables d'autres substances (ce qu'on appelle le *non-sucre*) à côté du sucre dans le jus de betteraves, et aussi le désir d'obtenir le sucre autant que possible parfaitement cristallisé, a conduit à une série considérable de diverses opérations, qu'on effectue les unes après les autres dans les fabriques, sous le nom de « stations ».

TABEAU DES OPÉRATIONS DE LA FABRICATION DU SUCRE

I	{	<i>a.</i> Lavage de la <i>betterave</i> (flottage);		
Préparation		<i>b.</i> Mondage de la <i>betterave</i> ;		
de la <i>betterave</i> .		<i>c.</i> Pesage de la <i>betterave</i> (impôt);		
II	{	<i>d.</i> Découpage de la	{	
Obtention du		<i>betterave</i> .		Ancienne-
<i>jus</i> .		<i>e.</i> Diffusion des <i>cos-</i>		ment
		<i>settes</i> .	{ <i>δ.</i> Râpage.	
			{ <i>ε.</i> Expression.	

(1) D'excellents manuels et traités de la fabrication du sucre de betteraves ont été publiés par Stammer, par Stohmann, et plus récemment par Walckhoff; sur la fabrication du sucre en France, V. notamment Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, t. III, p. 37, et aussi les livres de Maumené, Horsin-Déon, Beaudet, Pellet et Saillard, et autres (413).

- | | | |
|---|--|--|
| <p>III
Purification
et concentra-
tion du <i>jus</i>.</p> | <p>f. Précipitation du <i>jus</i> par la chaux.
g. Saturation par l'acide carbonique.
h. Filtration du <i>jus</i> au moyen du filtre-presse.
i. Filtration du <i>jus</i> sur le charbon (on abandonne souvent aujourd'hui le noir animal ou charbon d'os, ou bien on le remplace par l'acide sulfureux).
k. Évaporation du <i>jus</i> pour faire le <i>sirop</i> dans l'appareil à vide de Robert (chaudières à jus, triple effet).
l. Filtration du <i>sirop</i> sur le charbon (V. plus haut).
m. Évaporation dans l'appareil à vide pour former la <i>masse serrée</i> (cuite en grains).</p> | <p>Ces deux opérations sont, en général, réunies à l'état de défécation-carbonatation.</p> |
| <p>IV
Purification
du <i>sucre</i>.</p> | <p>n. Cristallisation de la <i>masse serrée</i> dans un local doucement chauffé.
o. Malaxage de la <i>masse</i>.
p. Essorage de la <i>masse</i> en bouillie dans la turbine. Il reste du <i>sucre cristallisé</i> ou <i>sucre en grains</i>, tandis que le <i>sirop</i> s'écoule.</p> | |
| <p>V
Sous-produits
et <i>mélasses</i>.</p> | <p>Du <i>sirop</i>, on tire, par une nouvelle évaporation dans le vide et cristallisation, des <i>produits de deuxième et troisième jets</i>. Il reste finalement des <i>mélasses</i>. On traite les <i>mélasses</i> par :</p> <p>a. Osmose;
b. Elution (Scheibler, Manoury, etc) ;
c. Substitution;
d. Procédé à la strontiane;
e. Nouveau procédé à la chaux (séparation Steffen).</p> | |

L'espace limité dont nous disposons nous force à ne donner ici, à l'appui du tableau qui précède, que les grandes lignes de la fabrication et des procédés techniques.

a. Lavage des betteraves. — Il se fait en grand, dans de grands

tambours tournants en tôle perforée, entourés d'eau courante, dans lesquels les betteraves sont débarrassées de la terre, etc.,

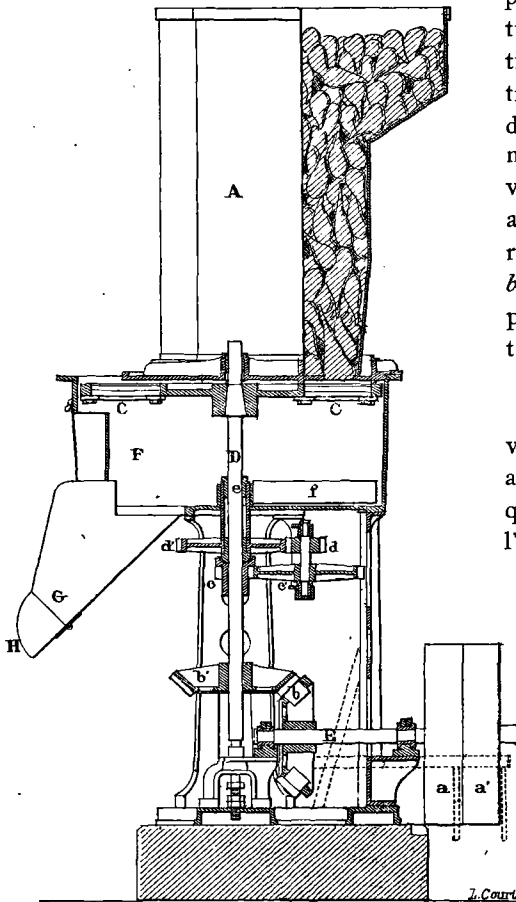


FIG. 2. — Machine à découper les betteraves (coupe-racines). A, cylindre rempli de betteraves. C, châssis tournant garni de couteaux enchâssés dans des alvéoles. GH, trémie pour la sortie des cossettes.

par frottement mutuel. Dans l'installation nouvellement introduite du transport des betteraves des magasins de conservation à la fabrique au moyen d'eau courante (*flottage des betteraves*), le lavage proprement dit se trouve déjà préparé.

c. La betterave lavée est alors pesée afin d'établir l'impôt, qui doit être payé à l'Etat.

d. Pour obtenir le jus, on divise les betteraves en petits fragments. Aujourd'hui (du moins en Allemagne), on ne réduit plus celle-ci en pulpe par râpage, mais on la découpe en petits morceaux aplatis, les « cossettes »

qui sont alors soumises à la « diffusion ». Pour cela, les betteraves sont transformées par l'action de couteaux cannelés ou munis de doigts, en petits copeaux ou « cossettes » qu'on épuise par l'eau. Les couteaux en question sont fixés à un

châssis tournant et taillent des *cossettes* aux dépens des couches de betteraves qui reposent immédiatement sur eux (V. fig. 2), ou bien encore les couteaux sont fixes, et les betteraves se meuvent en passant devant eux.

Antérieurement, les betteraves étaient broyées au moyen de cylindres tournant rapidement, armés à leur surface de dents

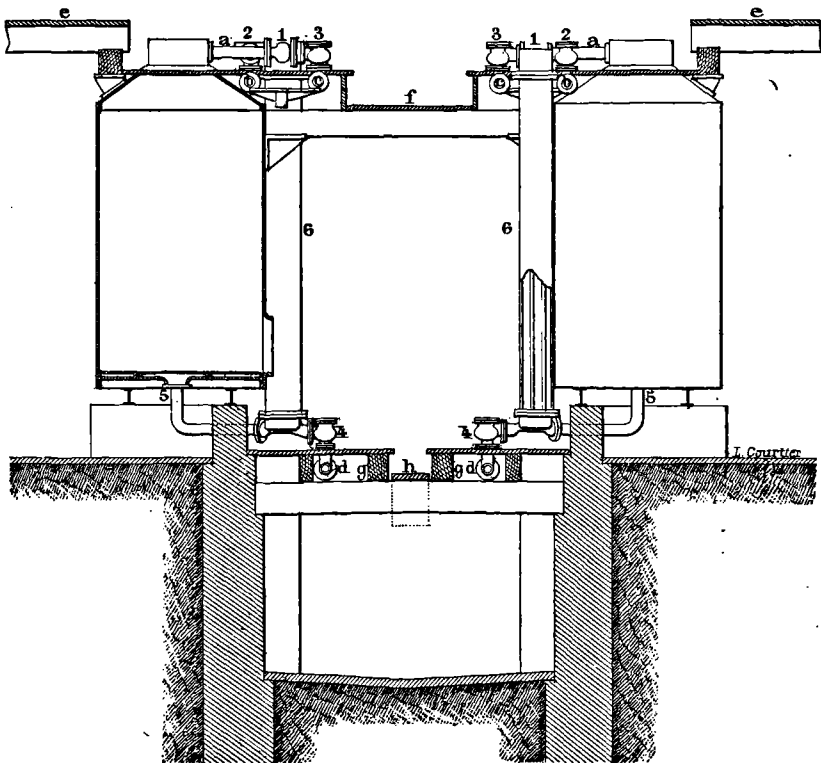


FIG. 3. — Diffusion des cossettes de betteraves. On a figuré deux diffuseurs. 5, arrivée de l'eau sur les cossettes. a, sortie du jus (on peut aussi intervertir la circulation de l'eau). 6, calorificateurs. h, transporteur pour emmener les cossettes épuisées.

de scie; la pulpe était alors débarrassée de son jus par l'action de presses hydrauliques; ce procédé, qui dépensait beaucoup de main-d'œuvre, fournissait un jus moins pur et ne se prêtait pas à l'extraction complète du sucre, est aujourd'hui presque entièrement abandonné.

e. Les cossettes sont entassées dans de grands cylindres de fer (*diffuseurs*) (*fig. 3*, p. 109) qui sont rangés en série ou en cercle au nombre de 7 à 14, et l'on y fait un épuisement méthodique au moyen de l'eau chaude, cette dernière étant amenée d'un diffuseur dans l'autre au moyen de conduits et traversant ainsi toute la série. Ainsi le sucre du contenu du premier diffuseur se trouve extrait d'abord, de telle sorte qu'on peut évacuer les cossettes épuisées et les remplacer par des betteraves fraîchement découpées sur lesquelles on fait alors arriver l'eau qui a passé à travers tous les autres diffuseurs et qui leur enlève ainsi encore une certaine quantité de sucre. Au bout d'un certain temps, les diffuseurs n^{os} 2, 3, etc., sont privés de sucre; on y remplace alors tout leur contenu par des cossettes fraîches, et toujours l'eau de diffusion (*jus*) est passée en dernier sur le diffuseur le plus récent, c'est-à-dire le dernier rempli, puis conduite de celui-ci aux appareils qui servent aux opérations ultérieures. Des appareils réchauffeurs (*calorificateurs*) intercalés entre les diffuseurs permettent de maintenir toujours le jus à une température de 50-70° au plus.

Le jus ainsi extrait des betteraves découpées est plus pur que celui qu'on recueille par expression de la pulpe râpée, parce que, ainsi qu'on le sait, les albuminoïdes, les gommés, etc., sont, comme substances colloïdales, plus difficilement diffusibles que les substances cristallisables, saccharose et sels; ils restent donc pour la plus grande partie dans les cellules des cossettes qui n'ont pas été ouvertes, tandis que, si la betterave est râpée et le jus exprimé de la pulpe, tout passe dans le jus indistinctement.

f. L'eau qui a traversé la batterie de diffusion (*jus de diffusion*) est maintenant presque aussi riche en sucre que le jus primitif de la betterave; elle est envoyée aux appareils de purification et subit d'abord la séparation ou défécation. En chauffant lentement le jus avec une assez grande quantité de chaux (jusqu'à 30/0 des betteraves), on précipite à l'état floconneux les substances étrangères, en même temps qu'une partie de la chaux entre en dissolution (si l'on ajoute à froid la chaux au jus de betteraves, la chaux préserve le jus de toute altération et produit une séparation graduelle, de telle sorte que, suivant Maumené [488 a], la

liqueur filtrée peut être traitée avec succès sans emploi de charbon d'os).

g. On introduit alors aussitôt de l'*anhydride carbonique* (provenant du *four à chaux* de la fabrique), c'est-à-dire qu'on *sature* et l'on précipite la *chaux* dissoute à l'état de *carbonate* (413 a), lequel entraîne avec lui *encore d'autres impuretés*.

h. Ensuite, au moyen du *filtre-pressé*, on procède à la *filtration* du jus précipité et saturé (V. *fig. 4*); c'est un appareil très com-

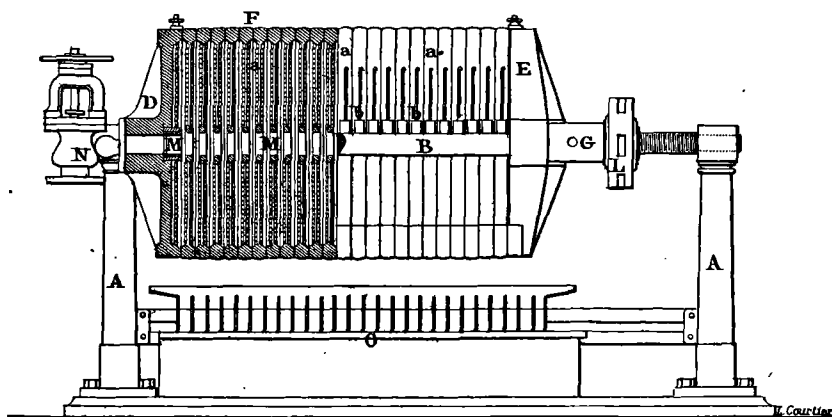


FIG 4. — *Filtre-pressé*. — *ab* cadres mobiles qui forment, lorsqu'on les presse les uns contre les autres au moyen d'un levier ou de la vis *L*, des chambres creusées (V. la coupe à gauche) dans lesquelles le jus trouble arrive par *N* et *M* et où reste la boue calcaire. Le jus filtré clair arrive en *O*, d'où on l'enlève par des conduits.

pliqué, dans lequel le jus est passé à travers de grandes surfaces filtrantes formées de cadres de métal perforé, recouvertes de toiles et où la *boue de défécation* est retenue dans les espaces entre les cadres filtrants; on la retire alors et on l'utilise comme engrais en raison de sa teneur en *chaux*, *azote* et *acide phosphorique*.

i. Le *jus filtré* (*clairce*) était alors, dans les anciennes fabriques, purifié par circulation sur de grandes quantité de *charbon d'os*. Le *charbon d'os* est pour cela placé dans de grands cylindres de fer; après qu'il a servi, on le lave avec précaution, et par une

série d'opérations particulières on le rend propre à servir de nouveau (*régénération* ou *revivification*).

Dans beaucoup de fabriques nouvelles on n'emploie *plus de charbon d'os*, parce qu'on arrive au même résultat, *décoloration partielle* et élimination des *substances autres que le sucre*, lesquelles entravent la cristallisation, soit par des *défécations et carbonatations multiples*, soit par l'addition d'*anhydride sulfureux gazeux* ou d'une solution aqueuse d'*acide sulfureux*, ou encore de *sulfite acide de calcium*, etc.

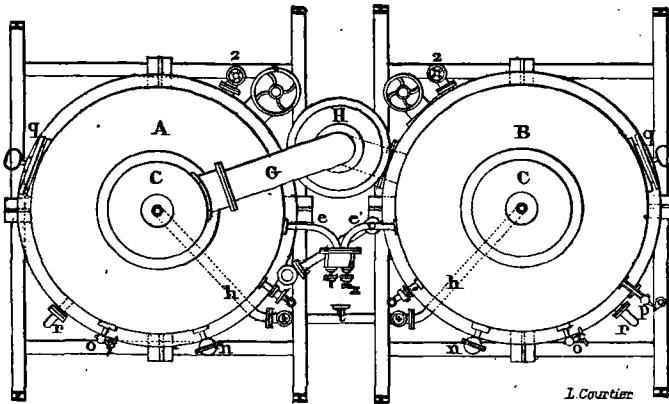


FIG. 5 a. — Plan de l'appareil à vide de Robert.

k. Le jus filtré encore étendu, est *concentré*, par l'action de la vapeur, jusqu'à consistance de *jus épais* ou *sirop* dans un espace où l'on fait le *vide*. Dans de grandes chaudières de fer *verticales* ou *horizontales* (*chaudières à jus*, *appareils d'évaporation* de Robert, Tischbein, Rillieux, etc.) (V. fig. 5), se trouve un système de tubes semblables aux tubes chauffeurs des locomotives, dans lesquels circule le jus qui remplit l'appareil, et que la vapeur d'eau chauffe à l'extérieur. Le vide étant fait dans l'appareil, au moyen de la pompe à air de la fabrique, l'ébullition du jus se produit *au-dessous de 100°* (vers 60 à 80°), et l'on évite ainsi presque entièrement la décomposition du sucre. La vapeur qui se dégage de l'appareil est conduite dans la chambre de chauffe d'un second appareil semblable, et chauffe ainsi les tubes de celui-ci (*double effet*); de même, la vapeur dégagée du second appareil peut

encore être employée à chauffer une troisième chaudière (*triple*

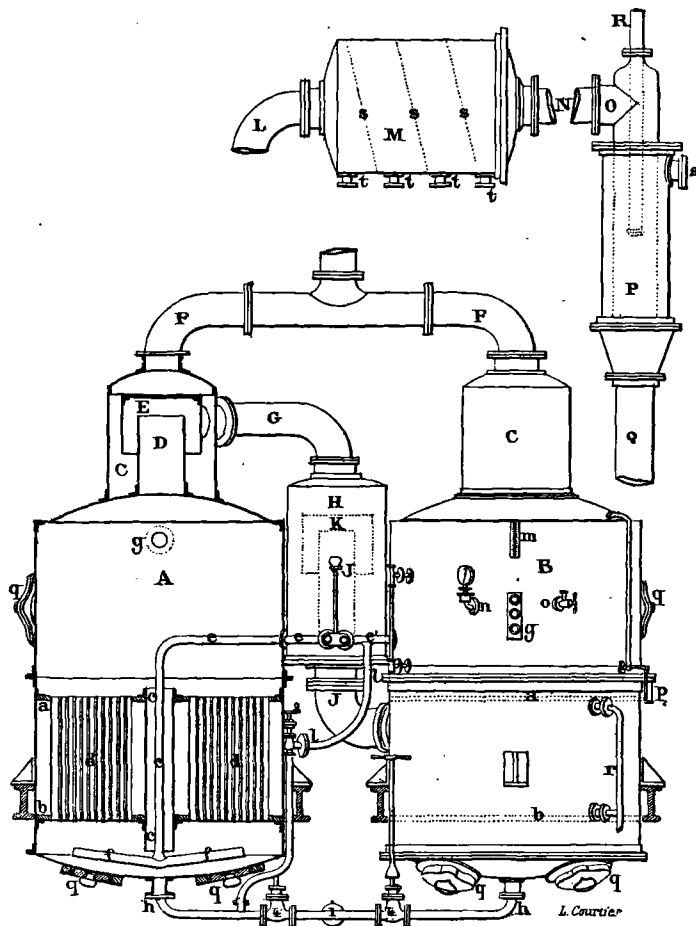


FIG. 5 b. — Appareil à vide de Robert. Élévation et coupe : au dessus émousseur et condenseur (le tube L se joint au tube F.) Chaudières à jus à double effet. A, première chaudière. B, deuxième chaudière. d, tubes étroits. a, b, espace chauffé par la vapeur. g, regard vitré. n, baromètre. m, thermomètre. C, dôme. M, émousseur, ou vase pour retenir les écumes et le jus entraîné mécaniquement. P, condenseur. Q, tube d'écoulement de l'eau de condensation. S, tubulure communiquant avec la pompe à air.

effet). La vapeur ainsi dégagée est finalement précipitée dans un condenseur, par affusion d'eau froide, et conduite dans un

tube vertical, long d'au moins 10 mètres, s'ouvrant dans une cuve à eau, à sa partie inférieure.

l. Le jus primitif est maintenant devenu à peu près *sirop*, on le filtre alors le plus souvent encore une fois.

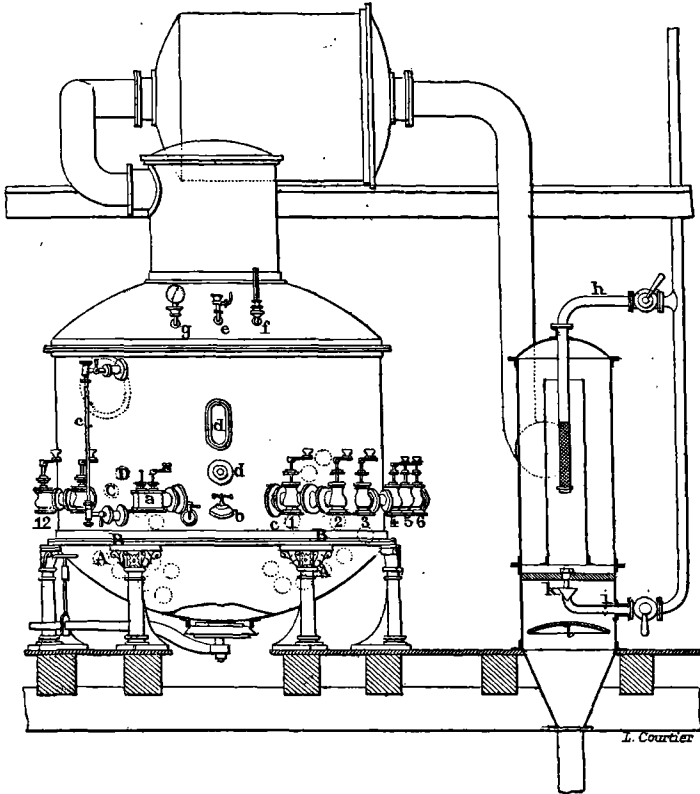


FIG. 6. — Appareil à vide avec vase de sûreté et condensateur.

m. Ensuite on l'évapore complètement dans un *appareil à vide*, jusqu'au point où le sirop épais peut être versé dans les cristallisoirs ; on l'appelle « *masse cuite* ».

En raison de la consistance épaisse de la masse, l'*appareil à vide*, ou « *vide* », ne possède pas de système de tubes étroits, pour chauffer le jus, mais seulement de larges serpentins à vapeur,

et aussi un manteau de vapeur, qui entoure toute la partie inférieure. Anciennement, les appareils à vide se faisaient exclusivement en cuivre ; aujourd'hui, on les construit aussi bien en fer.

La forme du « vide » était anciennement presque toujours très voisine de celle d'une boule surmontée d'un dôme qui, pour l'évacuation de la vapeur, est en relation avec le condenseur et la pompe à air. Dans ces derniers temps, on préfère adopter, le plus souvent, pour ces appareils, la forme d'un cylindre vertical (V. *fig.* 6).

Comme les appareils de Robert, ceux-ci sont munis de manomètres, thermomètres, fenêtres vitrées, pour voir ce qui se passe à l'intérieur, appareils pour prélever des échantillons, etc.

De plus, sur le trajet de la vapeur qui sort du dôme de l'appareil à vide, se trouve intercalé un *large vase*, le *vase de sûreté*, pour retenir les particules d'écume ou de jus, qui pourraient être entraînées mécaniquement, et qui, souvent, sont arrêtées aussi par des diaphragmes en toiles métalliques, etc. La vapeur d'eau est précipitée dans le *condenseur* par des jets d'eau froide, absolument comme dans les appareils à vide, décrits plus haut, pour l'évaporation du jus étendu ; puis, elle s'écoule par un tube vertical de 10 mètres de long, s'ouvrant dans une cuve à eau.

Aussitôt que le permet la diminution du volume du sirop, on en fait entrer de nouveau dans l'appareil ; cette opération se faisant lentement, et par petites portions, il se dépose déjà à l'intérieur de l'appareil, du sucre en petits cristaux (*cuites en grains ou cristaux*).

Lorsque le sirop a atteint le degré voulu de concentration, le maître cuiseur laisse entrer l'air dans la chaudière ; puis, ouvrant la grande soupape de vidange, il fait couler la *masse cuite* à travers un large tube dans la chambre de remplissage, où elle est reçue dans des caisses de fer ; la cuite, étant ainsi maintenue dans un espace chauffé, s'y prend bientôt en masse.

Au bout de douze à vingt-quatre heures (la cristallisation dure plus longtemps, lorsque l'on évapore des *cuites* moins pures telles que celles qui proviennent des *sirops de second jet* ou du traitement des *sous-produits*), on sépare les cristaux de leur eau-mère sirupeuse.

o. Pour cela, la cuite est humectée d'un peu de sirop plus

étendu et broyée au moyen de *malaxeuses* particulières renfermant des cylindres dentés et des couteaux (V. fig. 7).

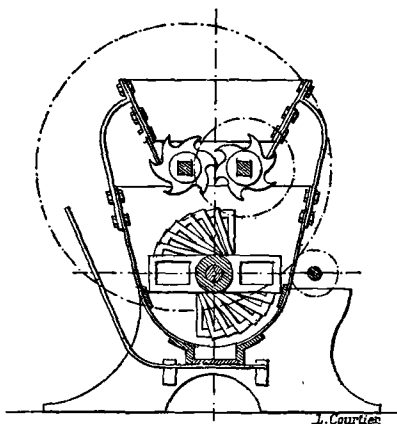


FIG. 7. — *Malaxeuse*. La cuite humectée d'un peu de sirop et placée dans la trémie, est broyée d'abord par les cylindres dentés, puis par le cylindre pétrisseur à couteaux ; elle s'accumule alors au fond de l'appareil sous forme de boue liquide.

p. On la jette alors dans les *turbines*.

Les *turbines* (V. fig. 8) sont de grands cylindres, ouverts à leur partie supérieure à l'exception d'un rebord plus ou moins large, et formés de forte tôle de fer ou d'acier, perforée sur leur surface latérale ; ils peuvent tourner autour de leur axe vertical à raison de 1.200 tours à la minute.

Elles sont garnies intérieurement d'un fin tamis en toile de laiton et entourées d'une enveloppe fixe.

Aussitôt que la cuite malaxée est versée dans la turbine en mouvement, la partie liquide est projetée à travers le tamis et les trous, elle rencontre l'enveloppe fixe, y ruisselle et s'écoule au dehors. Les cristaux de sucre restés dans la turbine sont, autant que possible, débarrassés du sirop qui les imprègne ; pour cela, on *clairce*, c'est-à-dire qu'on introduit un peu d'une solution de sucre pur, ou bien une petite quantité d'eau ou de vapeur ; ces liquides, étant alors projetés au dehors par le jeu de la turbine, s'écoulent chargés des impuretés.

Les cristaux restants sont petits et encore colorés en jaune ; on les appelle *sucre brut* ou *sucre en grains*, et on leur fait subir une purification ultérieure dans les raffineries ; lorsqu'ils sont plus gros et qu'ils ont été purifiés davantage par un « *clairçage* » plus énergique, on les livre directement à la consommation sous le nom de « *sucre cristallisé* ».

Les sirops obtenus dans le turbinage sont concentrés de nouveau et fournissent de nouvelles quantités de sucre, qu'on nomme

second jet ; les sirops provenant de ceux-ci sont encore évaporés et donnent après un long repos le *troisième jet* ; enfin, de ceux-ci, on sépare la dernière eau-mère, ou *mélasse*, qui ne cristallise plus (V. plus bas).

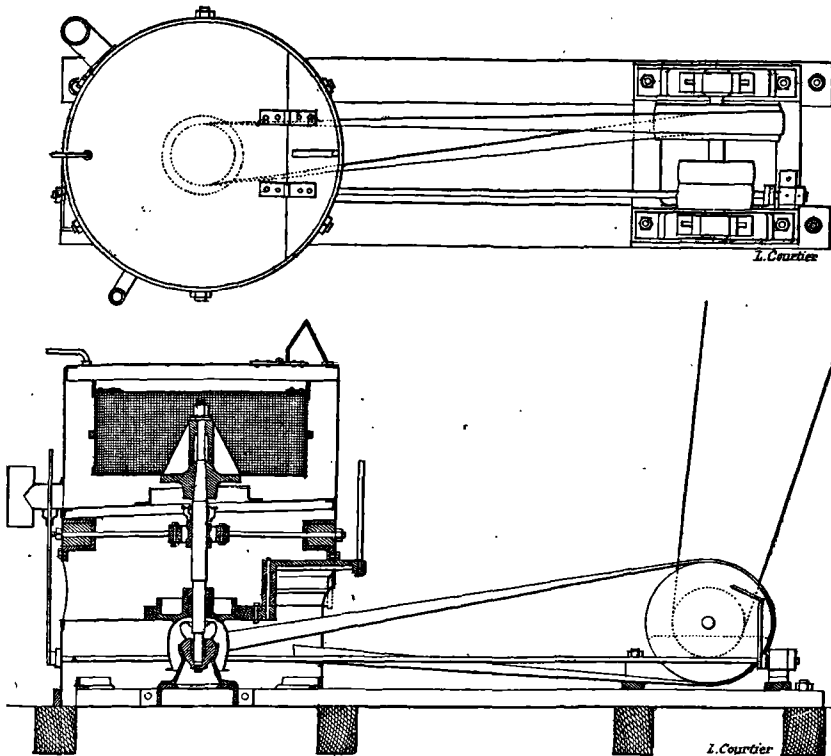


FIG 8. — Turbine. En haut, plan ; en bas, coupe verticale. Cylindre intérieur tournant en tôle perforée avec tamis de toile métallique. Enveloppe extérieure fixe en tôle épaisse.

Les sucres plus ou moins purs (renfermant 80 à 96 0/0 de saccharose) sont purifiés dans les *raffineries* par recristallisation ; on les dissout dans le tiers ou la moitié environ de leur poids d'eau, on clarifie, on décolore par le charbon d'os, on évapore et on transforme en masses solides le sucre pur. Pour cela, la cuite assez fortement évaporée est coulée chaude dans des *formes* évasées par le haut, pointues par le bas, faites en tôle vernie, ou bien encore dans de grandes *caisses*, où elle se solidifie.

La cuite solidifiée est séparée de la partie restée liquide, le sirop, soit par égouttage, soit par *succion*, au moyen de tubes où l'on fait le vide et qui communiquent avec la partie inférieure des formes; puis, on termine la purification par le *clairçage*, c'est-à-dire en lavant le sucre avec une solution concentrée de sucre, à peu près pure (*clairce*); les pains sont alors parfaitement blancs. Pour pallier une légère nuance jaunâtre du sucre, on ajoute souvent une trace d'*outrémer*.

Les masses de *sucre raffiné*, ou *pains de sucre*, dans le cas où l'on s'est servi de formes coniques, sont alors recueillies, séchées, parées et paquetées. Dans le sucre raffiné, les cristaux distincts très petits sont agglutinés pour former une masse solide, comparable à du *marbre*, mais cependant poreuse.

Si l'on veut de grands cristaux distincts, c'est-à-dire le « *sucre candi* », on prépare des cuites moins concentrées qu'on laisse refroidir *très lentement* et dans la plus parfaite tranquillité, au sein de chambres fortement chauffées au début. La cuite est versée dans de petites capsules en tôle de laiton ou dans des réservoirs plus grands dans lesquels on a tendu des *fils de coton*. Sur ces derniers et aussi sur les parois du vase se déposent peu à peu de grands *cristaux de sucre candi*.

Par les procédés qui viennent d'être décrits, on peut retirer des betteraves 10 à 12 0/0 et même plus de sucre; mais il reste 1 à 2 0/0 de sucre dans les eaux-mères, c'est-à-dire dans la *mélasse*, parce que les impuretés qui accompagnent le sucre en empêchent la cristallisation (V., p. 122, les substances productrices de mélasses); la *mélasse* renferme encore la moitié environ de son poids de sucre.

Tandis qu'auparavant les *mélasses* étaient exclusivement utilisées pour produire de l'*alcool par fermentation* du sucre qu'elles renferment, on cherche depuis peu de temps à en retirer en nature ce même sucre.

Bien des procédés ont été recommandés et mis en pratique pour l'*extraction du sucre des mélasses*; nous ne pouvons en donner ici qu'un bref résumé (V., pour plus de détails, Stammer [413].)

Le procédé le plus ancien est l'« *osmose* », inventée par Dubrunfaut; il repose sur ce fait que le sucre, en présence de l'eau, *se diffuse* moins rapidement à travers une *membrane*

poreuse (papier, parchemin) que les sels qui l'accompagnent, en sorte qu'une mélasse qui est restée quelque temps soumise à la diffusion dans des appareils convenables, lorsque ensuite on la concentre, dépose des cristaux de sucre.

Les résultats de l'osmose sont beaucoup moins satisfaisants que les *nouveaux procédés d'extraction des sucres de mélasses*; ces derniers reposent tous sur ce que le saccharose forme avec les *terres alcalines* (*baryte, strontiane, chaux*) des combinaisons, les *sucrates*, qui sont *beaucoup moins solubles* dans l'eau ou l'alcool étendu que les substances étrangères existant dans les mélasses (V. plus bas).

Les *sucrates de baryum* (4124) sont peu solubles, cependant les propriétés vénéneuses de la baryte rendent son emploi scabreux quoiqu'on l'ait conseillé maintes fois. V., du reste, (4125).

Les *sucrates de strontium* sont depuis longtemps utilisés, d'abord d'une manière secrète, aujourd'hui publiquement (414). On chauffe la mélasse un peu étendue avec assez d'hydrate de strontium pour que 3 molécules de strontiane réagissent sur 1 molécule de saccharose, on recueille sur un filtre et on lave le *sucrate distrontianique*, on traite alors celui-ci par l'eau froide qui dissout du *sucrate monostrontianique*, et laisse comme résidu des *cristaux de strontiane* hydratée. La solution est débarrassée de la strontiane par un traitement à l'acide carbonique, puis évaporée.

Un autre procédé suivi par Scheibler (415) repose sur ce que, dans certaines circonstances particulières, notamment lorsqu'on introduit comme « points de cristallisation » de petites quantités de substance cristallisée déjà formée, il y a cristallisation du *sucrate monostrontianique*. Par ce procédé, le *raffinose* n'est pas précipité simultanément (V. plus loin, *Raffinose*).

C'est sur l'emploi de la *chaux* que sont fondés les procédés par « élution », par « précipitation » et autres.

Scheibler et A. Seyferth mélangent de la mélasse avec de la chaux vive finement broyée, et la masse poreuse solide ainsi obtenue est *épuisée par l'alcool étendu*. Après élution (*eluer*, laver à fond, épuiser), le *sucrate tricalcique* restant est soumis à l'action de la vapeur d'eau, afin de dégager et récupérer l'alcool. Alors on peut soit, comme dans le cas du *sucrate de strontium*, décomposer le *sucrate de calcium* par l'acide carbo-

nique, et évaporer la solution sucrée; ou bien, on peut se servir du sucrate de calcium pour remplacer une partie de la chaux dans la « défécation » de jus frais de betteraves; la chaux du sucrate est alors consommée, le sucre de celui-ci passe dans le jus et s'ajoute au sucre que contient celui-ci. Ce procédé a été modifié par différents auteurs, par exemple Manoury, Schröder-Weinrich, etc.

Également, lorsqu'on ajoute de la chaux en poudre à de la *mélasse diluée* d'eau, il se dépose du *sucrate de calcium*, et le procédé d'après lequel on agite assez longtemps à froid la solution de mélasse étendue, avec de la chaux en poudre, et qui a été trouvé par Steffen, est désigné sous le nom de *procédé par précipitation* ou *par séparation*. Le sucrate précipité est grenu, se laisse laver à l'eau; alors on peut, ou bien le décomposer par l'acide carbonique et évaporer la solution, ou bien l'employer pour la défécation du jus de betterave. Ce procédé est très recommandable.

D'autres méthodes (procédé par *substitution*) se fondent sur la précipitation du *sucrate tricalcique* à l'ébullition, ce sucrate étant formé par addition de chaux à la mélasse étendue.

On a encore proposé des méthodes dans lesquelles le sucre des betteraves est extrait par l'*alcool* (416).

PROPRIÉTÉS DU SACCHAROSE

Le *saccharose* $C^{12}H^{22}O^{11}$ constitue de beaux et grands cristaux compacts, clinorhombiques (1), offrant à 17°,5 une densité de 1,580 par rapport à l'eau à la même température, de 1,588 par rapport à l'eau à 4° (417, 418). Pour d'autres nombres, V. (419).

La configuration des cristaux est souvent hémédrique. On voit se produire des formes pointues, épineuses ou aciculaires (*sucre pointu*), lorsqu'il existe du *raffinose* (V. plus bas) dans les sirops (611, 623, 624).

(1) Les prismes clinorhombiques de saccharose offrent les angles suivants : $ph^1 = 103^\circ 30'$, mm (sur g^1) = $101^\circ 32'$, e^1e^1 (sur p) = 99° , $a^1h^1 = 64^\circ 30'$. Faces habituelles, m , p , h^1 , a^1 , e^1 , $d^{1/2}$. L'hémédrie holoaxe porte sur les faces e^1 et $d^{1/2}$. (Trad.)

Le sucre est très soluble dans l'eau, suivant Scheibler (420); 100 parties de solution saturée de sucre renferment de celui-ci :

à 0°	63 parties	à 30°	69,8 parties
10	65,6	40	73,8
20	67,0	50	82,7

Les solutions de sucre sont *plus denses* que l'eau. Parmi les différentes tables qui donnent la *relation* entre le *poids spécifique* et la *concentration* des solutions de sucre (V. particulièrement les données recueillies par Balling, Gerlach, Mateczek, Scheibler, Pohl, Chancel, Vivien, etc. [421]). On utilise exclusivement en Allemagne celles qu'ont publiées Brix, puis Mateczek, et surtout Scheibler (422), et on emploie les *appareils aréométriques* basés sur celles-ci, connus sous le nom de *saccharimètre* de Brix (fig. 10).

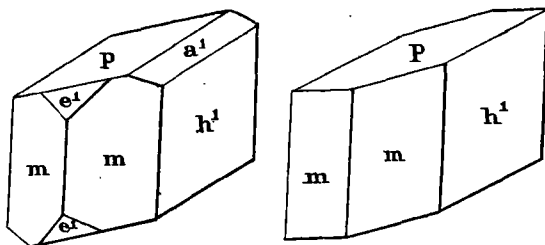


FIG. 9. — Saccharose. e¹, facettes hémédriques.

Les solutions des degrés suivants d'après Brix, c'est-à-dire qui renferment en sucre les teneurs suivantes 0/0.

Possèdent la densité suivante à 17°5 rapportée à l'eau à cette même température.

5	1,01970
10	1,04014
15	1,06133
20	1,08329
25	1,10607
30	1,12907
35	1,15411
40	1,17943
45	1,20565
50	1,23278
55	1,26086
60	1,28989
65	1,31989
70	1,35088
75	1,38287
80	1,41586
85	1,44986
90	1,48486

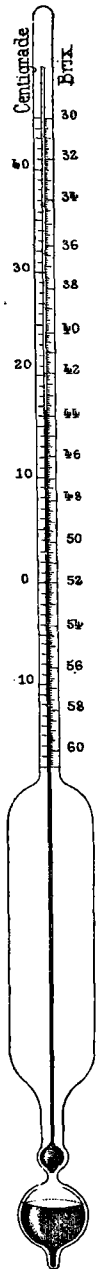


FIG. 10. — Saccharimètre de Brix avec thermomètre.

Au moyen de tables particulières, on peut déterminer la concentration des solutions sucrées, connaissant leur densité, même lorsqu'elles ne sont pas à la température de $17^{\circ},5$ exactement.

Les solutions de sucre montrent un *point d'ébullition* d'autant plus élevé qu'elles sont plus concentrées : ainsi des solutions à 80 0/0 bouillent, d'après Gerlach (418), à 112° ; celles à 90,8 0/0, à 130° .

Lorsque les solutions sont exemptes d'impuretés, le sucre cristallise rapidement ; mais il cristallise *très lentement*, si l'on part de solutions impures, parce qu'il se forme très aisément des *solutions sursaturées*. Une douce chaleur, en diminuant la viscosité des liqueurs, favorise beaucoup la cristallisation. (V., sur la *cristallisation* des solutions en mouvement, Wolf [4108]).

On a fait de nombreux travaux sur l'influence des substances les plus diverses, notamment des *sels*, sur la séparation du sucre de ses solutions ; ils ont fait voir que la plupart des substances augmentent la solubilité du sucre par rapport à celle qu'il possède dans l'eau pure ; il en résulte une assez grande quantité d'eau-mère plus riche en sucre, ou « mélasse » ; aussi ces substances sont-elles dites « productrices de mélasse ». Parmi celles-ci, il faut citer, comme occupant une place importante, les *carbonates* et *azotates alcalins*, le *chlorure de calcium*, le *chlorure de magnésium*, en sorte que 1 partie de carbonate de potassium, d'azotate de sodium ou de chlorure de magnésium, empêche respectivement la cristallisation de 3,5 parties — 6,5 parties — 17 parties de sucre (423).

Les *substances organiques* les plus variées agissent de la même manière ; nous citerons parmi elles celles qui cristallisent difficilement, comme le *sucre inverti* ; celles qui ont une nature *gélatineuse*, comme l'*acide métapectique*, les sels amorphes, etc.

En outre des substances aisément solubles dans l'eau, on voit bien des substances, peu solubles dans ce liquide, se dissoudre facilement dans les solutions sucrées; ainsi le *sulfate de calcium*, la *magnésie* et la *chaux caustique*, cette dernière en formant du *sucrate de calcium*; le sucre peut tenir aussi en solution des *oxydes ferrique* ou *cuivrique*, ou autres oxydes métalliques, des *phosphates insolubles* également; lorsqu'on produit ces corps au sein même de la solution sucrée, en y ajoutant, par exemple, du chlorure ferrique ou du sulfate de cuivre avec un excès de potasse.

Le sucre se dissout encore abondamment dans les *alcools méthylique* ou *éthylrique*, dans l'*acétone*, dans la *glycérine* (424), à condition que la liqueur renferme assez d'eau; mais il est peu soluble dans les alcools concentrés, de telle sorte que l'on peut précipiter le saccharose par l'*alcool absolu*; si l'alcool n'est pas tout à fait absolu, la précipitation du sucre est lente.

a. Propriétés optiques. — α . *Pouvoir rotatoire vis-à-vis de la lumière polarisée.* — Le saccharose est optiquement inactif à l'état cristallisé, mais il est *optiquement actif* en solution et aussi lorsqu'il a été fondu, et possède l'état vitreux; il fait *tourner* la lumière polarisée *fortement à droite*. Pour les anciennes données, V. (423 a).

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ est à peu près égal à $66^\circ,5$ pour les solutions contenant jusqu'à 25 0/0 de sucre; il s'exprime par les formules suivantes, p étant la teneur 0/0 en sucre, et q la teneur 0/0 en eau (elles se déduisent l'une de l'autre en remarquant que $p + q = 100$):

$$[\alpha]_D = 66^\circ,386 + 0^\circ,015035p - 0^\circ,0003986p^2 \quad (424 a)$$

$$[\alpha]_D = 64^\circ,156 + 0^\circ,051596q - 0^\circ,00028052q^2 \quad (425)$$

Voyez aussi (4160).

D'après cela, $[\alpha]_D$ est plus faible pour des solutions très concentrées, et pour des solutions (fictives) à 100 0/0 il est sensiblement de 64° . Des solutions de sucre très étendues à 0,2-1 0/0 tournent peut-être un peu moins; $[\alpha]_D = 65-66^\circ$ (425 a).

Les changements de température n'ont que très peu d'influence (4158).

La rotation spécifique est plus forte pour la lumière jaune *ordinaire*, et anciennement on avait, en général, trouvé $[\alpha]_J = 73^\circ$; mais ces résultats varient beaucoup avec la nature de la source lumineuse employée (jour, soleil, lampe, gaz), et le rapport $[\alpha]_D : [\alpha]_J$, ne peut s'exprimer par une constante (426).

Dissous dans des mélanges d'une faible quantité d'eau avec de l'*alcool éthylique*, de l'*alcool méthylique*, ou de l'*acétone*, le sucre tourne un peu plus fort qu'en solution aqueuse; on a alors respectivement $[\alpha]_D = 66^\circ,83 - 68^\circ,63 - 67^\circ,40$ (427). Dans les solutions alcooliques étendues, cet effet est insensible.

Le sucre amorphe transparent, obtenu par fusion et solidification est optiquement actif; cependant, par suite d'une décomposition impossible à éviter lors de la fusion, $[\alpha]_D$ est toujours inférieur à 66° : ainsi Biot et aussi Hesse ont trouvé 46° ; Tollens, 48° , et à la suite d'une fusion prolongée 35° , même 26° .

Les nombres précédents qui forment la *base de la saccharimétrie optique* sont affectés d'une manière notable par la présence, dans la solution sucrée, de substances optiquement inactives par elles-mêmes. Ainsi les *alcalis* et les *terres alcalines* diminuent très notablement la rotation spécifique du sucre. Th. Thomson (428) a trouvé qu'en présence de quelques molécules de *soude*, pour 1 molécule de *saccharose* en solution très concentrée (ou de plus de soude en solution plus diluée), $[\alpha]_D$ s'abaisse à $56^\circ,8$, et les observations de Sostmann, Bodenbender, Pellet, Hesse, Müntz, etc. (429), indiquent combien la rotation de 1 gramme de sucre en solution de diverses concentrations, se trouve influencée par la présence de 1 gramme de *soude*, *potasse*, *chaux*, etc. Une influence semblable est exercée par divers sels, notamment les *carbonates de potassium et de sodium*.

Le *sous-acétate de plomb* n'a presque aucune influence; au contraire, suivant Ost (430), l'*ammoniaque* augmente notablement la polarisation, pourvu qu'il y ait dans la liqueur 16 0/0 ou plus d'*ammoniaque*.

La loi de la *dispersion des couleurs* est, dans le *saccharose*, semblable à celle qui a lieu dans le *quartz*, de telle sorte que la rotation dextrogyre du *saccharose*, peut être annulée par des couches plus ou moins épaisses de *quartz* lévogyre (V. plus bas), sans qu'il reste de coloration notable.

β. Pouvoir réfringent. — Les indices de réfraction des solutions aqueuses de saccharose ont été déterminés par Obermeyer (431) pour sept raies du spectre (V. aussi Kanonnikoff [1159]).

b. Action de la chaleur sur le saccharose. — On dit que le sucre parfaitement sec chauffé à 100° ne s'altère pas; cependant, il se colore légèrement.

Chauffé avec précaution, le sucre fond vers 160° et se solidifie par refroidissement en un verre amorphe, qui reprend l'état cristallin, lentement, si on l'abandonne au repos, rapidement et avec élévation de température, si on le soumet à des actions mécaniques. Si l'on chauffe plus fort, il y a coloration et la masse solidifiée reste longtemps vitreuse (sucre d'orge, bonbons). Le sucre, d'après les auteurs, se dédouble alors en *dextrose* et *lévulosane* (432, 709 a), V. aussi *Saccharide* (432). Il s'engendre de plus un peu de *furfurol* (436).

Si l'on chauffe plus fort, la masse *brunit* et fournit entre autres produits du *caramel* (V. plus bas); bientôt il se dégage des gaz et des produits partiellement condensables; finalement, il reste environ 1/3 de sucre sous forme de charbon, lequel brûle au contact de l'air.

Parmi les gaz, on a signalé de l'*anhydride carbonique*, de l'*oxyde de carbone*, du *gaz des marais*, de l'*éthylène*, de l'*acétylène* (434). La liqueur de distillation se partage en deux couches, l'une aqueuse, l'autre huileuse; on y trouve, en outre, de l'eau; de l'*acétone* (435), des *acides formique, acétique, propionique*, de l'*aldéhyde*, du *furfurol* (434, 436), de l'*acroléine*, de l'*aldéhyde benzylrique* et encore beaucoup d'autres substances pyrogénées.

Si l'on épuise par l'eau et l'alcool du sucre qui a été modérément chauffé et qui a pris une couleur brune, on obtient un *caramel* brun foncé (144) (V. *Dextrose*), dont les éléments constitutifs offrent suivant Gélis (437), Völckel, Peligot (145), Pohl, Maumené, Schiff (438), une composition exprimée par celle du sucre d'où l'on aurait retiré plus ou moins de molécules d'eau, et pour lequel on a donné, par exemple, les formules $C^{12}H^{18}O^9$ — $C^{12}H^{16}O^8$ — $C^{24}H^{26}O^{13}$, etc.

Ces produits peuvent être séparés partiellement par voie de diffusion (437 a).

Gélis (437) les distingue sous les noms de :

Caramélane $C^{12}H^{18}O^9$, soluble dans l'eau et dans l'alcool;

Caramélène $C^{36}H^{48}O^{24}$, H^2O ;

Caraméline $C^{96}H^{100}O^{50}$, H^2O , insoluble dans l'alcool.

Les *produits caraméliques* fournissent des précipités amorphes avec la *baryte*, avec les *acétates de plomb neutre ou basique*; ces précipités ont été utilisés pour les déterminations des poids moléculaires (437).

Ils réduisent plus ou moins les *solutions de sels métalliques*.

En même temps que ces produits, et pouvant en être séparé approximativement par des traitements à l'alcool absolu, on trouve encore (433) l'*assamar* (de *assare*, rôtir, et *amarus*, amer) obtenu par Reichenbach (146) en torréfiant les hydrates de carbone les plus variés. Il est, comme les corps précédents, amorphe, brun jaune, *amer*, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il *réduit les solutions des sels métalliques*.

Comme l'indique la formule $C^{20}H^{22}O^{14}$ qui lui a été attribuée, il se distingue du sucre par une moindre teneur en eau. Il y a lieu de douter si ce corps peut régénérer le *dextrose*. V. Pohl (143).

Tous ces produits mériteraient d'être étudiés à nouveau.

Suivant Schiff (438), le *caramel* se combiné à l'*aniline* avec élimination d'eau.

Traité par le *chlore*, le *caramel* fournit un acide chloré amorphe. V. Wachtel (439).

Le *caramel* est employé industriellement comme *matière colorante* inoffensive pour les *boissons*.

c. Action de l'eau sur le saccharose. — Lorsqu'on chauffe le sucre renfermant seulement des traces d'humidité, il y a aisément décomposition.

A froid, des solutions *neutres* de saccharose restent parfaitement inaltérées, tant à la lumière qu'à l'obscurité, pourvu que les solutions soient *stérilisées*, c'est-à-dire exemptes d'organismes et de ferments (440).

Des solutions aqueuses de saccharose, préparées sans précautions particulières, perdent, au contraire, graduellement leur pouvoir rotatoire dextrogyre, puis deviennent lévogyres; mais, en même temps, il se développe des moisissures et autres organismes (441). Si l'on a ajouté des traces de *chlorure mercurique* ou de *créosote*, on ne voit pas apparaître de moisissures et la

solution reste inaltérée. Sur l'action très insignifiante de différents sels, V. (441).

Lorsqu'on chauffe à 70° des solutions de sucre, il paraît y avoir à peine décomposition; mais, à 100°, on voit un *pouvoir réducteur* se faire sentir au bout d'une demi-heure déjà; peu à peu l'acidité augmente, et tout le sucre se décompose finalement en formant des glucoses réducteurs (442).

Suivant Morin (442), et autres, ces glucoses sont inactifs; suivant Soubeyran, Horsin-Déon (443), Gunning (1130), etc., ils sont formés de *sucre interverti*; il y a alors *rotation à gauche*, mais celle-ci disparaît si l'on chauffe plus longtemps, par suite de la destruction du *lévulose*, et elle fait de nouveau place à une *rotation à droite*. Si l'on chauffe avec de l'eau à 150°, ces phénomènes sont accomplis au bout de six heures. A 160°, il se sépare des *substances humiques*, et il s'engendre de l'*acide formique* (444) et autres. A 200°, il se forme, entre autres produits, de la *pyrocatechine* (445).

Cette altérabilité du saccharose est la cause de ce fait que, lors de l'évaporation de ses solutions, dans le vide, la *température* doit être maintenue *la plus basse possible*, et, malgré cela, on constate toujours certaines *pertes*, comme l'a fait voir particulièrement von Lippmann (446).

d. Action des agents oxydants. — L'*oxygène* ordinaire n'oxyde pas le sucre.

Au contraire, celui-ci s'oxyde en présence de *mousse de platine*, ou sous l'action de l'*ozone* (Gorup-Besanez contredit ce dernier point) (447).

Par les *agents oxydants*, le sucre s'attaque aisément en partie déjà à froid, ou sous l'action du frottement; parfois, il y a explosion ou déflagration, par exemple au contact de l'*anhydride plombique*, du *chlorate de potassium*, d'un mélange de *chlorate de potassium* et d'*acide sulfurique*, en sorte que les mélanges du sucre avec de telles substances sont connus sous le nom de « poudre blanche ». (On fait ordinairement dans les cours l'expérience qui consiste à enflammer un mélange de *sucre* et de *chlorate de potassium* par l'addition d'une goutte d'*acide sulfurique concentré*.)

Même en solution aqueuse, le sucre est oxydé par ces sub-

stances et même par beaucoup d'autres, comme particulièrement l'*acide chromique*, l'*acide iodique* et l'*acide azotique*, et aussi les *solutions ammoniacales d'azotate d'argent*. Cette oxydation a lieu soit par un long repos, soit lorsqu'on chauffe (448). Les *solutions alcalines de cuivre* (liqueur de Fehling), de *mercure* ou de *bismuth*, ne sont réduites par le saccharose qu'après une longue ébullition et encore seulement à l'état de traces (V., plus haut, [1164]). Cependant on observe la réduction de certains sels ou oxydes métalliques à réaction neutre ou acide, comme l'*oxyde mercurique* et quelques *sels de mercure*, les *sels d'argent*, d'*or* et de *platine*, le *chlorure ferrique*, le *chlorure stannique*, etc.

L'*acide azotique* moyennement concentré agit d'abord en intervertissant (V. plus bas), puis en oxydant : il se dégage des vapeurs rutilantes avec de l'*oxyde azotique*, de l'*anhydride carbonique*, de l'*acide cyanhydrique*, etc., et, suivant le mode de réaction, on obtient des proportions variables d'*acides saccharique*, *cassonique* $C^5H^8O^7$ (Siewert et Heintz [476]) (V. aussi *Sorbose* et *Acide aposorbique*), *tartrique*, *glycolique*, *oxalique* (177). Si l'on prend de l'*acide azotique* de densité 1,25-1,30 au plus, et si l'on opère au-dessous de 50-70°, il se fait beaucoup d'*acide saccharique* et peu ou presque pas d'*acide oxalique* (476, 1103). L'*acide azotique fumant*, ou un mélange de ce dernier avec de l'*acide sulfurique* concentré, engendre du *saccharose nitrique* sous forme de masse pâteuse, explosive (477). Si l'on emploie de l'*acide azotique* très concentré, il peut y avoir *inflammation* (478).

L'*acide permanganique* en solution acide oxyde le sucre en formant, suivant Maumené (479), une série de nouveaux acides (*acides hexépique* et *trijiénique*) ; suivant Brunner (480) et Heyer (480 a), on n'obtient alors que des *acides formique*, *acétique*, *oxalique* et *carbonique*. L'*acide chromique* agit de même (480 a).

Suivant von Lippmann (449), le *chlorure de zinc* décompose le sucre en fusion et fournit avec beaucoup d'autres produits de l'*hexaméthylbenzène*, ce corps étant peut-être engendré aux dépens des substances acétoniques formées tout d'abord.

Le *chlore* et le *brome* exercent une action décomposante ; si l'on fait réagir ensuite les *oxydes d'argent* ou de *plomb*, on obtient de l'*acide gluconique* (450). L'*acide isogluconique* de Grieshammer (451) paraît être de l'*acide gluconique* (452).

L'*iode* aussi décompose le sucre et fournit, en présence du *car-*

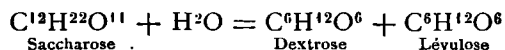
bonate de potassium, un peu d'*iodoforme* (453); la même réaction a lieu avec le *chlorure de chaux* (450). Il se ferait, en même temps, entre autres produits, de l'*acide pectique*.

Les *chlorures de phosphore* réagissent à chaud; mais de la masse charbonnée qui prend naissance on n'a pu isoler de produits définis.

e. Action des acides. — Inversion. — Formation d'acide lévulique. — L'*acide sulfurique concentré* noircit très rapidement le saccharose: il se dépose des *substances humiques* sous forme de masses charbonneuses, et, si l'on chauffe, il se dégage de l'*anhydride carbonique*, de l'*oxyde de carbone*, etc. Sur une matière soluble dans l'eau, offrant une *fluorescence bleue* semblable à celle de la quinine, prenant naissance dans cette réaction, voyez (455).

Le *gaz acide chlorhydrique* noircit aussi le sucre.

Chauffé avec des *acides étendus*, le sucre fixe de l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud, et se transforme en un mélange à *molécules égales* de *dextrose* et de *lévulose*, lequel *n'est plus dextrogyre*, comme le saccharose, mais *lévogyre*; la rotation a donc changé de sens, aussi dit-on qu'il s'est fait du *sucre inverti* (V., plus haut, p. 88):



De nombreux travaux ont été publiés sur cette question (456). Il suffira de dire ici que l'inversion est d'autant plus rapide que les acides sont plus forts et plus concentrés. Ainsi les *acides organiques volatils* agissent très faiblement; les *acides tartrique, phosphorique, oxalique*, plus fort; les *acides sulfurique* et surtout *chlorhydrique* et *azotique*, très énergiquement (457). D'après Ostwald (458), cette force inversive des acides est en relation assez exacte avec leur énergie d'affinité. Voyez aussi Koral (458 a), Urech.

A 0° ou à la température ordinaire, l'*inversion* se produit lentement. Les lois qui régissent l'inversion ont été étudiées par Dubrunfaut, Fremy, Löwenthal et Lenssen (459), et récemment d'une manière particulière par Urech (460).

Suivant von Lippmann (461), l'*acide carbonique* lui-même pro-

duit à la longue l'inversion, plus rapidement sous l'action de la pression ou de la chaleur. L'*acide sulfureux* intervertit très lentement à froid et en présence des sels d'acides organiques, plus énergiquement à chaud (462). Le bisulfite de calcium agit encore plus faiblement. On peut employer sans inconvénient dans la fabrication du sucre les propriétés antiseptiques et décolorantes de l'acide sulfureux et des sulfites; voyez, par exemple, Melsens (475) et p. 112.

Si l'on chauffe un peu trop longtemps ou trop fort, avec des acides, le sucre interverti, et surtout le *lévulose* qu'il renferme, subit une décomposition plus profonde et se colore en *jaune* ou en *brun*. Si l'on veut, d'après cela, avoir des *solutions incolores de sucre interverti*, il faut observer certaines conditions, qui ont été déterminées, entre autres, par Nicol (463) et Clerget (464). Suivant Nicol, on dissout 1^{er},25 de saccharose dans l'eau, de manière à faire 200 centimètres cubes; on ajoute 10 gouttes d'acide chlorhydrique de densité 1,11, et l'on chauffe une demi-heure à 100°. D'après Clerget (V. aussi Bittmann et Reichardt, et aussi Creydt), on ajoute à 50 centimètres cubes de solution sucrée 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, et l'on chauffe dix minutes à 68° (V. *Sucre interverti*).

De nombreuses autres substances, surtout celles qui offrent une réaction acide, spécialement les *sels métalliques*, effectuent l'*inversion*. Il en est de même de certains *ferments* (V. *Dict. de Ladenburg*, t. IV, p. 102): l'*invertine* de la levure et aussi d'autres organismes sont surtout actifs; au contraire, des moisissures (*Mucor circinelloïdes*) qui opèrent diverses fermentations des glucoses, n'intervertissent pas le sucre (465). Cependant certains ferments de l'organisme animal, comme le *ferment des abeilles*, le suc gastrique acide, etc., sont actifs, tandis que le *pancréas* est inactif (466).

L'*inversion* s'accompagne d'une *contraction* (ainsi le volume d'une solution à 25 0/0 se réduit dans le rapport 1 : 0,99462).

Si l'on chauffe le sucre plus énergiquement avec des acides, il se dépose bientôt des *substances humiques* (469); il se fait, en même temps, de l'*acide formique*, de l'*acide lévulique* (Tollens et von Grote [470], Conrad) et de faibles quantités de *substances aldéhydiques* (Tollens [471], Sestini [472]). En pareil cas, l'*acide chlorhydrique* agit beaucoup plus énergiquement que l'acide

sulfurique. Conrad et Guthzeit (473) ont fait des recherches quantitatives sur ces réactions. Il se fait, au début, des glucoses, qui sont ensuite décomposés; le *lévulose* est attaqué *en premier lieu*, puis ensuite aussi le *dextrose*, surtout avec l'*acide chlorhydrique*.

Les *substances humiques* ont été étudiées avec détails par Conrad et Guthzeit et surtout par Sestini (472). Ce dernier y distingue plusieurs substances et, entre autres, a préparé des *dérivés chlorés* de celles-ci.

En présence de *phénol*, les substances humiques s'unissent à celui-ci pour former une masse poisseuse (Tollens [474]).

Avec les *acides chlorhydrique* ou *sulfurique* et les *phénols*, etc., le sucre fournit diverses *réactions colorées* (V. plus bas).

L'*acide arsénique* décompose aussi le sucre et le colore (481). Il en est de même des *acides osmique*, *vanadique* (qui sont alors réduits partiellement) et *oxalique* (482).

f. Action des substances alcalines. — Le *potassium* et le *sodium* décomposent le saccharose sous l'action de la chaleur.

L'*amalgame de sodium* ne paraît pas avoir d'influence sur les solutions de saccharose.

Les *lessives alcalines* étendues n'ont pas d'action, lors d'une courte ébullition; mais, si l'on chauffe pendant longtemps, il y a décomposition, d'après Michaelis (483) et autres; il en est de même avec le *carbonate de potassium*; suivant de nouvelles recherches (485), au contraire, il n'y a pas de modification, au contact de la *lessive de potasse étendue*.

Chauffé avec de l'*hydrate de potasse* et peu d'eau, le saccharose dégage de l'hydrogène et engendre de l'*anhydride carbonique*, de l'*acétone*, des *acides formique*, *acétique*, *métacétonique* (*propionique*?), et finalement de l'*acide oxalique* (Gay-Lussac, Gottlieb) (486).

Si l'on chauffe le sucre avec de la *potasse* (487) ou de la *baryte* et peu d'eau, il se fait, suivant Schützenberger (488), une abondante *formation d'acide lactique* (60 0,0 du sucre); s'il y a beaucoup d'eau en présence, les terres alcalines n'agissent pas.

Le *lait de chaux*, même à l'ébullition, n'exerce pas d'action visible sur les solutions de sucre; cependant, après plusieurs jours de chauffe, il se produit une décomposition notable (1119).

Par la distillation sèche de 1 partie de sucre avec 3 à 8 parties de *chaux*, il s'engendre, en même temps que beaucoup de gaz, des produits volatils, renfermant surtout de l'*acétone* et autres substances *acétoniques*, *métacétone* $C^6H^{10}O$ et *isophorone* $C^9H^{14}O$ (Fremy, Gottlieb, Liès-Bodard, Benedict, Pinner [489, 486]).

Le résidu de la *distillation avec la chaux* renferme un acide $C^6H^{10}O^5$, qui n'a pas été caractérisé davantage (489 a).

La *strontiane*, en solution aqueuse, ne possède pas plus d'action destructive sur le sucre que la chaux (V. *Sucrates*).

Le *gaz ammoniac* réagit sur le sucre à 150° ; il forme des produits bruns, amorphes, qui, traités par les alcalis, dégagent peu d'ammoniaque (490). Les *solutions d'ammoniaque* agissent de même, soit par un long contact à froid, soit par chauffage à 150° . Les produits renferment de 18 à 20 0/0 d'azote (491).

A la température ordinaire, l'ammoniaque est absorbée, mais elle se dégage pour la plus grande partie, si l'on évapore la solution (472 a).

Le *bromure d'éthyle* et la *potasse*, chauffés pendant plusieurs jours avec du sucre, fournissent de l'*éthylglucose* (glucosane diéthylique?) $C^{16}H^{18}O^5$, huile amère, presque insoluble dans l'eau (492).

g. Phénomènes de fermentation. — Le saccharose peut subir les fermentations alcoolique, lactique, mannitique et mucilagineuse.

Il est vrai qu'il ne subit pas ces fermentations d'une manière directe, mais après qu'il a été *interverti*, c'est-à-dire transformé en un mélange de *dextrose* et de *lévulose*, l'« inversion » étant opérée par les organismes des fermentations en question.

Voyez sur les phénomènes, les produits des fermentations, les ferments, etc., *Dict. de Ladenburg*, t. IV, p. 279 et suiv.

En présence de *chaux*, le *jus de betterave* ne fermente pas, et le *jus de betterave calcifère* se garde longtemps sans altération (488 a, 493), en sorte qu'on peut l'emmagasiner, ou bien encore, comme on le fait dans les usines françaises et belges, le transporter, à l'aide de tuyaux, depuis de petites fabriques, où l'on extrait le jus, jusqu'à la fabrique centrale, où on lui y fait subir les opérations ultérieures.

h. Sur l'action de l'électricité vis-à-vis du saccharose, voyez Landolt (439 a).

COMBINAISONS DU SACCHAROSE

a. Avec les bases. — *Sucrates* ou *saccharates* ⁽¹⁾:

Sucrate de potassium $C^{12}H^{24}O^{14}K$, et *sucrate de sodium* $C^{12}H^{24}O^{14}Na$, précipités par Pfeiffer et Tollens (496), Soubeyran (494) et Brendecke (495), au moyen de l'alcool d'une solution de sucre, additionnée de potasse ou de soude; masses semi-liquides d'abord, devenant solides, si l'on ajoute de nouveau de l'alcool, et finissant par durcir. Fortement alcalines, très solubles dans l'eau, immédiatement décomposables par l'acide carbonique.

Sucrate de baryum $C^{12}H^{22}O^{14}, BaO$. — S'obtient lorsqu'on mélange des solutions aqueuses concentrées de sucre et de baryte (494, 495, 497), et cristallise d'une solution chaude en lamelles, écailles, ou aiguilles brillantes, solubles à 15° dans 47,6 parties d'eau, et à 100° dans 43,5 parties; comme tous les sucrates, l'acide carbonique le dédouble en carbonate et sucre libre (Dubrunfaut). Brendecke a encore décrit un sucrate renfermant deux fois moins de baryte.

Sucrates de strontiane. — On connaît d'une manière sûre un *sucrate monostrontianique* $C^{12}H^{22}O^{14}, 2SrO$, et un *sucrate distrontianique* $C^{12}H^{22}O^{14}, 2SrO$ (498). Ce dernier se dépose en grains denses, lorsque dans une solution bouillante de sucre (V., plus haut, *Extraction du sucre des mélasses*) on ajoute pour 1 molécule de sucre 2 à 3 molécules de strontiane hydratée. Il est peu soluble dans l'eau bouillante chargée de strontiane, et, suivant Scheibler (499), il est décomposé par l'eau froide en hydrate de strontiane qui cristallise, et en une solution de sucre et de sucrate monostrontianique.

Le *sucrate monostrontianique* cristallise d'une solution de ses éléments constituants, pourvu qu'on amorce la cristallisation par l'addition d'un peu de la même substance, en cristaux mous, $C^{12}H^{22}O^{14}, SrO + 5H^2O$ (500).

(1) Nous écrirons *sucrates* de préférence à *saccharates*, pour éviter toute confusion avec les sels de l'acide saccharique (*Trad.*).

Sucrates de calcium (501, 502, 193, 503, 504). — La chaux se dissout en quantité notable dans une solution de sucre, pour former une liqueur fortement alcaline. Si l'on chauffe celle-ci à l'ébullition, on obtient sous forme de précipité gélatineux le :

Sucrate tricalcique $C^{12}H^{22}O^{11}, 3CaO + 3H^2O$ (502), ou $4H^2O$. — Soluble dans au moins 200 parties d'eau chaude, dans un peu plus d'eau froide; presque insoluble dans l'alcool. On obtient le *sucrate tricalcique* sous forme grenue, lorsqu'on ajoute de la chaux en poudre, en ayant soin d'agiter, à une solution de sucre à 10 0/0 (V. *Extraction du sucre des mélasses*, d'après Steffen, p. 120). Il s'obtient encore lorsqu'on agite avec de la chaux des solutions faiblement alcooliques de sucre.

Sucrate dicalcique $C^{12}H^{22}O^{11}, 2CaO + 2H^2O$, et *sucrate monocalcique* $C^{12}H^{22}O^{11}, CaO$. — Ces sels s'obtiennent lorsqu'on précipite par l'alcool des solutions de sucre additionnées de chaux dans les proportions voulues, sous forme de précipités gélatineux, partiellement un peu grenus, solubles dans l'eau froide, et se dédoublant en partie à l'ébullition en *sucrate tricalcique*, lequel se précipite, et sucre libre (ou *sucrate monocalcique*).

Si on laisse alors refroidir la liqueur, le *sucrate tricalcique* se redissout dans le sucre libre (d'une manière particulièrement facile, s'il reste encore un excès de ce dernier). Benedict (505) a obtenu $C^{12}H^{22}O^{11}Ca$, en précipitant par l'alcool une solution de chaux dans l'eau sucrée additionnée de chlorure de magnésium, après filtration pour retirer la magnésie précipitée.

Von Lippmann (506) a obtenu $C^{12}H^{22}O^{11}, CaO + 2H^2O$ et $C^{12}H^{22}O^{11}, 2CaO$, ce dernier cristallisé.

Soubeyran (507) décrit, entre autres, un *sucrate* à 20 0/0 qui, en admettant qu'il ne soit pas un mélange, pourrait être $2C^{12}H^{22}O^{11}, 3CaO$. Horsin-Déon (1120) a obtenu un *sucrate* sexbasique (les formules en question sont assez peu claires).

Tous ces *sucrates* sont dédoublés par l'*acide carbonique* en *carbonate de calcium*, lequel peut être précipité et recueilli sur un filtre, et en *sucré libre*.

Suivant Boivin et Loiseau (509), il existe des *combinaisons* de *sucrate de calcium* avec le *carbonate de calcium*; en outre, une partie de la chaux peut y être remplacée par des alcalis. Suivant Barreswill, le *sucrate de calcium* dissout un peu de *carbonate de calcium*.

Le *sucrate de calcium* sec se décompose lorsqu'on le garde longtemps, et le sucre s'y détruit (sur la *stabilité* des solutions de sucre renfermant de la chaux, v. plus haut).

L'existence de *sucrates de magnésium* est incertaine; Benedict (505) la conteste. V., entre autres, Harperath (508 a).

Sucrates de plomb. — Les solutions de sucre ne sont précipitées ni par l'acétate, ni par le sous-acétate de plomb, mais bien par l'acétate de plomb et l'ammoniaque; il s'engendre alors du :

Sucrate triplombique $C^{12}H^{16}O^{11}Pb^3$ (509).

Il existe encore le *sucrate diplombique* $C^{12}H^{18}O^{11}Pb^2$ (510).

L'oxyde de plomb, étant mis en digestion avec des solutions sucrées, en précipite, suivant Dubrunfaut (510), de fines aiguilles de *sucrate diplombique*.

Sucrate de fer. — Le fer, aussi bien que l'hydrate ferrique, se dissolvent en petite quantité dans une solution de sucre; cette dissolution se fait très aisément, en présence d'un *alcali*. Si l'on ajoute de l'alcali à du chlorure ferrique, et qu'il y ait du sucre dans la liqueur, le précipité gélatineux, formé tout d'abord, se redissout dans un excès d'alcali et laisse par évaporation un *sucrate de fer amorphe* (*saccharate de fer*, préparation pharmaceutique). Par la dialyse, on peut éliminer en partie l'alcali.

Sucrate de cuivre. — Le sulfate de cuivre en présence du sucre fournit avec les alcalis un précipité bleu, soluble dans un excès d'alcali en donnant une liqueur bleu d'azur.

De même que les hydrates ferrique et cuivrique, de même d'autres oxydes métalliques hydratés, en présence du sucre, deviennent solubles dans un excès d'alcali (513); cependant le phosphate cuivrique, entre autres, ne présente pas ce phénomène.

b. Avec les acides. — On a déjà parlé plus haut du *nitrosaccharose*, ou *éther nitrique du saccharose*, $C^{12}H^{18}O^7(AzO^3)^4$.

L'*anhydride arsénieux* produit la combinaison $C^{12}H^{22}O^{11},As^2O^3$.

L'*acide chlorosulfurique* donne (204) un mélange d'*acides chlorosulfoniques* et *sulfoniques* du *dextrose* et du *lévulose*.

Les *combinaisons acétylées* se produisent quand on chauffe le saccharose avec de l'*anhydride acétique* seul (514), ou additionné d'*acétate de sodium* (515). On a ainsi :

Saccharose monoacétique $C^{12}H^{21}O^{10},C^2H^3O^2$;

Saccharose tétracétique $C^{12}H^{18}O^7(C^2H^3O^2)^4$;

Saccharoses hexa-, hepta- et octacétique.

Ce sont des composés de moins en moins solubles dans l'eau, de plus en plus solubles dans l'alcool ou dans l'éther, à mesure que croît le nombre des groupes acétyles; chauffés avec des acides étendus ou des alcalis, ils se décomposent, mais sans régénérer le saccharose. Le *saccharose octacétique* $C^{12}H^{14}O^8(C^2H^3O^2)^8$ forme, suivant Herzfeld et Nieschlag (515 a), des aiguilles fusibles à 67°, d'un goût amer (1123).

Traité par le *chlorure de benzoyle* et la soude, le saccharose fournit du *saccharose hexabenzoylique* $C^{12}H^{16}O^5(C^7H^5O^2)^6$ (516).

Si l'on chauffe le saccharose avec des acides organiques de diverses natures, on obtient des *ethers* qui, vraisemblablement doivent être rapportés à ceux du *dextrose* ou du *lévulose* pour la plupart (517).

c. Avec les sels. — On peut citer ici les combinaisons avec le *sel marin* et le *borax*. La première est cristallisée, $C^{12}H^{22}O^{11}, NaCl$ (518); la seconde est gommeuse (519). Il existe encore des combinaisons avec l'*iodure de sodium*, le *chlorure de potassium*, les *sels de cuivre* ou de *mercure*, etc.

RÉACTIONS DU SACCHAROSE

a. Rotation à droite du plan de polarisation de la lumière; *inversion* par les acides;

b. Fermentescibilité par la levure;

c. Indifférence vis-à-vis de la liqueur de Fehling (1164), de l'*azotate de bismuth*, etc.;

d. Indifférence vis-à-vis de la potasse ou de la soude;

e. Après l'inversion (faite par un peu d'acide chlorhydrique à une douce chaleur), il y a *réduction* de la *liqueur de Fehling* et *coloration jaune* par les alcalis;

f. Il y a coloration noire immédiate par l'*acide sulfurique concentré*;

g. Phénylhydrazine. — Par le réactif de Fischer (259), il y a, au

bout de trente à quarante minutes, dépôt de *phénylglucosazone* (V. *Dextrose*, p. 58).

h. Si l'on mélange des solutions de saccharose avec un peu d'une solution alcoolique de *α-naphtol* ou de *thymol*, de *phloroglucine*, de *résorcine*, puis alors avec de l'*acide chlorhydrique* ou *sulfurique concentrés*, on voit apparaître des colorations *violettes* ou *rouges* provenant de la réaction sur les phénols, des substances humiques engendrées : Ihl (253), Molisch (254), v. aussi (474, 1105).

Aussi avec la *diphénylamine*, l'alcool et les acides, on a des colorations rouges et bleues (1123). V. encore quelques autres réactions (520), ainsi que celle de Hesse avec la morphine (1114).

Toutes les fois qu'on n'a pas isolé le saccharose en nature, et qu'on n'a pu le doser quantitativement, il est difficile de décider rigoureusement si l'on est réellement en présence du saccharose ou bien d'un autre sucre voisin de celui-ci.

DOSAGE QUANTITATIF DU SACCHAROSE

a. Par la polarisation (521). — On utilise, au moyen de l'appareil de Laurent, les nombres donnés plus haut pour la *rotation spécifique* du sucre. V. plus haut. Dans la pratique des sucreries, on se sert surtout très fréquemment d'appareils qui, lorsqu'on a pesé des quantités déterminées de substance brute à essayer, donnent *directement la teneur pour cent* en sucre par une simple lecture. Ce sont les *appareils à colorations et compensateur de quartz* construits par Ventzke, et particulièrement par Scheibler, suivant le principe de Soleil (*fig. 11*, p. 138) et l'*appareil à pénombre et compensateur de quartz*, très recommandable, construit par Schmidt et Hänsch, avec prisme de Jellet-Cornu (526 a) (*fig. 12*, p. 139).

On pèse 26^{gr},048 (*poids normal*) de sucre brut ou de la substance sucrée, on dissout de manière à faire 100 centimètres cubes, on filtre et on polarise dans le tube de 2 décimètres de long. Si le sucre est pur, d'après la construction de l'appareil, l'échelle doit être déplacée de 100 divisions, pour que le coin de quartz attaché à l'échelle *compense la rotation du saccharose* et

ramène l'aspect initial du champ visuel, c'est-à-dire l'égalité de teinte ou d'obscurcissement des deux moitiés de celui-ci.

Pour les appareils originaux de Duboscq-Soleil usités en France et en Belgique, le poids normal de sucre pur correspondant à 100° est de $16^{\text{gr}},35$ (V. pour d'autres nombres [1163].)

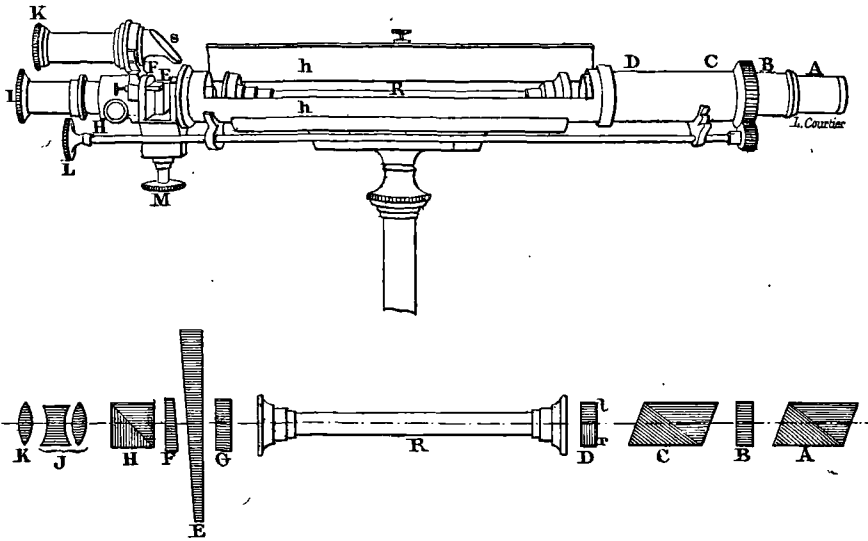


FIG. 11. — Saccharimètre de Soleil-Ventzke-Scheibler. — En haut, *vue perspective*. I, lunette d'observation ; K, tube de la loupe pour lire les divisions ; s, miroir pour éclairer celles-ci ; M, bouton permettant d'obtenir l'égalité de teinte ; L, bouton pour la compensation des couleurs ; R, tube renfermant la solution sucrée. En bas : schéma des *organes optiques importants*. C, nicol polariseur ; H, nicol analyseur ; D, double plaque de quartz dextrogyre et lévogyre ; G, plaque de quartz ; EF, coins de quartz formant le compensateur, et tournant en sens inverse de la plaque G ; A, nicol, et B, plaque de quartz du compensateur pour les couleurs ; JK, lentilles de la lunette de lecture.

Si l'on ne doit déplacer l'échelle que de 90, 70 ou 30 divisions (vulg. degrés), c'est que la matière à essayer, en outre de l'eau et des principes optiquement inactifs, renferme 90, 70 ou 30 0/0 de saccharose.

1 « degré » de l'appareil Soleil-Ventzke-Scheibler, ou de l'appareil à pénombres de Schmidt et Hänsch, vaut $0^\circ,346$ (degrés du cercle).

1 « degré » de l'appareil usité en France, avec l'échelle construite primitivement par Soleil, vaut $0^{\circ},2167$ (degrés du cercle).

Mateczek (522) a calculé des tables qui donnent les quantités de sucre correspondant à chaque division, ou « degré », pour les divers appareils.

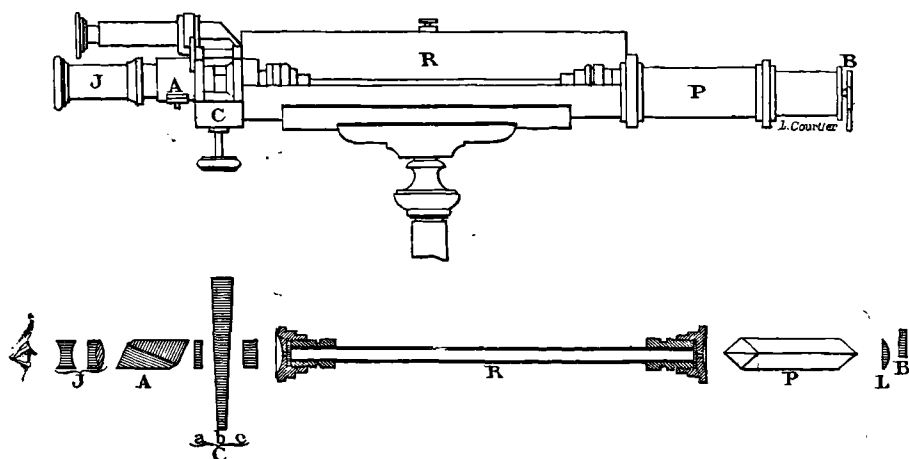


FIG. 12. — Saccharimètre à pénombre de Schmidt et Hänsch. — En haut, élévation; J, lunette d'observation, surmontée du tube de la loupe pour lire la division, celle-ci munie de son miroir; C, bouton permettant d'obtenir l'égalité d'obscurcissement; R, tube renfermant la solution sucrée; B, dispositif pour écarter toute trace de coloration; il est aujourd'hui rendu inutile par une plaque de chromate de potassium intercalée dans l'oculaire. En bas, schéma des organes optiques importants. P, nicol polariseur, d'une construction particulière; la moitié de celui-ci du côté éloigné de la flamme est coupée suivant son axe en deux parties, légèrement tournées l'une par rapport à l'autre, et recollées l'une à l'autre après avoir été usées et polies à la meule, de telle sorte que les deux moitiés du champ visuel soient un peu différentes; A, nicol analyseur, aujourd'hui remplacé par un court prisme rectangulaire de Glan; c plaque de quartz; b, a, coins de quartz de rotation opposée à celle de c, formant le compensateur; J, lentilles de la lunette d'observation; au besoin, avec plaque de chromate.

1 « degré » de l'appareil allemand répond à $0^{\circ},26048$ de saccharose dans 100 centimètres cubes.

Le sucre dans le jus de betteraves est dosé par polarisation après qu'on a ajouté 10 centimètres cubes de solution de sous-acétate de plomb pour 100 centimètres cubes de jus, et filtré. Si l'on tient

compte de cette augmentation de volume de 1/10, on peut alors par l'emploi de la formule de Biot, $[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{cl}$ ou, mieux, de l'expression suivante qu'on en déduit, $c = \frac{100\alpha}{66,5l}$ (c ayant la signification donnée par Landolt), trouver la teneur pour 100 centimètres cubes, et si l'on divise par la densité du jus, calculer la *teneur pour 100*. Pour effectuer ce calcul, on transforme les « degrés » Scheibler ou Soleil en degrés de cercle, en multipliant respectivement par les facteurs 0,346 ou 0,2167. Ou bien encore on se sert des tables qui donnent directement la richesse 0/0 en sucre en fonction de la lecture de l'appareil Scheibler. Ces tables ont été publiées entre autres par Zabel (523), Oswald et récemment, en tenant compte de la variation appréciable de la rotation spécifique du saccharose avec la concentration, par Schmitz (524) ; on les trouve dans les traités sur la fabrication du sucre (525) et sur l'analyse des sucres (526).

Sur le dosage du sucre dans la pulpe de betteraves par les méthodes à l'alcool, voyez (3) ; ces « méthodes à l'alcool sur les pulpes » paraissent supplanter les méthodes de « polarisation du jus ».

Lorsque le saccharose est accompagné d'autres substances actives, on peut, pourvu que ces autres substances ne soient pas modifiées optiquement par l'action des acides, dissoudre d'abord le poids normal de substance de manière à faire 100 centimètres cubes et polariser, puis intervertir le saccharose contenu dans cette solution, lire alors de nouveau la rotation, et de la variation de rotation produite par l'inversion déduire la teneur en saccharose.

Clerget (334) a publié des tables calculées d'après la formule suivante :

$$\zeta = \frac{100a}{144 - \frac{t}{2}}; \text{ soit, à } 20^\circ : \zeta = \frac{100a}{134},$$

où ζ est la richesse pour cent en sucre, a la différence (algébrique) en degrés entre les deux lectures avant et après l'inversion, t la température lors des lectures. Tuchs Schmidt (346) a donné une formule tout à fait analogue.

Dans la méthode de Clerget, qui a été employée jusqu'à ce jour, on ajoute à 50 centimètres cubes de solution sucrée 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, et l'on chauffe au bain-marie à 68°, en faisant agir cette température encore pendant dix minutes.

Creydt (333) a trouvé récemment que, dans les circonstances d'inversion indiquées par Reichardt et Bittmann (335) (modification peu importante de la méthode de Clerget) (on dissout le poids normal allemand 26^{gr},048 de sucre, de manière à former 100 centimètres cubes; on chauffe à 68°, avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, 50 centimètres cubes de cette solution, et l'on étend à 100 centimètres cubes) 100° de rotation primitive à droite ne correspondent pas à 134°, mais à 132° de diminution de rotation, et l'on doit remarquer que les formules primitives de Clerget et de Tuschmidt se rapportent à des solutions faites avec les poids normaux des appareils français, soit 16^{gr},35 de sucre pour 100 centimètres cubes de solution (V. aussi Gubbe [339]).

b. Par la liqueur de Fehling après inversion. — Le mieux est d'invertir suivant les prescriptions de Nicol (V., plus haut, *Sucre interverti*); on neutralise avec du carbonate de sodium, et l'on essaie avec la liqueur de Fehling en suivant les règles données pour le sucre interverti et le dextrose. D'après Soxhlet (527), 100 centimètres cubes de solution de Fehling non étendus d'eau répondent à 0^{gr},4941 de sucre interverti, ou 0^{gr},4694 de saccharose.

Meissl a donné des tables pour le dosage en poids à l'état de cuivre (528). Sur les complications apportées par la présence de divers autres sucres en même temps que le saccharose, voyez notamment Herzfeld (529), Kjeldahl (530) et autres, et aussi (530).

c. Par le poids spécifique. — Il ne peut naturellement s'employer que dans le cas de solutions de saccharose pur (V. plus haut). On emploie le *saccharimètre* de Brix (V. p. 122). Si le saccharose est accompagné d'autres hydrates de carbone, on admet que ces autres substances exercent approximativement la même influence que le sucre sur l'accroissement de la densité. On a

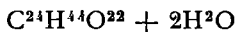
donc, d'après Brix, pour cent ou en degrés, la *somme* du sucre et des autres substances (*sucre + non-sucre* ou, en général, *substance sèche*).

d. Autres méthodes. — On a essayé d'appliquer au dosage quantitatif le *pouvoir réfringent* des solutions sucrées, déterminé au moyen du réfractomètre d'Abbe (531), le poids des gouttes de solutions sucrées (532), leur conductibilité électrique (533), la contraction qui se produit dans les solutions sucrées, lors de l'inversion (534), etc. ; mais aucune de ces méthodes n'a reçu d'application notable.

II. — Lactose, ou Sucre de lait, $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

Syn. : *lactobiose* (535), ou quelquefois *lactine*. L'ancien nom *sucre de lait* doit être préféré à tous les autres.

D'après l'action exercée sur la liqueur de Fehling, d'après laquelle 2 molécules de lactose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ réduisent autant d'oxyde cuivreux que 3 molécules de dextrose, il est possible qu'il y ait lieu de préférer la formule doublée :



(Tollens. V. aussi Herzfeld [1126]).

Se trouve dans le *lait* des mammifères et de la femme, et peut être obtenu en cristaux, par *évaporation du petit-lait*. Il est connu depuis très longtemps (ancienne bibliographie [536]).

Il se rencontre aussi dans le règne végétal, dans les fruits du sapotillier (*Achras sapota*) de la Martinique (537).

On trouve 3 à 5 0/0 de lactose dans le lait de femme, de brebis, de chèvre ou de vache, 6 0/0 environ dans celui d'ânesse, et encore un peu plus dans celui de jument (538, 1165).

Pour préparer le lactose, on prend le petit-lait formé par l'action de la présure sur le lait ; on fait bouillir, on filtre, on évapore, il se fait du lactose impur cristallisé ; par recristallisation, l'on obtient en grands cristaux incolores. Il est avantageux de décolorer les liqueurs par addition de sulfate d'aluminium et de craie (539).

Il est possible que le lactose soit accompagné dans le lait par

un autre hydrate de carbone, c'est ce qu'indiquent les observations de Ritthausen (540), de Schmöger (541); d'après Landwehr (542), ce corps est de la *gomme animale* (V. ce mot).

Le *lactose ordinaire* (modification α) forme de grands cristaux rhombiques, à faciès hémédrique, de densité 1,53-1,54 d'après divers observateurs.

Il est lentement soluble dans 6 parties d'eau froide, plus rapidement dans 2,5 parties ou moins d'eau bouillante; il ne recristallise que lentement et en partie, en donnant lieu à une sursaturation partielle.

La rotation spécifique normale et constante est, d'après Schmöger (543), à 20°, $[\alpha]_D = 52^{\circ},53$, et, jusqu'à la concentration de 36 grammes dans 100 centimètres cubes, elle est indépendante de la concentration de la liqueur, mais elle diminue sensiblement lorsque la température s'élève.

Aussitôt après sa dissolution, le lactose tourne $8/5$ fois plus fort (birotation) qu'après vingt-quatre heures ou après ébullition (544).

Si l'on dissout dans l'eau du lactose et qu'on évapore au bain-marie jusqu'à sec en agitant continuellement, il reste du lactose anhydre, non hygroscopique (modification γ) $C^{12}H^{22}O^{11}$, qui ne présente pas une rotation normale, ni de birotation non plus, mais offre une rotation $5/8$ fois plus faible (*semi-rotation*, d'après Schmöger); après vingt-quatre heures, on observe la rotation normale.

Si l'on déshydrate à 130° du lactose solide, il reste un sucre anhydre hygroscopique qui montre la birotation aussitôt après sa dissolution, et, plus tard, une rotation normale (modification β).

Lorsqu'on dessèche rapidement à 100° de petites quantités d'une solution de lactose au contact de corps poreux, il paraît se faire une autre modification du lactose anhydre, laquelle, dissoute, offre d'emblée la rotation normale (543).

Une solution de lactose additionnée de soude offre une rotation moindre qu'une solution neutre d'égale concentration (543).

Schmöger (545) a fait de nombreuses déterminations de densités des solutions de lactose de concentration connue.

Sur les chaleurs de combustion et de dissolution du sucre de lait, voyez plus haut, p. 28 (55, 56).

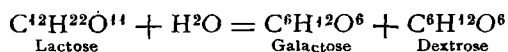
a. Action de la chaleur. — Le sucre de lait, déshydraté à 130°, est encore presque blanc ; à 170-180° il se colore en perdant de l'eau, et se transforme en *lactocaramel* C⁶H¹⁰O⁵ (546), masse brune amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, fournissant des sels avec l'*oxyde de plomb* et l'*oxyde cuivrique*.

A 203°,5 (en petite quantité sur un thermomètre, au bain d'air), le lactose fond en une masse brune, qui, chauffée plus fort, se décompose en fournissant du charbon (546).

b. Action de l'eau. — Des solutions de lactose se colorent lorsqu'on les chauffe en tube scellé à 90-100°, et surtout à 180-200° ; il se forme alors un *glucose* précipitable par l'alcool [voyez Vohl (547)], et aussi, en même temps que de l'*acide carbonique* et d'autres substances, un peu de *pyrocatechine* (Hoppe-Seyler [548], Munk [549]).

c. Action des acides. — *Hydrolyse*, ordinairement appelée « *inversion* ».

Traité par les acides sulfurique ou chlorhydrique étendu, le lactose fixe 1 molécule d'eau et engendre du *galactose* et du *dextrose*, qui se séparent tous deux (550) :



Il y a alors *accroissement du pouvoir rotatoire* (Rindel [551]) et aussi du *pouvoir réducteur*. L'hydrolyse exige plusieurs heures.

Par une action plus énergique des *acides*, notamment de l'*acide chlorhydrique*, il se fait, suivant Rodewald et Tollens (552), de l'*acide lévulique* et aussi des *acides formique* et *humique*.

L'*acide sulfurique concentré* ne noircit pas à froid le sucre de lait.

Les *acides azotique* et *sulfurique concentrés* engendrent à la fois du *lactose trinitrique* amorphe et du *lactose pentanitrique* cristallisé (553).

Les *acides organiques* n'agissent pas si l'on chauffe peu de temps ; mais, si l'on chauffe plus longtemps, ils fournissent des éthers du lactose, ou d'autres fois des éthers du *galactose* et du *dextrose* (554).

d. Oxydation. — L'*oxygène* et l'*ozone* à froid n'ont pas d'ac-

tion (555). A chaud, l'oxygène agit comme oxydant en présence de la mousse de platine (556). Le *permanganate de potassium* oxyde aisément en solution alcaline (557). L'*acide chromique* forme entre autres produits de l'*aldéhyde* (558).

L'*acide azotique* intervertit d'abord et forme ensuite de l'*acide mucique* aux dépens du galactose, et de l'*acide saccharique* aux dépens du dextrose (559). On recueille en *acide mucique* 36 à 40 0/0 du lactose (560). Si l'on chauffe plus longtemps, on obtient des *acides tartrique, oxalique, etc.*

L'*oxyde cuivrique* en solution alcaline est réduit à l'état d'oxyde cuivreux ; il se fait alors, suivant Bödecker et Struckmann (561), deux acides amorphes, les *acides gallactique* $C^{14}H^{10}O^9$ et *pecto-lactique* $C^{16}H^{16}O^{12}$, dont on a décrit de nombreux sels amorphes ; ce dernier réduit encore la liqueur de Fehling.

L'*hydrate cuivrique* engendre, entre autres produits, des *acides lactique et glycolique* (562).

D'autres oxydes métalliques aisément réductibles agissent aussi comme oxydants.

Le *chlore* ou le *brome*, avec l'*oxyde d'argent*, fournissent avec le lactose de l'*acide lactonique* ou mieux *acide galactonique* (563) $C^6H^{12}O^7$ (appelé d'abord, par Hlasiwetz et Barth, *acide isodiglycoléthylénique*).

L'*iode* et le *carbonate monosodique* engendrent un peu d'*iodoforme* (453).

e. Action des alcalis, etc. — Les *alcalis* colorent très aisément en jaune une solution de lactose.

Il se fait alors entre autres produits de l'*acide lactique* (564) et de la *pyrocatéchine*.

La *chaux* fournit, par un contact prolongé avec du sucre de lait, de l'*isosaccharine* et de la *métasaccharine* (565).

L'*ammoniaque* fournit à chaud des produits bruns amorphes, azotés (490).

Suivant R. Sachsse (566), l'*aniline* chauffée avec du lactose réagit avec dégagement d'hydrogène et formation de deux produits, $C^{30}H^{49}AzO^{21}$ et $C^{36}H^{54}Az^2O^{20}$, qui cristallisent et réduisent la liqueur de Fehling.

f. Fermentation (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 279). — Le sucre de lait ne fermente que difficilement et lentement (et

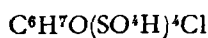
même vraisemblablement pas du tout [Stone et Tollens]); au contact de la levure, suivant Berthelot (567), il ne fermente qu'après inversion. Dans le lait, il subit la *fermentation lactique* (568). Sous l'influence particulière des ferments mélangés du *koumys* ou *kéfir* (569), le sucre de lait subit aisément la *fermentation alcoolique*; il me semble qu'il y a dans ces ferments complexes un ferment inversif élaborant une matière fermentescible pour la levure qu'on y rencontre.

Vieth annonce que, sous l'influence des schizomycètes, le lactose subit rapidement la fermentation alcoolique (1104).

COMBINAISONS DU LACTOSE

En outre des dérivés indiqués avec l'*acide azotique*, les *acides organiques* et l'*aniline*, on connaît les suivants :

L'*acide chlorosulfurique* fournit avec le lactose anhydre (204) un *acide dextrose monochlorhydrique tétrasulfurique* :



(V. *Dextrose*).

On obtient des *acétates* par l'action de l'*anhydride acétique* et de l'*acétate de sodium* (570).

Lactose tétracétique $C^{12}H^{18}O^7(C^2H^3O^2)^4$, grains déliquescents.

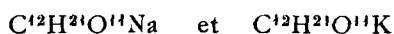
Lactose hexacétique $C^{12}H^{16}O^5(C^2H^3O^2)^6$, cristaux.

Lactose octacétique $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$, cristaux fusibles à 86° (ou à 52°) (570) : $[\alpha]_D = + 31^\circ$.

Demole croit avoir obtenu (46) ce corps en partant de lactose préalablement interverti. Berthelot a contesté le fait (46), et pense qu'il n'y avait pas eu inversion complète. Suivant Herzfeld (1126) le lactose acétique traité par la baryte ne régénère pas le lactose.

Sucrates formés par le sucre de lait ou *lactosates* (316).

Lactosates de sodium et de *potassium*



s'obtiennent sous forme de précipités amorphes, aisément

décomposables, lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de lactose et de soude ou de potasse, ou lorsqu'on précipite par l'alcool le mélange des solutions aqueuses de ces substances (435).

Brendecke et autres ont obtenu les *lactosates de calcium*, de *baryum* et de *plomb*, en dissolvant les bases en question dans une solution de lactose, et précipitant par l'alcool.

Il doit exister en tous cas des combinaisons avec d'autres bases, car le lactose empêche la précipitation des *oxydes cuivrique, ferrique, etc.*, par un *excès d'alcali*.

Avec la *phénylhydrazine* (1 partie de *lactose*, 1,5 partie de *chlorhydrate de phénylhydrazine*, 2 parties d'acétate de sodium, et 30 parties d'eau) on obtient, suivant Fischer (571), après une heure et demie de chauffe, la combinaison $C^{24}H^{32}Az^4O^9$ appelée *phényllactosazone*, qui, *par refroidissement*, se dépose en *agrégats sphérolithiques* d'aiguilles jaunes; fusible à 200° ; soluble dans 80 à 90 parties d'eau chaude.

Avec l'acide sulfurique très étendu, ce corps forme l'*anhydride* $C^{24}H^{30}Az^4O^8$, qui est aussi presque insoluble dans l'eau chaude et fond à $223-224^\circ$. Sur la lactose-phénylhydrazone, voyez (1166).

RÉACTIONS DU LACTOSE

Les réactions qualitatives vis-à-vis de la *soude*, de la *liqueur de Fehling*, des autres *solutions de sels métalliques*, sont les mêmes que celles du dextrose; traité par la *phénylhydrazine* suivant E. Fischer (571), le sucre de lait fournit, non pas pendant la chauffe, mais *seulement après refroidissement*, de fines aiguilles jaunes $C^{24}H^{32}Az^4O^9$, fusibles à 200° . Il y a lieu de noter aussi la facile cristallisabilité du lactose, et la formation d'*acide mucique* lorsqu'on l'oxyde par l'acide azotique. Bouilli avec une solution d'*acétate de plomb*, puis additionné d'un peu d'*ammoniaque*, le lactose donne d'abord une coloration jaune, puis un précipité rouge cerise ou rouge de cuivre (141, 200).

DOSAGE DU LACTOSE

a. Par polarisation. — On procède de la façon habituelle en se servant des nombres donnés plus haut. Il est indispensable de clarifier les liqueurs à essayer; mais, dans le cas du lait, ce n'est pas du tout facile. Hoppe-Seyler (572) clarifie par l'acétate de plomb; Schmöger (573), par l'acide acétique et le sous-acétate de plomb, et aussi avec l'acide phosphotungstique; Wiley (574), avec des sels de mercure. Suivant Schmöger, les résultats sont un peu variables.

b. Par la liqueur de Fehling. — On opère tout à fait comme on l'a dit pour le dextrose. De même que pour celui-ci, on a indiqué diverses quantités de sucre de lait comme répondant à 1 centimètre cube de liqueur de Fehling; ces nombres ont été donnés par Rigaud, Städeler et Krause, Bödecker (561), H. Schiff (575), G. Kühn et autres; ces différences proviennent des circonstances du titrage.

Des recherches précises de Rodewald et Tollens (576) et aussi de Soxhlet (577) ont éclairé cette question.

Suivant Rodewald et Tollens, 1 centimètre cube de liqueur de Fehling correspond à 6^{mgr},7; suivant Soxhlet (577), à 6^{mgr},756 de lactose, lorsque les solutions offrent une certaine composition et concentration déterminées, et que l'ébullition a duré quatre à six minutes. On peut encore recommander le dosage en poids. On observe alors des phénomènes semblables à ceux que présente le maltose (V. Herzfeld [1126]). Sur les dosages volumétriques par les liqueurs mercuriques de Knapp ou de Sachsse, V. Soxhlet (578).

On peut encore intervertir le lactose en le chauffant longtemps avec un acide, puis titrer en se servant des nombres donnés pour le dextrose (576).

III. — Maltose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

Syn. : *ptyalose*. Suivant une communication personnelle de Nasse, le « *ptyalose* », obtenu primitivement par celui-ci, est identique avec le maltose. Peut-être la formule est-elle plus considérable (V. Herzfeld [1126]).

Ainsi que l'a découvert Dubrunfaut (579) et que l'ont confirmé O'Sullivan (530), E. Schulze (581) et autres, il se fait, par la réaction du *malt* sur l'*amidon* gonflé par l'eau chaude, en même temps que des dextrines, *non pas* du *dextrose*, ainsi qu'on le croyait auparavant, mais du *maltose*.

Le *maltose* s'engendre de même aux dépens de l'*amidon* par l'emploi d'autres *ferments*, comme la *ptyaline* de la salive (582, 583), les ferments du *pancréas* et du *foie*. Il en est de même lorsque ces mêmes ferments agissent sur le *glycogène* (584), avec cette différence qu'on a constaté alors la formation d'un peu de *dextrose*.

Par l'action de l'*acide sulfurique* sur l'*amidon*, il se fait transitoirement du *maltose* (585).

Dans le *sucre d'amidon* brut et dans le sirop d'*amidon*, on trouve, en même temps que du *dextrose* et de la *dextrine*, aussi du *maltose* (586); on trouve aussi ce dernier, d'après O'Sullivan (587), dans le *malt* (1 à 2 0/0).

Soxhlet (588) et Herzfeld ont donné des indications précises pour la *préparation* du maltose. Suivant ce dernier (589), on prend 1 kilogramme de *fécule de pommes de terre*, on en fait un empois avec 10 litres d'eau; on fait digérer celui-ci pendant 1 heure à 57-60° avec une infusion filtrée de 200 grammes de *malt touraillé*, dans 1 litre d'eau; on filtre, on concentre jusqu'à sirop clair, en traitant systématiquement par l'alcool qui précipite la *dextrine* toujours présente dans les liqueurs et dissout, au contraire, le *maltose*; on obtient des sirops qui cristallisent peu à peu, et d'où l'on peut tirer le *maltose* pur, par essorage à la trompe et recristallisation. Voyez aussi Cuisinier (589 a).

Le *maltose* forme de fines aiguilles blanches, groupées en mamelons, très solubles dans l'eau, dans les alcools éthylique et

méthyllique, cependant un peu moins solubles dans l'alcool méthylique que le dextrose. L'eau de cristallisation se dégage lentement à 100° dans le vide (590).

Le pouvoir rotatoire spécifique est, suivant Meissl (591),

$$[\alpha]_D = 140^{\circ},375 - 0^{\circ},01837p - 0^{\circ},095t,$$

dans laquelle p est la teneur pour cent, t la température. Le nombre ainsi obtenu pour des solutions à 10 0/0 et à 20°, soit 138°,3, s'accorde avec les nombres trouvés par Soxhlet et autres, et aussi, jusqu'à un certain point, avec les nombres plus élevés trouvés pour $[\alpha]_D$ par O'Sullivan et par Brown et Héron (592), par exemple, 150°,4 (Brown et Héron), lorsqu'on fait la réduction au moyen du rapport 24 : 21,54.

Immédiatement après la dissolution, la rotation est plus faible que vingt-quatre heures après (semi-rotation) (591) (V. Schmöger pour le lactose). Si l'on emploie des tubes de 20 centimètres de long, à la température de 17°,5, chaque degré de rotation correspond à 0^{gr},362 de maltose anhydre dans 100 centimètres cubes.

Avec la *chaux*, le maltose fournit sans doute de l'*isosaccharine* (V. ce mot).

Avec l'*acide azotique*, le maltose donne de l'*acide saccharique*; avec le *chlore* et l'*oxyde d'argent*, de l'*acide gluconique* (593); avec le *brome* et l'*oxyde d'argent*, de l'*acide gluconique* (appelé auparavant *acide maltonique* [594]); avec le *brome* et le *carbonate de zinc*, on obtient aussi de l'*acide saccharique*.

Avec l'*hydrate cuivrique*, le maltose se comporte à la façon du dextrose (595); il en est de même avec la *potasse* (596).

Au contact de la *levure*, le maltose fermente aisément et complètement.

Traité par l'*acide sulfurique étendu*, le maltose hydraté fournit 98,3-98,9 0/0 de son poids en *dextrose*. Pour opérer cette transformation, le mieux est de chauffer pendant trois heures avec de l'*acide sulfurique* à 3 0/0 (597).

Le maltose réduit la liqueur de Fehling et les solutions analogues plus faiblement que le dextrose, car il ne se dépose alors que les 2/3 environ de l'*oxyde cuivreux* ou du *cuivre* qu'aurait précipité le dextrose. D'après Soxhlet (598), il faut, pour réduire

1 centimètre cube de liqueur de Fehling, 7^{mg},78 de *maltose anhydre* en solution à 1 0/0 (et 7^{mg},4 de la même substance, lorsque la liqueur de Fehling est étendue). Suivant Brown et Héron, le *maltose anhydre* ne réduit que 60,8 0/0 du cuivre qu'aurait réduit un poids égal de dextrose anhydre, et, d'après Soxhlet, 100 parties de maltose anhydre correspondent environ à 113 parties de cuivre réduit.

Sur le dosage du *maltose* dans ses *mélanges* avec le *dextrose*, la *dextrine*, etc., comme cela se présente dans les sirops d'amidon, etc., voyez Sieben (586).

Lorsque le *maltose* a été chauffé avec un acide (interverti), avant de réagir sur la liqueur de Fehling, la quantité de cuivre qu'il réduit se trouve accrue à peu près dans le rapport 5/3. Si l'on a fait bouillir le maltose avec la liqueur de Fehling, qu'on filtre pour retenir l'oxyde cuivreux et qu'on chauffe avec un acide le liquide filtré, on trouve que le liquide ainsi obtenu, traité de nouveau par la liqueur de Fehling, peut en réduire une quantité d'oxyde cuivreux telle que celle-ci, ajoutée à celle qui avait été réduite d'abord, forme un total égal à celui qu'aurait fourni le maltose, si l'on avait commencé par l'intervertir. Ceci indique qu'une partie du maltose, lorsqu'on chauffe celui-ci avec de la liqueur de Fehling, se transforme en un corps gommeux non réducteur, ou bien qu'un tel corps se sépare du maltose (Herzfeld, [599]), et devient de nouveau réducteur par l'action des acides.

L'*acétate de cuivre* (*réactif de Barfæd*) n'est pas réduit par le *maltose*, contrairement à ce qui a lieu pour le dextrose (600).

COMBINAISONS DU MALTOSE

Maltosate de sodium $C^{12}H^{21}O^{11}Na$;

Maltosate de calcium $C^{12}H^{20}O^{11}Ca + H^2O$;

Maltosate de strontium $C^{12}H^{20}O^{11}Sr + H^2O$;

Maltosate de baryum $C^{12}H^{20}O^{11}Ba + H^2O$: substances amorphes, aisément décomposables, s'obtiennent lorsqu'on met en présence le *maltose*, les *bases* correspondantes et de l'*alcool* (589).

Maltoses acétiques.— Le mono-acétate $C^{12}H^{24}O^{10}$, $C^2H^3O^2$ paraît se former par la réaction de l'acide acétique cristallisable sur le maltose (593). L'octo-acétate $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$ prend naissance par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium (589). Il forme des prismes minces, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther et dans l'alcool chaud; $[\alpha]_D = 81^\circ, 18$ (589).

On n'a pu obtenir de combinaison avec les chlorures de sodium ou de potassium, le bromure de sodium, le borax (589).

Avec la phénylhydrazine (571), il s'engendre de la phényl-maltosazone $C^{24}H^{32}Az^4O^9$, au bout d'une heure et demie de chauffe; celle-ci se dépose par refroidissement, en aiguilles jaunes non réunies en agrégats, fusibles à 206° avec décomposition, solubles dans 75 parties d'eau bouillante. On n'a pas obtenu d'anhydride.

Avec l'acide γ -diamidobenzoïque, le maltose donne l'acide malto- γ -diamidobenzoïque $C^6H^3.COOH (AzH)^2.C^{12}H^{20}O^{10}$, fines aiguilles ou lamelles, qui donnent un sel de baryum gommeux (222, 1167).

IV. — Tréhalose $C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$

Syn. : *mycose, saccharum spermodiæ* (Wiggers).

Sucre trouvé par Wiggers (601) et Mitscherlich (602) dans le seigle ergoté (jusqu'à 1,5 0/0), par Berthelot (603) dans le tréhal de Syrie, par Müntz (602) dans différents champignons (par exemple 10 0/0 de la substance sèche de l'*Agaricus muscarius*); on l'extrait en épuisant les substances en question par l'alcool, purifiant par l'acétate de plomb, etc., et on l'obtient ainsi en cristaux (V. aussi Apping [604 a]). Le tréhalose se dissout dans 1,7 partie d'eau (604 a), plus difficilement dans l'alcool fort. Le tréhalose hydraté fond à 100° ; déshydraté, il fond à 210° ; il est fortement dextrogyre. Pour le tréhalose anhydre, on a : $[\alpha]_D = 197^\circ, 28$ (604 a), $[\alpha]_J = 199^\circ$ (Mitscherlich), d'où $[\alpha]_D = 173^\circ, 3$ environ.

Il ne réagit ni sur la liqueur de Fehling, ni sur la lessive de soude; mais il agit sur ces réactifs après qu'il a été chauffé avec un acide.

Les acides transforment le tréhalose en cinq heures, mais

assez difficilement ; on observe alors les réactions des glucoses et la rotation du *dextrose* (603, 605). Suivant Apping, il s'engendre aussi des sucres à rotation plus forte que celle du *dextrose*.

L'*acide azotique* agit comme oxydant et n'engendre *pas d'acide mucique*. Le *tréhalose* est *difficilement* ou *pas du tout fermentescible*.

Il est précipité par l'*acétate de plomb ammoniacal*.

La *phénylhydrazine* n'agit pas sur le *tréhalose* (606).

V. — Mélézitose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

Trouvé par Berthelot (607) dans la manne de Briançon, exsudation du *Pinus larix*, et obtenu de nouveau par Villiers, avec un peu de saccharose, en partant d'une manne des Indes (*Alhagi Maurorum*). Alekhine l'a extrait de la manne du Turkestan (1148).

On l'extrait en épuisant par l'alcool, faisant cristalliser, etc.

Cristaux durs, brillants, efflorescents à l'air, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fusibles à 140-147° ; $[\alpha]_D = 94^\circ$; $[\alpha]_D = 88^\circ,85$. *Ne réagit pas* sur la *liqueur de Fehling*, ni sur la *lessive de soude*.

Les *acides* le transforment en deux molécules de glucose qui offre la rotation du *dextrose*.

Les *acides concentrés* le charbonnent. L'*acide azotique* n'engendre *pas d'acide mucique*.

Il fermente *difficilement* au contact de la *levure*.

La *phénylhydrazine* fournit un dérivé fusible à 172°.

On a décrit un *mélézitose octacétique* (1148).

VI. — Cyclamose $C^{12}H^{22}O^{11}$

Sucre imparfaitement étudié, extrait du *Cyclamen europæum*, *lévogyre* : $[\alpha]_D = -13^\circ,1$; après *hydrolyse* par les acides, la *rotation lévogyre* s'élève à $-66^\circ,54$ (609, 1146).

VII. — Parasaccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$

En présence d'un peu de phosphate d'ammonium, il s'engendre *de temps à autre*, suivant Jodin (610), dans les solutions de saccharose exposées à l'air, une sorte de levure particulière, qui produit une transformation spéciale en fournissant aux dépens du saccharose, d'une part, un sucre cristallisé plus fortement dextrogyre, le *parasaccharose* $C^{12}H^{22}O^{11}$, et, d'autre part, un sucre liquide.

Le *parasaccharose* cristallise bien, il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Fortement *dextrogyre*: $[\alpha]_D = 108^\circ$ à la température de 10° .

On n'a *pas* signalé de *birotation*. Le *pouvoir réducteur* vis-à-vis du *cuivre* est à peu près moitié de celui du dextrose. *L'acide chlorhydrique étendu augmente le pouvoir réducteur et abaisse le pouvoir rotatoire*.

Quant au *sucre liquide et amorphe* (V. plus haut), séché dans le vide, il est $C^6H^{12}O^6 + H^2O$; il est *moins fortement dextrogyre* que le *lactose*, mais offre le même *pouvoir réducteur*. Les *acides* agissent sur lui.

Le *parasaccharose* mériterait de nouvelles recherches.

III. — Polysaccharides

a. — POLYSACCHARIDES CRISTALLISÉS

Pour ce qui est des sucres décrits plus haut, on peut, du moins avec vraisemblance (V., du reste, *Lactose* et *Maltose*), affirmer que leur molécule ne renferme pas plus de 12 atomes de carbone. Jusqu'à ces dernières années, on avait admis le même fait pour un terme de la série des *polysaccharides*, très voisin du saccharose et bien cristallisé, le *raffinose*; cependant, on n'exclut plus aujourd'hui pour ce corps la possibilité d'une formule plus condensée, et l'on a dû séparer le *raffinose* des *disaccharides*.

I a. — Raffinose $C^{36}H^{64}O^{32} + 10H^2O$ (peut-être $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$)

Syn. : *gossypose*, *sucre de coton*, *mélitose*, *mélitriose*, *raffinotriose* (614), *raffinohexose*, *plus-sucre*. (Suivant les plus récentes observations de Berthelot [613], le nom de mélitose [ou mélitriose] ne doit plus être conservé pour désigner le raffinose pur, mais réservé pour une combinaison double qui sera décrite en Ib.)

Extrait, d'abord, par Loiseau (615) d'une *mélasse* de raffinerie du sucre de betterave. Obtenue par Ritthausen (616) et Böhm (617), en partant des *graines de coton* et considéré par Ritthausen comme du *mélitose*. Tollens (611), puis Rischbieth et Tollens (618) l'ont extrait de nouveau des *mélasses de betterave* et l'ont soigneusement étudié; ils ont vérifié l'identité de cette substance avec le sucre de graines de coton et montré, en outre, que la substance extraite de même de la manne d'eucalyptus est du *raffinose*.

Depuis Scheibler (619), von Lippmann (620) et autres se sont occupés du raffinose, ont étudié de plus près ses propriétés, et von Lippmann a fait voir que le *raffinose* préexiste dans le *jus de betterave*. Scheibler a donné une nouvelle méthode pour extraire le *raffinose* des *produits sucrés* qui le renferment.

O'Sullivan (624) a trouvé du raffinose dans l'*orge*. Richardson et Crampton (622) admettent sa présence dans les *germes de blé*. Un sucre fortement dextrogyre, isolé sous forme de sirop des pois de soja et fournissant de l'acide mucique, est peut-être du raffinose impur (4147).

Le *raffinose* se trouve dans les *mélasses*, c'est-à-dire les *eaux mères de la cristallisation du saccharose*, surtout lorsqu'elles ont été enrichies par *extraction du sucre des mélasses* (V. *Saccharose*); il se concentre alors dans le sirop qui résulte de cette opération et détermine la formation de cristaux de saccharose très développés suivant leur longueur (*sucre pointu*) (Tollens [611]) qui, du reste, offrent au fond la forme cristalline habituelle du saccharose, mais avec allongement exagéré suivant une certaine direction (623, 624). Voyez aussi (4168).

Lorsqu'on a des *mélasses déjà traitées pour sucre* et très riches en *raffinose*, on voit ce dernier s'isoler à froid à la longue, sous

forme d'aiguilles fines (Tollens). Les produits plus pauvres sont traités par le procédé Scheibler (619); on commence par éliminer la plus grande partie du sucre sous forme de *sucrate monostrontianique*; puis, portant la liqueur à l'ébullition, on précipite à la fois le saccharose et le *raffinose*, le premier à l'état de *sucrate distrontianique*. La liqueur sucrée résultant de ces opérations est de nouveau traitée par 1 molécule de strontiane; le saccharose se précipite à l'état de *sucrate monostrontianique*, tandis que le *raffinose* reste dissous et finit par cristalliser. Pour extraire le *raffinose* des *graines de coton*, on les épuise par l'alcool à 70 0/0, on distille celui-ci, on sépare l'huile qui a été dissoute en même temps, etc.; enfin, on fait cristalliser en agitant. Si l'on part de la *manne d'eucalyptus*, il suffit de faire recristalliser de l'alcool, en décolorant par le noir animal.

Si l'on abandonne à une lente cristallisation les extraits de graines de coton ou de manne d'eucalyptus, on obtient, suivant Berthelot (613), une *combinaison moléculaire de raffinose et d'eucalyne*, c'est-à-dire le *mélitose* de Berthelot (V. p. 158), laquelle se dédouble quand on cherche à la faire recristalliser.

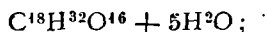
Le raffinose forme de minces aiguilles ou prismes (forme cristalline, V. [625]) renfermant 15 0/0 d'eau; chauffé *très lentement* et finalement à 100°, il perd complètement son eau *sans fondre*, tandis que, si on le chauffe *rapidement*, il subit la fusion aqueuse et ne peut plus guère être déshydraté sans décomposition.

Le raffinose est aisément soluble dans l'eau (dans 6 à 7 parties, suivant Ritthausen et Loiseau), très peu soluble dans l'alcool fort, un peu soluble dans l'alcool méthylique.

Rotation spécifique: $[\alpha]_D = 104,5$, pour une solution à 10 0/0; on n'a pas observé de *birotation*.

Le raffinose n'agit pas sur la *liqueur de Fehling*, non plus que sur la *soude*; mais il agit *fortement* sur ces deux réactifs *après qu'il a été chauffé avec un acide*. Si on l'intervertit suivant les prescriptions de Clerget, ou bien de Bittmann et Reichardt (326), on voit $[\alpha]_D$ s'abaisser rapidement à 53°, puis peu à peu jusqu'à + 20°.

Oxydé par l'*acide azotique* avec ménagement, il fournit 22 à 23 0/0 d'acide mucique, ce qui conduit à la formule



au contraire, il se fait, par l'action de la *soude alcoolique*, un *raffinose de sodium* à 6-7 0/0 de sodium, ce qui conduit à la formule $C^{12}H^{21}O^{11}Na$. Par la combinaison des formules en C^{12} et en C^{18} , on arrive à la *formule la plus vraisemblable* : $C^{36}H^{61}O^{32} + 10H^2O$ (618).

Bouilli longtemps avec de l'*acide sulfurique*, le raffinose donne de l'*acide lévulique* (627).

La *phénylhydrazine* fournit, après une à deux heures de chauffe, une combinaison fusible à 187-189° (Rischbieth et Tollens [627]).

Des glucoses qui s'engendrent lorsqu'on chauffe le raffinose avec des *acides*, on a isolé le *galactose* et le *lévulose* (628). Le premier constitue le tiers du raffinose hydraté. En même temps que ces deux glucoses, il doit y avoir encore du dextrose ; au moins le raffinose fournit-il par l'acide azotique de l'*acide saccharique* (1103).

Le *raffinose hydrolysé* ou *inverti*, traité par l'amalgame de sodium, fournit des cristaux qui sont, sans doute, un *mélange de mannite* et de *dulcite* (628).

Le *raffinose* provenant des trois origines indiquées est *entièrement fermentescible par la levure*, soit avant, soit après inversion (Rischbieth et Tollens [629], Tollens [630]).

Il existe des *combinaisons du raffinose* avec la *strontiane* et avec l'*oxyde de plomb*, car l'*hydrate de strontium* précipite le raffinose à l'ébullition, mais non à froid ; le raffinose est aussi précipité par l'*acétate de plomb ammoniacal*, ou par le *sous-acétate de plomb* en *solution alcoolique* (631). Pour le *dérivé sodique*, voyez plus haut.

On ne sait pas bien si les sucres « pointus » sont de simples mélanges ou des combinaisons de saccharose et de raffinose ; en tous cas ces produits renferment un peu de *raffinose* et aussi de l'*eau de cristallisation*.

Suivant Creydt (626) on peut doser *quantitativement* le raffinose dans ses *mélanges* avec le *saccharose* en opérant par *polarisation*, d'abord *avant*, puis *après inversion*, en procédant comme pour le saccharose. Pour ce dernier, en effet, l'inversion a pour effet de faire passer la rotation de $+ 100^\circ$ à $- 32^\circ$, et, par suite, de diminuer celle-ci de 132° , tandis que, pour le raffinose, la rotation, supposée à l'origine de 100° , n'est diminuée par l'inver-

sion que de 49',3 ; on peut donc de ces chiffres tirer la teneur en raffinose.

Une autre méthode de Creydt repose sur le *dosage de la quantité d'acide mucique* que les produits à essayer fournissent par l'*acide azotique*, et qui est d'autant plus forte qu'il y a plus de *raffinose*. Scheibler (614) a indiqué un procédé fondé sur la solubilité du raffinose dans l'alcool méthylique.

I b. — Mélitose

Sous ce nom, Johnson, Berthelot (611), Thomson, Mudie, ont décrit un sucre $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, extrait de la *manne d'Eucalyptus viminalis* d'Australie, qui, à la façon du saccharose et du lactose, se dédouble en deux glucoses, le *dextrose*, d'une part, et, de l'autre, l'*eucalyne*, incristallisable et non fermentescible ; on a : $[\alpha]_j = 88^{\circ},2$, d'où l'on tire : $[\alpha]_D = 76-86^{\circ}$. Suivant Berthelot, le *mélitose* ne réduit la liqueur de Fehling qu'*après qu'on l'a chauffé avec les acides* ; et, par oxydation à l'aide de l'*acide nitrique*, il fournit de l'*acide mucique*. Si l'on fait fermenter avec la levure, d'après Berthelot, la moitié seulement du *mélitose* se transforme en alcool et acide carbonique ; l'autre moitié reste sous forme d'*eucalyne*.

Récemment, Berthelot a annoncé que, si l'on fait maintes fois recristalliser dans l'alcool ou dans l'eau le sucre de la manne d'eucalyptus, comme on le fait d'habitude pour purifier les hydrates de carbone, il s'engendre une substance douée de tout autres propriétés, c'est-à-dire le *raffinose*, en sorte que le *mélitose* obtenu dans ses travaux antérieurs est une *combinaison moléculaire, dédoublable par recristallisation, de raffinose avec l'eucalyne*, sucre amorphe et non fermentescible.

De même, lorsqu'on fait cristalliser une première fois l'extrait alcoolique de *graines de coton*, on obtient, suivant Berthelot (613), du *mélitose*, qui se dédouble lors des cristallisations ultérieures.

Si l'on soumet à des cristallisations soigneusement faites et répétées le sucre de la manne d'eucalyptus, on obtient, de même, du *raffinose* pur (V. Tollens [611, 618]).

II. — *Gentianose* C³⁶H⁶²O³¹

(L'auteur donne la formule C³⁶H⁶⁶O³¹, mais les analyses s'accordent tout aussi bien avec la première formule [Tollens]).

Sucre cristallisé, de saveur peu sucrée, extrait par Arthur Meyer (632) de la racine de *Gentiana lutea*.

Fusible à 210°. Dextrogyre; aussitôt après la dissolution faite à froid, $[\alpha]_D = 33^{\circ},4$; après ébullition, $[\alpha]_D = 65^{\circ},7$.

Fermente au contact de la levure; ne réduit la *liqueur de Fehling* qu'après inversion.

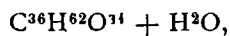
S'hydrolyse par les acides; le sucre ainsi *interverti* est fortement *lévogyre*, $[\alpha]_D = -20^{\circ},2$, et réduit à la façon du glucose.

III. — *Lactosine* C³⁶H⁶²O³¹

Hydrate de carbone d'abord gommeux, finalement *cristallisé*, extrait par Arthur Meyer (633) des plantes de la famille des caryophyllées, notamment du *Silene vulgaris*; suivant Meyer, il joue le même rôle que l'inuline dans les composées.

On râpe et on exprime les racines de silène, on additionne le jus de son volume d'alcool, on décante, on précipite la lactosine restée en solution par un excès d'alcool, et l'on purifie par une série de redissolutions et de reprécipitations, ou bien encore en précipitant par l'acétate de plomb ammoniacal et décomposant le précipité plombique par l'acide sulfhydrique. On l'obtient ainsi sous forme de masse amorphe, *dextrogyre*, $[\alpha]_D = +190^{\circ}$.

Ce produit, bouilli trois jours avec une quantité insuffisante d'alcool à 80 0/0, se transforme en petits *cristaux* brillants, qui, séchés sur l'acide sulfurique, offrent la composition :



et perdent leur eau à 110°. Pour les cristaux anhydres, $[\alpha]_D = +212^{\circ}$; il n'y a pas de birotation.

Il réduit à peine la *liqueur de Fehling* après une courte ébullition, mais réduit *fortement* celle-ci après ébullition avec des acides étendus.

L'*acide sulfurique étendu* fournit un sirop de glucose, d'où l'on peut tirer du *galactose* (45 0/0 de la lactosine); dans le restant se trouve un glucose inactif ou lévogyre.

L'*acide azotique* fournit beaucoup d'*acide mucique* (634). Les solutions aqueuses de *lactosine* ne sont pas précipitées par le *sous-acétate de plomb*, ni par l'*eau de chaux*, mais ces précipitations ont lieu pour les solutions alcooliques.

b. — POLYSACCHARIDES AMORPHES OU DIFFICILEMENT CRISTALLISABLES

Saccharo-colloïdes

A côté des glucoses et des saccharoses aisément cristallisables, vient se placer une importante série d'hydrates de carbone naturels, difficilement ou pas du tout cristallisables, et dont la classification est malaisée.

Ce sont, pour la plupart, des corps neutres (parfois seulement faiblement acides), plus ou moins solubles, ou bien se gonflant dans l'eau chaude ou dans l'eau froide, presque ou tout à fait insolubles dans l'alcool fort, de composition $nC^6H^{10}O^5$, ou de formule voisine différant de celle-ci par de l'eau en plus ou en moins, comme par exemple $C^{36}H^{62}O^{34}$ ou $C^{36}H^{38}O^{29}$.

Ils ne réduisent pas la liqueur de Fehling, mais cependant acquièrent cette propriété après qu'on les a chauffés avec des acides, et engendrent alors des glucoses par voie d'hydrolyse.

De plus, ils se diffusent au travers des membranes poreuses, autant du moins qu'on l'a essayé jusqu'à présent, plus difficilement que les glucoses et les saccharoses (V. plus haut), et sont en partie ce qu'on appelle des substances colloïdales.

Quelques-unes de ces substances s'isolent aisément à l'état de pureté en partant des matières végétales ou animales; elles ont été très bien étudiées, comme par exemple l'*amidon* et l'*inuline*; cependant, la plupart sont difficiles à isoler, et leurs propriétés physiques opposent les plus grands obstacles à leur purification parfaite, en sorte que les substances en question n'ont pas toujours été étudiées d'une manière suffisante.

C'est à ce groupe qu'appartiennent les *gommes*, les *mucilages végétaux*, et aussi, vraisemblablement, les *corps pectiques* (V. plus bas). Je propose, comme nom collectif de ces substances diffici-

lement cristallisables, le nom de « *saccharo-colloïdes* »; on a encore employé pour elles le nom d'« hydrates de carbone faisant gelée » (633 a).

Ainsi qu'on l'expliquera avec plus de détails pour l'amidon, les substances en question, de formule brute $C^6H^{10}O^5$, possèdent vraisemblablement une formule beaucoup plus condensée, étant formées de plusieurs groupes distincts $C^6H^{10}O^5$ ou $C^{12}H^{20}O^{10}$, qui sont unis entre eux par voie d'éthérification, c'est-à-dire reliés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène; lorsqu'on chauffe avec des acides, ce lien se trouve rompu, il se fixe de l'eau ($H + OH$); et ces groupes distincts, se combinant avec H ou OH , viennent au jour à l'état de $C^6H^{12}O^6$, c'est-à-dire sous forme de *glucoses*.

Il semble qu'à mesure que s'accroît le nombre des groupes distincts dans les corps complexes en question, leurs propriétés se modifient; en même temps que croît le poids moléculaire, la solubilité dans l'eau décroît, et la consistance ou la cohésion des solutions de la substance augmente. Tandis que les glucoses simples sont aisément solubles dans l'eau ou forment des solutions assez fluides, les dextrines plus compliquées, ainsi que les gommés, fournissent des *solutions épaisses*; les mucilages, des *solutions visqueuses*, filantes; beaucoup d'autres hydrates de carbone sont insolubles ou peu solubles dans l'eau froide, assez solubles, il est vrai, dans l'eau chaude, mais forment *gelée* par refroidissement. D'autres, enfin, sont *insolubles*, même dans l'eau chaude.

En général, une faible quantité d'*alcali* ajoutée à l'eau augmente la solubilité de ces substances; il y a alors décomposition ou transformation partielle.

On peut, d'après cela, penser que chaque glucose, suivant qu'il reste isolé ou qu'il s'unit à lui-même, à raison de 5, 10 molécules ou plus, pour former des groupes plus complexes, engendre une série d'hydrates de carbone dont les membres sont, d'un côté, des glucoses simples, de l'autre, des hydrates de carbone extrêmement compliqués, amorphes, insolubles ou difficilement solubles dans l'eau.

En fait, on a réussi à découvrir quelques séries bien homogènes. Il en est ainsi particulièrement de celle qui comprend le dextrose, le maltose, les dextrines, l'amylo-dextrine, l'amidon;

dans d'autres cas, on ne connaît pas tous les termes de la série; ainsi, dans celle qui comprend le lévulose, la lévuline et l'inuline, on ne connaît pas la substance insoluble qui répond à l'amidon (1128).

Il y a lieu de dire ici que, pour ce qui est des gommés et mucilages transformables en glucoses, on les connaît et on sait les préparer sous des modifications plus ou moins solubles. Ainsi les gommés appelées *dextrane*, *lévulane*, etc., résultent de gelées insolubles; la *bassorine*, qui se gonfle simplement au contact de l'eau pure, se transforme, au contact d'un peu d'alcali, en des matières gommeuses solubles; et, inversement, l'*acide arabique* soluble se change, lorsqu'on le dessèche, en *acide métrarabique* insoluble; et, de même, les *matières pectiques* se transforment en des modifications se distinguant les unes des autres par leur solubilité, lesquelles résultent sans doute de polymérisation ou de condensation d'un nombre plus ou moins grand de groupes distincts (V. plus bas).

Vraisemblablement on peut trouver ensemble les groupes de glucose les plus différents dans les hydrates de carbone les plus complexes: ainsi dans le saccharose, sucre de constitution relativement simple, on en rencontre deux; dans le raffinose, selon toute vraisemblance, trois (ou deux fois trois) groupes de glucoses différents; de cette façon, on peut par la pensée concevoir un nombre prodigieux de substances, qu'on ne peut évaluer qu'au moyen du calcul des probabilités, et, à ce point de vue, ces substances peuvent être comparées avec les nombreux hydrocarbures et alcools qu'on obtiendrait en formant avec les radicaux les plus divers les groupements les plus variés.

Une nouvelle complication résulte encore de ce fait que, ainsi que l'a fait voir Kiliani, l'*arabinose*, résultant par l'hydrolyse d'un grand nombre de gommés, n'appartient pas à la série $C^6H^{12}O^6$, mais est $C^5H^{10}O^5$, et que, par suite, les hydrates de carbone tels que la gomme arabique, la gomme de cerisier, la gomme adragante, l'acide métapectique, ne doivent plus, à proprement parler, être rangés dans la série $nC^6H^{10}O^5$. Cependant, comme l'arabinose est toujours, lors de l'hydrolyse de ces *saccharo-colloïdes*, accompagné de véritables glucoses en $C^6H^{12}O^6$, et que les proportions exactes sont inconnues, je n'en tiendrai pas compte provisoirement, et je ne tiendrai pas compte

non plus de ce qu'il pourrait encore s'y rencontrer de l'isodulcite et autres substances.

Les différences offertes par chacun des membres des grands groupes, gommés, mucilage, cellulose, etc., sont occasionnées par la nature des groupes de glucoses qu'on y trouve.

La classification la plus rationnelle des *saccharo-colloïdes* distincts serait celle fondée sur les *groupes particuliers* qu'on y rencontre, et que l'hydrolyse a pour effet de mettre en liberté; en fait, j'essaierai de l'appliquer, autant qu'il est possible de le faire actuellement.

Cependant, deux obstacles s'opposent à une classification vraiment bonne. D'abord, les propriétés des gommés et des mucilages végétaux sont peu favorables à la séparation et à l'isolement de ces substances, de telle sorte qu'on est rarement assuré d'avoir réellement des *espèces chimiques* dans les matières isolées des végétaux, et, en second lieu, il est toujours fort difficile d'isoler et d'identifier les *glucoses* résultant de l'hydrolyse, de telle sorte que très souvent on doit se contenter d'avoir isolé l'un ou l'autre glucose et laisser de côté une portion plus considérable comme *sirop incristallisable*. Ce n'est que pour un petit nombre, comme l'*amidon* et l'*inuline*, qu'on est sûr, jusqu'à un certain point, qu'*un seul glucose* a pris naissance; pour presque tous les autres, on n'en sait rien. (Le glucose le plus aisément cristallisable, le *galactose*, entre autres, a été maintes fois isolé, et l'on a souvent constaté que la propriété possédée par ce sucre de former de l'*acide mucique* par l'*acide azotique* se faisait sentir même sur la substance primitive; on a, alors, de la formation souvent observée d'*acide mucique*, conclu à l'existence de *groupes galactosiques* dans les *mucilages végétaux*, etc., même lorsqu'on n'a pas réussi à en isoler du *galactose* en nature. Comme réaction pour le *dextrose*, on pourrait utiliser la formation d'acide saccharique aux dépens des hydrates de carbone en question [1103]. Sur la réaction du *lévulose* en présence de la *résorcine* et de l'acide chlorhydrique, voyez Selivanoff [1105]. Comme réaction pour l'*arabinose*, on peut se servir de la formation de *furfurol* en quantité notable, lorsqu'on chauffe la substance avec de l'acide sulfurique [1169]; les réactions de la phénylhydrazine sont aussi d'une importance particulière.)

On ne pourra dresser un bon *tableau synoptique des gommés*

et mucilages végétaux que lorsqu'on aura appris à faire quantitativement les séparations dont il s'agit ; ou encore, que lorsqu'on sera en état d'obtenir des gommés, etc., par synthèse en partant de leurs composants, et de les comparer avec les produits naturels.

À ce dernier point de vue, il y a peut-être lieu de citer ici les méthodes pour traiter les glucoses par les acides concentrés (V. *Digluco*). Il est possible qu'on arrive aussi quelque jour à ce résultat, par l'action de ferments qui agiraient synthétiquement ou par voie de composition, contrairement à ceux actuellement connus qui agissent analytiquement ou par voie de décomposition.

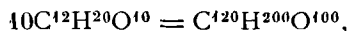
Dans la revue qui va suivre, j'ai groupé, autant que possible, les substances qui, suivant l'état actuel de nos connaissances, ne renferment qu'un seul glucose, et qui, par suite de leur séparation sous forme de grains ou de cristaux, offrent quelque garantie de pureté, telles que l'amidon et les substances qui en dérivent, dans lesquelles on n'a jamais trouvé qu'un seul glucose, le dextrose ; aussi l'inuline et ses dérivés, qui vraisemblablement ne renferment que du lévulose ; puis, les autres substances, suivant qu'on en a tiré tel ou tel glucose.

A. — Amidon, dérivés et corps voisins de l'amidon, appartenant à la série du DEXTROSE (d'après ce qu'on connaît aujourd'hui).

I. — Amidon

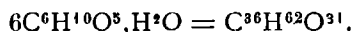
Syn. : féculé, *amylum* (ἀμύλον), *amidam*.

La formule usitée généralement jusqu'ici : $C^6H^{10}O^5$ (V., par exemple, les analyses [635]) doit, en tous cas, être multipliée, soit $nC^6H^{10}O^5$, dans laquelle n est au moins égal à 4 (Pfeiffer et Tollens [636, 642]). D'après Brown et Héron (637), la formule vraisemblable pour l'amidon soluble étant :



celle de l'amidon ordinaire doit être encore plus considérable, et, récemment, Brown et Morris (641) proposent la formule

$5(C^{12}H^{20}O^{10})_3 = 15C^{12}H^{20}O^{10} = C^{180}H^{300}O^{150}$. R. Sachsse (638) et W. Nägeli (639) avaient proposé les formules :



Salomon (640) a de nouveau montré que ces formules étaient peu vraisemblables. Mylius (642) regarde la formule de Pfeiffer et Tollens comme la plus vraisemblable (V. *Iodure d'amidon*), et celle-ci peut à volonté être multipliée (Tollens).

L'amidon est un des corps les plus répandus du règne végétal (643) ; on peut le trouver dans tous les organes des plantes, soit : a) comme *produit direct ou indirect de l'assimilation de l'acide carbonique dans les feuilles* ; b) comme *matière de réserve* pour les générations ultérieures, ou pour les périodes subséquentes de végétation : dans les *graines*, les *racines*, les *tubercules*, les *organes de la tige* ; c) à l'état de migration entre a et b.

Particulièrement, J. Sachs émet cette vue que l'amidon se forme aux dépens de l'*acide carbonique* de l'air, avec dégagement d'oxygène et absorption d'eau, ce qui pourrait s'exprimer par l'équation $6CO_2 + 5H_2O = C^6H^{10}O^5 + 12O$. L'amidon serait donc le « *premier produit nettement visible de l'assimilation de l'acide carbonique* ». En fait, dans les organes d'assimilation des plantes, comme les *feuilles*, lorsque ceux-ci sont exposés à la lumière, au contact de l'air chargé d'acide carbonique, on peut très souvent constater, au microscope, la présence de granules d'amidon, particulièrement intercalés dans les *grains de chlorophylle* (644).

Suivant les vues d'autres botanistes, par exemple Reinke (645), et aussi Arthur Meyer, il ne s'engendre *pas* d'abord de l'amidon, mais *un autre hydrate de carbone*, et ce n'est qu'aux dépens de ce produit qu'il se ferait ensuite de l'amidon (dans certaines plantes, il peut se faire, au lieu d'amidon, de l'*huile* ou d'autres substances analogues).

Cet hydrate de carbone est-il du dextrose, du lévulose, un autre *glucose*, ou bien du *saccharose*, ou bien de la dextrine ? On n'en sait rien ; très souvent, le suc des feuilles fournit aussi bien les réactions des *glucoses* que celles du *saccharose*. Girard (646) paraît regarder le *saccharose* comme le produit primaire de l'assimilation dans les betteraves.

Des *feuilles détachées*, exemptes d'amidon, appartenant à diverses plantes, ont engendré de l'*amidon*, suivant les recherches d'Arthur Meyer (647), lorsqu'on les plaçait dans de l'air exempt d'acide carbonique, sur des solutions de *dextrose*, de *lévulose*, de

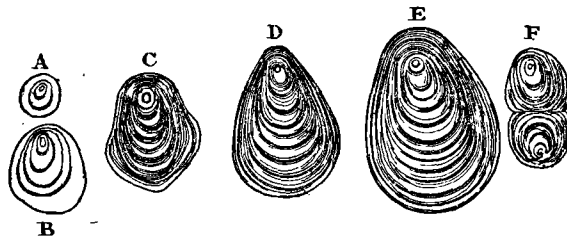


FIG. 13. — Féculé de pommes de terre.

galactose; de *saccharose*; dans certains cas, il s'est fait aussi de même de l'amidon en partant de *mannite*, *maltose*, *dulcité* ou *glycérine*, mais non en partant de *sucre de lait*, *raffinose*, *ino-site* et *formose* (V. aussi Wehmer [1170]).

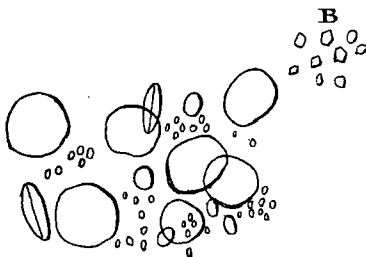


FIG. 14. — Amidon de blé.

L'*amidon* se trouve toujours en *granules microscopiques*, qui paraissent tantôt sphériques ou ovales, tantôt anguleux, par suite de pressions latérales, souvent aussi d'autres formes (V. sur les

grains d'amidon et leurs aspects, Nägeli [644]). On a représenté ici quelques-unes des formes les plus usuelles (V. *fig. 13 à 16*).

De même que l'aspect des grains d'amidon, leur dimension est aussi très variable, par exemple (648) :

Féculé de pommes de terre	0,06 à 0,1	mm
— grosseur habituelle	0,07	
Amidon de blé, gros grains	0,02 à 0,04	
— petits grains	0,005 à 0,007	
Amidon de riz, petits grains partiels	0,003 à 0,007	
Arrow-root	0,027 à 0,054	

Les grains d'amidon sont presque toujours *feuilletés*, c'est-à-dire

qu'ils offrent des couches de densité variable, se recouvrant les unes les autres, et rangées autour d'un *noyau (hile)* ou encore de *plusieurs noyaux*. Au microscope, entre deux nicols croisés, ils se montrent *biréfringents*, ce qui se traduit par l'apparition d'une *croix noire d'interférences*; si l'on interpose, en outre, une lamelle de gypse, la *croix* paraît *colorée*. Ceci indique vraisemblablement une *structure cristalline*; on n'est cependant pas absolument forcé d'admettre qu'il en soit ainsi, car les *fibres de cellulose*, qui ne sont certainement pas cristallines, polarisent elles aussi, et bien des substances amorphes (comme le verre, la gélatine) polarisent aussi, lorsqu'on les soumet à certaines compressions (C. Klein).

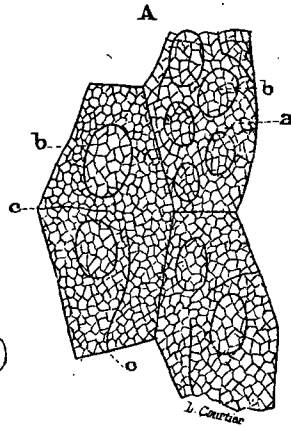


FIG. 15. — Amidon de maïs. A, cellules à amidon; B, C, granules d'amidon isolés.

On a beaucoup écrit sur la *structure intime* des grains d'amidon. Le fait qu'ils se dissolvent en partie sous l'action lente de certains réactifs, comme les acides étendus et froids, en laissant un faible résidu insoluble, a conduit Nægeli (644) à admettre dans les grains d'amidon la présence de deux substances, la *granulose* soluble, et la *cellulose* qui reste indissoute (645 a).



FIG. 16. — Fécule de lentilles.

D'autres nomment ce résidu *farinose*. Suivant Arthur Meyer (619), le grain d'amidon ne renfermerait qu'une substance, l'amidon ordinaire (V. aussi Bourquelot [630]); les densités différentes, présentées par les diverses couches, sont l'effet de causes *mécaniques*, et la substance appelée « *cellulose* ou *farinose* », laquelle reste après l'action de la salive, des solutions salines, des acides étendus sur l'amidon, est certainement différente de

l'amidon. Elle ne préexistait pas, mais elle s'est formée ultérieurement aux dépens de l'amidon, sous l'influence des réactifs ; d'après Arthur Meyer, ce corps est de l'*amyloextrine* (V. plus loin).

PRÉPARATION

Pour obtenir l'amidon, ou les *produits amylicés*, on utilise les *pommes de terre*, le *froment*, le *riz*, le *maïs*, la *moelle du palmier sagou*, les *tubercules de manioc*, ceux de diverses espèces de *maranta* (racine de flèche, *arrow-root*), etc.

On broye la matière, on cherche à *léviger* les grains d'amidon avec de l'eau et à séparer ceux-ci du tissu cellulaire, en s'aidant d'un tamis ou de tout autre moyen ; on laisse *déposer l'amidon* au sein de l'eau, on le recueille et on le sèche.

Pour cela, le moyen de préparation se modifie plus ou moins, suivant la nature de la matière première ; les *pommes de terre* sont râpées, puis séparées, par l'action d'un filet d'eau et d'un tamis, en « *pulpe* » et en « *lait de fécule* ».

Le *froment* (651), ou le *maïs*, est ramolli dans l'eau, puis écrasé, moulu, enfin abandonné à lui-même ; bientôt il se développe une *fermentation acide*, qui dissout en partie le *gluten* ; au bout de quelque temps, l'amidon peut être extrait de la masse par l'action d'un courant d'eau. On peut encore extraire l'amidon de la farine de blé non fermentée, suivant le procédé Martin : on forme, avec de l'eau et de la farine, des masses qu'on *pétrit* ou qu'on *roule* sous un filet d'eau ; l'amidon est alors entraîné, tandis que le *gluten* s'agglomère, et le gluten ainsi obtenu, sans fermentation, est utilisé par l'homme comme substance alimentaire.

On retire l'amidon du *riz* par un procédé analogue ; seulement, on doit avoir soin de rendre *acide* ou *alcaline* l'eau dans laquelle on fait macérer les grains de riz pour les ramollir ; on arrive ainsi à éliminer certains produits, qui adhèrent opiniâtrément à l'amidon. Pour cela, on ajoute à l'eau 1/3 à 1/2 0/0 de *soude*.

Pour opérer le dépôt de l'amidon au sein de l'eau, on emploie des *cuves*, des *bassins*, ou aussi de *longues rigoles*, ou encore des *machines centrifuges*.

Pour le *séchage de l'amidon*, on peut employer soit la *force*

centrifuge, soit la succion opérée par des réservoirs où l'on a fait le vide, ou bien encore des plaques poreuses de plâtre ou de terre cuite. La dessiccation finale doit se faire à basse température, afin qu'il ne puisse se faire d'empois, et que les grains n'adhèrent pas les uns aux autres.

Lorsqu'on dessèche rapidement l'amidon, la masse de celui-ci se divise souvent, par voie de retrait, en solides qui ont à peu près la forme de prismes hexagonaux, comme les colonnes de basalte (*aiguilles, rayons*).

La *maïzena*, la *maïzénine*, la *mondamine*, etc., sont des noms commerciaux particuliers pour des amidons employés à des usages culinaires.

Le *sagou*, le *tapioca*, etc., sont formés par de l'amidon qui a été chauffé à l'état humide sur des plaques, ou dans des chaudières, etc., et s'est ainsi aggloméré en petites boules. Voyez sur le *sagou* extrait de la moelle de palmier *sagou*, Planche (652).

L'amidon séché à l'air renferme beaucoup d'eau, qui se dégage lors d'une dessiccation ménagée (d'abord vers 40-50°, puis à 100-110°); ainsi, la fécule de pommes de terre renferme ordinairement 20 0/0 d'eau (653).

L'amidon du commerce renferme souvent des traces de divers acides (653); on doit tenir compte de cette circonstance lorsqu'on étudie l'action de l'eau sur l'amidon.

La densité de l'amidon séché à l'air est 1,503-1,504; celle de la fécule absolument sèche est 1,650 (654 a), et celle de l'arrow-root séché à 100°, de 1,5648 (654) (les densités étant prises par rapport à l'eau à 17-18°).

Chauffé à 150-170°, l'amidon se colore en jaunâtre; cet effet est plus marqué encore à 200°. L'amidon se modifie en même temps; il devient soluble dans l'eau froide, et se trouve pour la plus grande partie transformé en dextrine. Ceci se fait en grand; c'est ainsi qu'on obtient l'amidon torréfié, gommeline, ou dextrine commerciale qui sert aux apprêts et remplace la gomme arabique (V., plus loin, Dextrine).

Si l'on chauffe plus fort, il y a carbonisation.

Dans l'eau froide, l'amidon est insoluble; au moins, l'eau froide dans laquelle l'amidon a macéré n'offre pas les réactions de cette substance; cependant, si l'on broie de l'amidon avec de l'eau et du sable et qu'on filtre, la liqueur bleuit par l'iode (655). Wicke

met en doute (636) cette solubilité, et pense que la solution filtrée tient encore en suspension de fines parcelles d'amidon qui suffisent à colorer la liqueur en bleu pâle, sous l'action de l'iode.

Lorsque l'eau est mélangée de divers sels, l'amidon se gonfle et se dissout; c'est ce qui a lieu pour le *chlorure de zinc*, le *chlorure stanneux*, le *chlorure de sodium*, le *chlorure de calcium*; l'*iodure de potassium*, et aussi le *chlorure de sodium* en présence d'*acide chlorhydrique* (637).

Dans la *glycérine* aqueuse, l'amidon se gonfle aussi sous l'action de la chaleur en fournissant un empois très épais (*pommade à la glycérine, glycérolé*); si l'on chauffe plus fort, l'*amidon se dissout*; on obtient d'après Zulkowsky (638), une dissolution stable d'amidon pouvant servir aux titrages iodométriques ou hydrotimétriques, si l'on chauffe une demi-heure à 190°, 60 grammes de fécule avec 1 kilogramme de glycérine, et si l'on ajoute ensuite 1 à 2 volumes d'une solution de sel marin à 10 ou 20 0/0. Les diverses sortes d'amidon se comportent un peu différemment lorsqu'on les soumet à ce traitement: la *fécule de pommes de terre* se dissout à 190° bien plus rapidement que l'*amidon de blé* ou de *riz*. Si la solution clarifiée est versée dans de l'alcool, il se dépose de l'*amidon soluble*.

Chauffé avec l'eau, l'amidon se gonfle, les couches qui le composent se séparent graduellement, s'exfolient peu à peu, éclatent jusqu'à ce que le tout se transforme finalement en une masse homogène (*empois*). Ceci a lieu pour la fécule de pommes de terre vers 63 à 70°; pour l'amidon de blé, la transformation n'est complète qu'à une température un peu plus élevée, et la *consistance* des divers empois est un peu différente, la *fécule de pommes de terre* fournissant l'empois le plus épais, tandis que l'*amidon de blé* et surtout l'*arrow-root* donnent des empois *plus liquides*. On ne sait pas bien si ces différences de propriétés dépendent, en réalité, de la nature propre des amidons, ou si elles proviennent de traces d'acides ou d'alcalis qui adhèreraient mécaniquement à ceux-ci, ou bien si elles indiquent, ainsi que l'admet Arthur Meyer (639), une teneur en *amidon soluble (amylodextrine)*. D'après Brown et Héron (660), une seule et même espèce d'amidon, séchée de diverses manières, fournit des empois de *consistances très différentes*.

L'empois ne doit pas être envisagé comme une *solution com-*

plète, car, si on le soumet à la congélation, il se dépose de l'amidon sous forme de gelée fibreuse, que, après dégel, on peut séparer de l'excès d'eau exempt d'amidon (1129, 639) (décollement des papiers de tenture, lorsque l'empois est soumis à la gelée avant dessiccation complète).

L'empois, lorsqu'il est assez clair, se laisse filtrer, mais il reste toujours sur le filtre une masse gélatineuse.

Chauffé avec l'eau à haute température, l'amidon se dissout réellement (utilité des autoclaves dans les distilleries [661]); il se fait alors, dans le cas de l'amidon ordinaire, toujours de la *dextrine* et du *dextrose* ou du *maltose*. D'après Soxhlet (653), ce dernier produit s'engendre seul toutes les fois que l'amidon renferme des traces d'acide lactique ou d'autres acides.

Pour l'action de la *glycérine*, voyez plus haut.

Chauffé avec les acides étendus, l'amidon se dissout bientôt, l'empois d'abord formé en petite quantité se liquéfiant en laissant seulement quelques flocons.

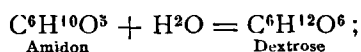
Beaucoup de ferments agissent de même, notamment les *ferments salivaire et pancréatique*, et particulièrement la *diastase* du *malt*, qui s'engendre lors de la germination des céréales, et aussi un grand nombre d'*enzymes* qui se rencontrent dans les substances animales ou végétales les plus diverses (660 a) et qu'on comprend sous le nom de « *ferments diastatiques* » (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 103).

Après action des acides, la liqueur s'est chargée de *dextrose* et d'*amidon* et, dans le cas de l'action des *diastases* ou *ferments analogues*, elle retient en solution du *maltose* et des *produits intermédiaires entre ce sucre et l'amidon*.

La *fécule de pommes de terre*, lors de sa dissolution, exhale une odeur forte, très caractéristique.

Peu de réactions ont été aussi étudiées que les *transformations de l'amidon*, et cependant cette question n'est pas encore pleinement élucidée.

a. TRANSFORMATION DE L'AMIDON PAR LES ACIDES. — Après que Kirchoff, Guérin-Varry, Payen (662) eurent découvert la *saccharification* de l'amidon par les acides, ce phénomène semblait s'expliquer par l'équation :



la suite des observations a fait voir que, à moins qu'on n'ait fait bouillir très longtemps l'amidon avec des acides concentrés, il s'engendre toujours, en même temps que le dextrose, des *produits gommeux (dextrine)* et encore d'autres substances nombreuses; on a pu voir que l'amidon ne se dédouble pas d'abord en dextrine, puis celle-ci en dextrose (Payen), mais que la dextrine et le dextrose prennent simultanément naissance aux dépens de l'amidon, et que la molécule de l'amidon se dédouble en groupes moins condensés dont l'un donne au contact de l'eau du dextrose, tandis que les autres engendrent d'autres substances (Musculus).

C'est particulièrement Musculus (663), Musculus et Gruber (664), Bondonneau (665), R. Sachsse (638), Salomon (666), L. Schulze (667), O'Sullivan (668), W. Nägeli (639), etc., qui se sont occupés de l'action des acides sur l'amidon; ils ont montré, entre autres choses, que l'acide chlorhydrique agit plus énergiquement que l'acide sulfurique (Sachsse), et aussi quelle relation existe entre la concentration des acides et la vitesse de transformation (Salomon). En particulier, Musculus et Gruber émettent cette supposition qu'il n'y a pas transformation successive de toutes les molécules en dextrine, puis en maltose et dextrose, mais dédoublement en différents groupes dont les uns viennent au jour sous forme de dextrine, les autres après assimilation d'eau, sous forme de maltose, puis de dextrose.

Divers chimistes, comme Jacquelain et Nägeli ont étudié quelques-uns des produits de transformation de l'amidon, tels que l'« amidon soluble » ou amylo-dextrine (V. plus bas).

b. TRANSFORMATION DE L'AMIDON PAR LE MALT. — Le malt, grâce à la *diastase* qu'il renferme, agit absolument à la façon des acides étendus; seulement la transformation ne va pas au-delà du maltose. Ici, il y a lieu de noter particulièrement les nouvelles recherches de O'Sullivan (668), de Brown et Héron (637), de Brown et Morris (641), qui ont très soigneusement étudié les produits de l'action plus ou moins prolongée de la *diastase* sur l'amidon à diverses températures.

Les phénomènes généraux que l'on remarque, lors de l'action des acides ou du malt sur l'empois, sont les suivants :

L'empois d'où l'on part se colore fortement en bleu, si on en

mélange une goutte avec de l'eau et de l'iode (V. plus loin *Iodure d'amidon*). Après qu'il s'est produit, ainsi qu'on l'a dit, la *liquéfaction* de la masse, la solution renferme de l'*amidon soluble*, *amylo-dextrine*, *amiduline*, qui se *colore* encore fortement en *bleu* par l'iode. Si l'on prend, de temps en temps, de nouvelles gouttes de substance, qu'on étende d'eau et qu'on ajoute de l'iode, on voit se faire successivement des colorations *indigo*, *violet*, *pourpre*, *rouge* ou *brunâtre*; il s'est fait alors un corps désigné par Brücke (669) sous le nom d'*érythro-dextrine* (ou un mélange de cette nature); peu à peu cette réaction s'efface dans les nouvelles gouttes qu'on prélève; on n'a plus alors qu'une dextrine ne se colorant plus par l'iode, l'*achroo-dextrine*. Si l'on prend un échantillon un peu volumineux et qu'on y ajoute de l'*alcool*, on voit toujours se précipiter des corps *gommeux*. Bien avant que la réaction soit arrivée à ce point, on peut constater que la liqueur *réduit la liqueur de Fehling* et, par conséquent, renferme du *sucre*. Ce dernier est, dans le cas où l'on s'est servi du *malt*, du *maltose*, ainsi que le montre la réaction du *réactif de Barfoed* (V. *Maltose*), et, dans le cas où l'on a fait agir les *acides*, du *dextrose*, au moins en partie.

Depuis les premiers observateurs, Payen, Schwarzer, etc., jusqu'à Märcker et Schulze et jusqu'au dernier travail de Bourquelot (670), on a trouvé, en général, que le mélange qui s'engendre, lorsqu'on fait réagir à la façon ordinaire la diastase (malt) sur l'amidon, réduit environ deux fois moins de dissolution de cuivre (par exemple, $K = 52$) qu'il n'en réduirait, si l'amidon avait été entièrement transformé en dextrose ($K = 100$). (Voici la signification de ces coefficients K , dont on se servira souvent : on dose la quantité de cuivre ou de liqueur de Fehling que peut réduire une quantité donnée de dextrose, par exemple 1 gramme, et on convient de la désigner par 100. La quantité de cuivre ou de liqueur de Fehling, qui est de même réduite par 1 gramme d'un autre corps ou d'un autre mélange, s'exprime alors en la rapportant en tant 0/0 à 1 gramme de dextrose, et se désigne par K ; $K = 50$ signifie ainsi un pouvoir réducteur moitié de celui du dextrose.)

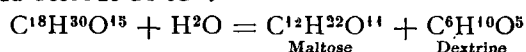
Musculus (663) a trouvé, d'ailleurs, que le pouvoir réducteur des liqueurs obtenues en saccharifiant à l'aide du malt, vis-à-vis

de la liqueur de Fehling, croît du simple au triple, lorsqu'on chauffe ensuite le mélange avec de l'acide sulfurique.

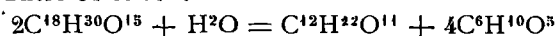
Aussi, pour la transformation de l'amidon sous l'influence du malt, les avis sont partagés sur la question de savoir s'il y a *transformation successive de toute la molécule d'amidon*, ou bien *dédoublément* en groupes isolés qui, par hydratation graduelle, donnent naissance à du *maltose*. O'Sullivan, et aussi particulièrement Brown, Héron et Morris penchent pour cette dernière opinion; pour moi, je tiendrais également l'opinion de Brown pour assez juste.

O'Sullivan (668) a donné les formules suivantes, qui expriment les décompositions ayant lieu à *diverses températures* (Voyez aussi 668 a).

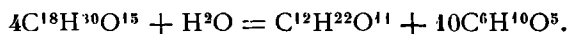
A. — Au-dessous de 63° :



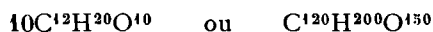
B. — Entre 64 et 69° :



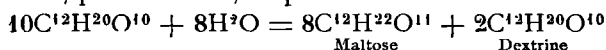
C. — Au-dessus de 69°, jusqu'à la température à laquelle la diastase est tuée :



Brown et Héron (637) partent de poids moléculaires très élevés :



et donnent, pour 50 à 60°, l'équation :



(Ainsi que l'enseigne la pratique de la *brasserie* et de la *fabrication des alcools* à une température de brassage un peu plus élevée [63 à 70°], il s'engendre *relativement plus de dextrine que de maltose*, et à une température plus basse [au-dessous de 64°] il se fait, au contraire, *plus de maltose*, ce qui ressort aussi des formules de O'Sullivan [V. plus haut]; au-dessous de 60°, les choses se passent suivant l'équation de Brown. Les quantités « *pour cent* » que donne la lecture du *saccharimètre* de Balling, souvent employé lors du brassage, expriment la *somme du maltose et de la dextrine*.)

Brown et Héron pensaient que les groupes restants, lors des *séparations successives du maltose*, constituent de nombreuses dextrines différentes, dont les propriétés *varient régulièrement et graduellement, depuis celles de l'amidon soluble jusqu'à celles du maltose*, les pouvoirs rotatoires diminuant graduellement, tandis que les pouvoirs réducteurs vis-à-vis de la liqueur de Fehling augmentent graduellement. Cependant, dans leur dernière communication, Brown et Morris (671) disent que les propriétés des produits intermédiaires peuvent s'expliquer, si l'on admet la présence exclusive de mélanges de *maltose* et d'une *dextrine non réductrice* pour laquelle $[\alpha]_D = 216^\circ$ et $[\alpha]_D = 194^\circ,8$.

Bondonneau distingue des α -, β - et γ -dextrines, tandis que O'Sullivan désigne par α - et β -dextrines, l'*érythro-dextrine* et l'*achroo-dextrine*.

Entre l'*achroo-dextrine* et le *maltose*, il y a encore un corps préparé par Herzfeld (672) et retrouvé, quoique avec de légères différences, par Brown et Morris (673), la *maltodextrine*, très voisine du *maltose*, peut-être identique avec la γ -*dextrine* de Bondonneau, et qui, d'après Brown et Héron, n'est pas susceptible de fermentation. Herzfeld a trouvé pour la *maltodextrine*, retenant encore un peu de *maltose*, $[\alpha]_D = 169^\circ,9$ à $170^\circ,4$. Brown et Morris donnent $[\alpha]_D = 193^\circ,1$ à $193^\circ,6$ (en calculant par le rapport 24 : 21,67, on trouverait $[\alpha]_D = 174^\circ,05$).

La série des produits dérivés de l'amidon serait donc la suivante :

<i>Amidon</i>	}	Avec l'iode, coloration bleue.	
<i>Amidon soluble (amylodextrine)</i>			
Dextrines.	}	Avec l'iode, coloration violette ou rouge.	
			<i>Érythro-dextrine</i>
			<i>Achroo-dextrine</i>
	}	Avec l'iode, pas de coloration.	
<i>Maltodextrine</i> (V. plus bas).....			
<i>Maltose</i>	}	Réduit la liqueur de Fehling, ne réduit pas le réactif de Barfœd.	
<i>Dextrose</i>			
		Réduit les deux réactifs.	

Du reste, Brückner (674) et aussi Musculus et Arthur

Meyer (675) pensent que l'*érythro-dextrine* n'existe pas et ne serait qu'un mélange d'une *dextrine* non colorable par l'iode avec très peu d'*amidon soluble* (amylodextrine); en fait, une solution d'*achroodextrine* additionnée de très peu d'*amidon soluble* donne avec l'iode la coloration *violette* de l'*érythro-dextrine*.

Pour le *pouvoir rotatoire spécifique* des produits qui précèdent, on a donné les nombres suivants :

L'*amidon* sous forme d'*empois* donne, d'après Brown et Héron, la rotation $[\alpha]_j = 219^{\circ},5$, qui, divisée par 24 : 21,5, fournit $[\alpha]_D = 197^{\circ}$.

Pour l'*amidon soluble* (*amylodextrine*) (V. aussi, p. 187). on a, d'après Brown et Héron (676), $[\alpha]_j = 216$, qui, divisé par 24 : 21,5, donne $[\alpha]_D = 194^{\circ},8$, d'après Zulkowsky, $[\alpha]_D = 188^{\circ}$, d'après Béchamp (677), $[\alpha]_j = 210^{\circ},6$, d'où $[\alpha]_D = 190^{\circ}$.

Pour la *dextrine* débarrassée de toute trace de sucre par le cyanure mercurique et la soude, Brown et Morris (678) donnent $[\alpha]_j = 216^{\circ}$, d'où $[\alpha]_D = 194^{\circ},8$. D'autres auteurs donnent des nombres intermédiaires.

Pour la *maltodextrine*, on a $[\alpha]_D = 174^{\circ},5$ et $[\alpha]_j = 193^{\circ},1$.

A l'exception de la *dextrine* non réductrice signalée plus haut, tous les autres produits appelés « *dextrines* » et aussi la *maltodextrine* jouissent de la propriété de réduire un peu la liqueur de Fehling.

Séchés à 100-110°, tous les produits allant de l'*amylodextrine* à la *maltodextrine* semblent posséder la formule $C^6H^{10}O^5$.

On peut, du reste, rappeler que, d'après Petit (1152), l'*amidon*, traité par une faible quantité de diastase, fournit un sucre non réducteur, mais fermentescible, difficile à intervertir par l'acide sulfurique (tréhalose ? Tollens).

(Pour les autres produits, V. aussi plus bas.)

AUTRES TRANSFORMATIONS DE L'AMIDON. — Trituré à froid avec des *acides concentrés*, l'*amidon* forme un *empois* épais; dans le cas de l'*acide sulfurique*, il s'engendre divers :

Acides amidon-sulfuriques, dextrogyres, donnant des sels amorphes (679, 680, 681, 708) et aisément dédoublables en *acide sulfurique* et *amidon* (*dextrine* et *dextrose*), pour lesquels, suivant que l'action de l'acide sulfurique a eu lieu à une température plus ou moins élevée, la rotation est plus ou moins

forte ; à 30-33°, il se fait une *dextrine* pour laquelle $[\alpha]_D = 133^{\circ},7$ (V. *Cellulose et Dextrose*).

L'*acide chlorosulfurique* fournit les dérivés décrits à l'article *Dextrose* (682).

Chauffé longtemps avec l'*acide sulfurique* assez concentré et surtout avec l'*acide chlorhydrique*, l'*amidon* fournit, en outre, des *acides humique* et *formique*, de l'*acide lévulique*, et c'est là le meilleur moyen de préparer ce dernier corps (683).

L'*acide azotique* agit d'abord en intervertissant, puis oxyde l'*amidon*; il engendre des *acides saccharique* (684), *tartrique* et *oxalique*, etc.

L'*acide azotique* fumant donne des *éthers azotiques*, les *amidons mono-, di- et tétranitriques*, qu'on appelle aussi *xyloïdine* (685) (V. plus bas).

Avec le *brome*, il y a coloration jaune.

Avec le *chlore*, et aussi avec le *brome* et l'*oxyde d'argent*, l'*amidon* fournit de l'*acide dextronique* (686), qui, d'après Herzfeld, est identique avec l'*acide gluconique* (687).

Avec l'*iode*, il y a formation d'*iodure d'amidon*, coloré en bleu (V. plus bas).

Chauffé avec l'*ammoniaque*, l'*amidon* fournit des corps bruns azotés (688).

Avec des *lessives de potasse* ou de *soude* tenant 2 0/0 ou plus d'alcali, l'*amidon* se gonfle, en formant un composé épais, transparent; ici encore les diverses sortes d'*amidon* se comportent un peu différemment.

D'après une ancienne observation sommaire de Ventzke (689), ces solutions ne possèdent pas de pouvoir rotatoire; mais, d'après Béchamp (690), une solution d'*amidon* bouillie une heure avec de la potasse, donne $[\alpha]_D = 211^{\circ}$ et, d'après Th. Thomson (691), on a, pour l'*amidon* dissous dans la soude étendue, $[\alpha]_D = 168^{\circ}$.

Si l'on précipite la gelée alcaline par l'alcool, qu'on décante, qu'on reprenne le précipité par peu d'eau, et qu'on reprécipite par l'alcool, on obtient l'*amidon potassique* $C^{24}H^{39}O^{20}K$ (692) et l'*amidon sodique* $C^{24}H^{39}O^{20}Na$, précipités amorphes à réaction alcaline dont la composition montre que l'*amidon* renferme au moins C^{24} dans sa molécule (V. p. 15 et 164).

La *soude alcoolique* n'agit pas (693).

Par *fusion* avec de la *potasse*, on obtient des *acides oxalique, acétique*, etc.

Par *distillation avec de la chaux*, on obtient de la *métacétone*, etc., comme dans le cas du sucre.

L'amidon n'est *pas fermentescible* au contact de la *levure*, mais il est attaqué aisément par d'autres *ferments*, notamment les *ferments lactique et butyrique*; aussi l'empois *s'aigrit* très aisément. Sous l'influence d'un certain *Mucor*, l'amidon et la dextrine se saccharifient et deviennent aptes à subir la fermentation alcoolique (694).

TRANSFORMATION DES HYDRATES DE CARBONE EN CORPS GRAS. — Qu'il nous soit permis d'apporter à cette place quelques considérations sur une question très importante au point de vue de la nutrition, c'est-à-dire celle de savoir si la *graisse* qui se dépose dans le corps des animaux, particulièrement à la suite d'engraissement, peut dériver des *hydrates de carbone* et notamment de l'*amidon*.

Après qu'on a reconnu que les corps gras des aliments consommés ne suffisent pas pour amener le dépôt de graisse dans les tissus des animaux engraisés, on a admis avec Pettenkofer et surtout Voit (1136) que l'*albumine* ou les *substances protéiques* des aliments, engendrent une partie de la graisse formée, et, le plus souvent, la protéine assimilée suffit pour cela, si l'on admet les nombres de Henneberg (1137), d'après lesquels 100 parties de protéine pourraient donner au maximum 51,4 parties de graisse.

Cependant, d'anciennes observations (1138) ont rendu vraisemblable, et de récentes (1138-1144) ont confirmé ce fait que, lorsque des oies et des porcs ont été engraisés à l'aide d'une *nourriture pauvre en graisse et en albumine, et riche en amidon*, la graisse qui se dépose d'une manière apparente ne peut provenir que pour une faible part de l'albumine ou des corps gras de l'alimentation, car le carbone de ces derniers, ou l'équivalent en graisse de la protéine, calculé d'après Henneberg, ne correspond qu'à une fraction de la graisse engendrée.

D'après cela, il ne reste plus qu'à admettre la *transformation de l'hydrate de carbone en graisse* s'effectuant par l'intermédiaire de l'organisme animal. C'est d'une manière analogue que s'ef-

fectue la *formation de la cire* par les abeilles, s'il est vrai, d'après certaines observations (1145), que cette formation persisterait, alors qu'on nourrit les abeilles *exclusivement de miel pur* (d'après d'autres observations, ce fait n'aurait pas lieu).

On ignore absolument comment ces transformations peuvent se faire, car on ne sait rien de la formation des corps gras aux dépens de l'organisme; tout au plus peut-on rapprocher de ces faits les transformations qui s'accomplissent dans les plantes (par exemple la formation d'huile, qu'on a admise en partant de l'amidon lors de la maturation des graines oléagineuses), ou encore la formation d'acide butyrique et de glycérine lors des fermentations.

COMBINAISONS DE L'AMIDON

En outre des dérivés décrits plus haut, formés par les alcalis, l'acide sulfurique et l'acide azotique, on connaît encore toute une série de dérivés formés par les *bases* et par les *acides organiques*.

L'empois d'amidon donne des précipités avec l'*eau de chaux* ou de *baryte*, avec le *sous-acétate de plomb*, avec les *sels d'étain*, avec le borax, avec l'*acide tannique*; ces composés ne sont qu'imparfaitement étudiés.

Avec l'*anhydride acétique*, on obtient un *amidon triacétique* $C^6H^7O^2(C^2H^3O^2)^3$ (695), sous forme de masse amorphe, bleuisant par l'iode, régénérant de l'*amidon* au contact des alcalis.

Iodure d'amidon. — Lors de la réaction la plus importante de l'amidon, savoir la *coloration bleue* qu'il prend par l'*iode*, il s'engendre de l'*iodure d'amidon*, qu'on considère le plus souvent comme un produit de *juxtaposition* ou d'*addition* de l'iode avec l'amidon, mais non comme une véritable combinaison chimique. (V. les anciens travaux sur l'iodure d'amidon) (697 a). Bondonneau, au contraire, considère l'*iodure d'amidon* comme $(C^6H^{10}O^5)^5I$ (665 a), et, d'après F. Mylius (696), on trouve toujours dans l'iodure d'amidon, en plus de l'iode, un peu d'*acide iodhydrique*; l'amidon, traité par de l'iode parfaitement exempt d'acide iodhydrique, se colore seulement en jaune. L'iodure d'ami-

don *bleu* renferme environ 18 0/0 d'iode et est $(C^{24}H^{40}O^{20}I)^{1}HI$. A l'état sec, il est brun. Si au mélange d'amidon et d'iode purs, on ajoute, au lieu d'acide iodhydrique, des iodures de potassium, sodium, baryum, zinc, il s'engendre des combinaisons métalliques correspondantes (696).

L'iodure d'amidon est *détruit* par l'*acide sulfureux*, l'*acide arsénieux*, l'*hyposulfite de sodium*, les *alcalis*, les *carbonates alcalins*, également par l'*alcool*, et aussi *lorsqu'on le chauffe avec l'eau*.

Les solutions d'iode et d'amidon décolorées par la chaleur *reprennent leur couleur bleue par refroidissement*; mais, si l'on a chauffé très longtemps ces solutions aqueuses, la coloration bleue ne reparait plus, parce que l'iode est transformé entièrement en *acide iodhydrique*, lequel ne colore pas l'amidon, ou bien parce que (dans le cas où l'on a opéré en vase ouvert) l'iode s'est en partie volatilisé.

RECHERCHE QUALITATIVE DE L'AMIDON

Elle se fait presque exclusivement au moyen de l'*iode*. Le mieux est d'opérer au moyen d'une solution d'*iode* dans l'*iodure de potassium* et aussi avec des *solutions d'iode dans l'eau pure*, qu'on obtient en plaçant un fragment d'iode dans la quantité convenable de liquide.

Les liqueurs doivent être prises légèrement acides, et être refroidies autant que possible; il faut mettre peu d'*iode* d'abord, et ensuite ajouter celui-ci progressivement, parce que souvent d'autres substances, telles que l'*achroodextrine*, retiennent aussi l'iode ou bien entravent les réactions.

De faibles quantités d'amidon peuvent être précipitées de liquides dextrinifères, tels que le moût de bière, etc., par addition d'alcool et de tannin; on filtre, on lave le précipité pour enlever le tannin, et on essaye avec l'iode (Burkhardt [1133]).

S'il y a *coloration bleue*, on chauffe avec un acide les substances qu'on examine pour rechercher l'amidon, et on essaye le *pouvoir réducteur*, vis-à-vis de la *liqueur de Fehling*.

DOSAGE DE L'AMIDON (697)

a. *Précipitation en nature.* — Elle ne peut fournir que des résultats approximatifs.

b. *Dosage dans les végétaux par la mesure de la densité.* — Ne s'emploie guère que pour les pommes de terre; le principe de cette méthode repose sur l'accroissement de densité que l'amidon fait subir aux pommes de terre. Employée d'abord par Berg, puis entre autres par Krocker, cette méthode a été contrôlée par Märcker, Holdefleiss, Behrend, Morgen; ces auteurs et bien d'autres encore ont construit des appareils commodes et suffisamment précis, pour prendre la densité des pommes de terre. En outre de l'aréomètre de Krocker avec lequel on prend la densité d'une eau salée, dans laquelle les pommes de terre tendent à flotter, et en outre de l'appareil de Stohmann, nous donnerons ici la balance de Hurtzig et Reimann (698) (fig. 17).

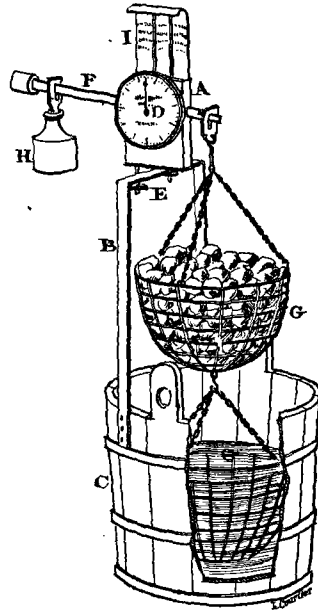


FIG. 17. — Balance de Reimann à ressort et à poids, pour l'essai hydrostatique de la densité des pommes de terre. On pèse dans le panier supérieur 5 kilogrammes de pommes de terre, on les porte ensuite dans le panier inférieur, et on mesure ainsi la perte de poids dans l'eau. Le rapport du premier poids, à la perte de poids, fournit la densité cherchée.

EXTRAIT DE LA TABLE DE BEHREND, MÄRCKER ET MORGEN

Densité	Substance sèche 0/0	Amidon 0/0	Densité	Substance sèche 0/0	Amidon 0/0
1080	19,7	13,9	1120	28,3	22,5
1085	20,7	14,9	1125	29,3	23,5
1090	21,8	16,0	1130	30,4	24,6
1100	22,9	17,1	1135	31,5	25,7
1105	24,0	18,2	1140	32,5	26,7
1110	26,1	20,3	1145	33,6	26,8
1115	27,2	21,4			

Les teneurs pour cent ne sont, du reste, toujours que grossièrement approchées, parce que, à côté de la fécule, il y a habituellement des substances variables dans la pomme de terre, en sorte que la relation entre la densité et la richesse en fécule est rarement identique à ce qu'elle était dans les pommes de terre particulières qui ont servi à l'établissement de cette table.

c. Dosage à l'état de dextrose. — Par un traitement à l'acide, on transforme l'amidon en *dextrose* ; on dose ce dernier, soit par la liqueur de Fehling, soit gravimétriquement ; et l'on réduit par le calcul le dextrose en amidon, au moyen du rapport :

$$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}_5 : \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}_6 = 180 : 162 = 111,1 : 100,$$

soit à peu près 10 : 9.

L'*hydrolyse* de l'amidon se fait le mieux par l'*acide chlorhydrique* suivant la méthode de R. Sachsse (638) : 2^{gr},5 à 3 grammes d'amidon desséché (ou une quantité de matière équivalente) sont bouillis au bain-marie, pendant trois heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 200 centimètres cubes d'eau, et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,125. On neutralise ensuite à l'aide de potasse ou de carbonate de sodium, on étend de manière à faire un volume donné, et l'on dose le dextrose engendré, en suivant les règles données à l'article *dextrose*.

S'il y a dans la substance d'autres *hydrates de carbone*, ou même de la *cellulose*, qui seront transformés, eux aussi en dextrose par l'acide chlorhydrique, on doit d'abord dissoudre l'amidon, soit par chauffage avec de l'eau, en vase clos à 130°, ou encore au moyen de l'extrait de malt ou de la diastase à 61° ; on filtre alors pour retenir la cellulose et on traite par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée (699).

Parmi les appareils permettant de chauffer plus commodément qu'en tubes scellés, au-dessus de leur point d'ébullition, d'assez grandes quantités de liquides, nous recommanderons les flacons à pression construits par Lintner (*fig. 18*), ainsi qu'un appareil construit suivant les indications de Soxhlet, formé par une chaudière en cuivre fort, étamée intérieurement, avec couvercle solidement assujéti par des boulons à vis (V. aussi [700]),

manomètre et soupape de sûreté ; on peut, dans cet autoclave, chauffer des liquides à 140° et plus, en vue de rendre soluble l'amidon (*fig. 19*).

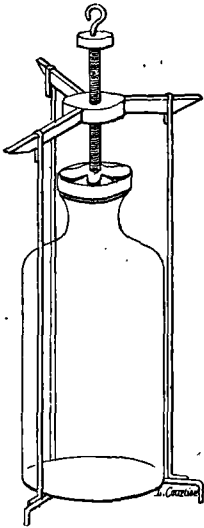


FIG. 18. — Flaçon à pression de Lintner. La vis sert à appliquer fortement une plaque de verre sur l'orifice rodé de la fiole, avec interposition d'une rondelle encaoutchouc.

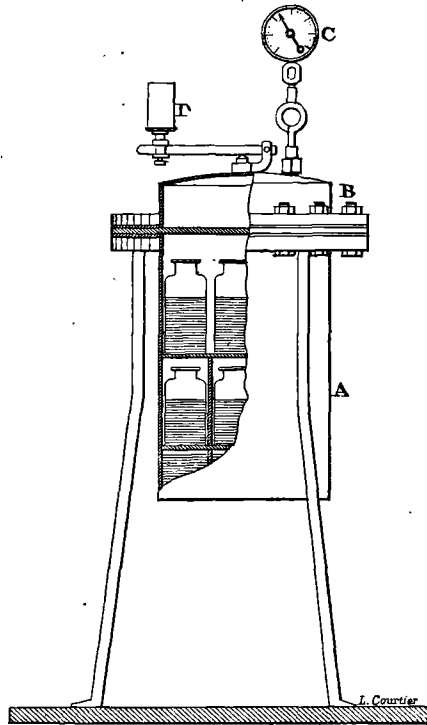


FIG. 19. — Autoclave de Soxhlet.

Dans l'appareil, on introduit un peu d'eau, puis on dispose au moyen de supports convenables les différents vases contenant les substances amylières, de l'eau et, au besoin, un peu d'acide tartrique ; l'appareil étant chauffé à 130-140°, les vases et leurs contenus sont naturellement chauffés, eux aussi, à cette même température.

Si l'on emploie de l'extrait de malt pour dissoudre l'amidon, il faut employer des quantités mesurées de ce réactif, dans lequel on aura dosé à l'avance, au moyen du même procédé, la teneur en hydrate de carbone, et retrancher la quantité ainsi

trouvée pour l'extrait de malt employé, du résultat trouvé pour les substances à essayer.

Faulenbach (701) emploie une petite quantité d'un extrait de malt glycéринé de composition connue; la prise d'essai, contenant environ 2 grammes d'amidon est mise en digestion à 50-60° pendant deux heures avec cet extrait; on filtre alors, on saccharifie par l'acide chlorhydrique les liqueurs filtrées, et on dose par un des procédés usuels le dextrose formé. On retranche 1 milligramme de la quantité de dextrose trouvée, afin de tenir compte de la petite quantité de malt qu'on a ajouté.

On doit encore faire connaître les procédés spéciaux suivants pour le dosage de l'amidon.

Suivant l'ancienne méthode de Dubrunfaut, perfectionnée par Effront (701 a), on triture l'amidon avec de l'acide chlorhydrique concentré, on étend la liqueur de manière à former un certain volume, on essaye au polarimètre en prenant $[\alpha]_D = 192^{\circ},4$ (calculé par Tollens d'après les données d'Effront.)

Effront recommande (701 a) de saccharifier par l'infusion de malt les matières renfermant de l'amidon, par exemple la farine, d'essayer la solution au polarimètre, ce qui fournit la rotation du mélange *dextrine* et *maltose*, puis de chauffer la liqueur avec de l'ammoniaque, ensuite de la traiter par l'hypochlorite de sodium, d'ajouter de l'acide chlorhydrique et d'essayer de nouveau au polarimètre. Les réactifs employés ont pour effet de détruire le maltose sans attaquer la dextrine. La seconde lecture au polarimètre fournit donc la *dextrine*, la différence des deux lectures correspond au *maltose*; connaissant le maltose et la dextrine, on peut calculer la proportion d'amidon.

A. Girard utilise la propriété qu'a l'amidon de retenir une proportion déterminée d'iode (d'après lui, 1 gramme d'amidon soluble se combine à 0^{gr},457 d'iode (V., plus haut, *Iodure d'amidon*), ce qui permet de faire un dosage volumétrique (702 a).

Von Asboth a imaginé un procédé de dosage de l'amidon, fondé sur la propriété qu'a celui-ci de donner avec l'eau de baryte en présence d'alcool un précipité insoluble qui renferme 19,80/0 de baryte anhydre (703 a).

Quelques dérivés de l'amidon ont été nommés déjà plus haut; nous n'y ajouterons ici que peu de choses.

I a. — Amidon soluble, ou Amylodextrine

Pouvoir rotatoire spécifique : $[\alpha]_D = 194^{\circ},8$.

Ce corps avait déjà été obtenu par dissolution à froid de l'amidon dans les acides étendus ou concentrés, ou bien encore par l'action des ferments sur celui-ci, etc. ; les liquides qui se colorent en beau bleu par l'iode précipitent par l'alcool un « amidon soluble » amorphe. Jacquelain (677 a) a réussi à obtenir ce corps sous forme cristalloïde et W. Nägeli (639) a fait connaître un moyen sûr de préparation. On laisse macérer à la température ordinaire, pendant six à huit semaines, 1 kilogramme de féculé de pommes de terre, dans 6 litres d'acide chlorhydrique étendu de densité 1,06 ; au bout de ce temps, les grains qui *semblent* inaltérés ne se colorent plus en bleu par l'iode, mais en *jaune*. Après dissolution des grains dans l'eau chaude, la solution se colore par l'iode en *violet*, et, suivant Nägeli, on obtient en la congelant des sphéro-cristaux d'amylodextrine. Suivant Pfeiffer et Tollens, il est assez difficile d'obtenir des cristaux (702) ; Zulkowsky prépare l'*amidon soluble* en chauffant la féculé avec de la glycérine (V. plus haut.)

L'*amidon soluble*, ou *amyloextrinc*, se rencontre aussi sous forme de grains qui se trouvent dans certaines variétés de riz et de millet (703, 704), le « *riz glutineux* » et le « *millet glutineux* » du Japon, dans le sorgho et d'autres plantes ; ces grains ne se colorent pas par l'iode en bleu comme l'amidon, mais en *rouge* ; ils renferment excessivement peu d'amidon ordinaire et beaucoup d'une *dextrine* ne se colorant pas par l'iode. Arthur Meyer croit que ces grains doivent leurs propriétés à l'action d'un ferment diastatique, et il les compare aux grains d'amidon modifiés qui se rencontrent dans les graines amyloacées lors de la germination (V. aussi *Glycogène*).

II. — Dextrine

Il n'y a que peu de choses à ajouter à ce qui a été dit sur les transformations de l'amidon par les acides ou par le malt. Pour ce qui est des α -, β -, γ -, érythro- et achroodextrines, V. plus haut.

Pouvoir rotatoire spécifique : $[\alpha]_D = 194^{\circ},8$.

Les diverses dextrines ne sont point fermentescibles par elles-mêmes; cependant, en présence de diastase, comme cela a lieu, lors du brassage, dans les distilleries, celles-ci se transforment graduellement en maltose, lequel se met à fermenter aussitôt (Märcker [1172]).

Limpricht (705) a retiré de la viande de cheval une *dextrine* qui est probablement un *produit de décomposition du glycogène* (V. ce mot); $[\alpha]_j = 150^\circ$ environ.

Les dextrines commerciales portent le nom de *gomme d'amidon*, *amidon torréfié*, *leicomme*, *gommeline*, etc.

La *dextrine commerciale* employée pour épaissir les mordants, apprêter ou coller, se prépare :

a. En torréfiant l'*amidon* (706) dans de grands tambours tournants chauffés à $150-160^\circ$, soit à feu nu, soit au moyen de vapeur surchauffée.

b. En desséchant à $100-110^\circ$ de l'*amidon* qui a été humecté de 30 0/0 d'eau et de 0,2 0/0 d'acide azotique; les produits ainsi préparés sont plus blancs que ceux que fournit la première méthode.

c. En soumettant avec précaution l'*amidon* à l'action des *acides étendus* ou du *malt*, puis précipitant par l'alcool.

Aucun des produits ainsi obtenus n'est exempt d'action réductrice vis-à-vis, soit de la liqueur de Fehling, soit du réactif de Barfœd, même après des précipitations répétées par l'alcool au sein des solutions aqueuses.

Il est possible que bien des produits gommeux naturels, existant dans le règne végétal et fortement dextrogyres, se rapportent à la dextrine.

Pour les combinaisons de la *dextrine* avec l'*oxyde de plomb*, etc., Voir Payen (706).

Avec l'*acide chlorosulfurique* (707), on obtient les mêmes combinaisons qu'en partant du *dextrose* (V. *Dextrose*).

III. — Maltodextrine

Il n'y a rien à ajouter à ce qui a été dit plus haut; $[\alpha]_D = 169-173^\circ$.

Les substances qui suivent ne s'obtiennent pas en partant de l'*amidon*, mais elles sont très voisines des produits qui précèdent.

IV. — Diglucose $C^6H^{10}O^5$

C'est un corps très voisin de la *maltodextrine*, qui s'engendre synthétiquement par l'action de l'*acide sulfurique* (708) ou du *gaz chlorhydrique* (48) sur le dextrose. On mélange une solution de 30 grammes de *dextrose* dans 30 centimètres cubes d'*acide sulfurique concentré* avec 800 grammes d'alcool absolu, et l'on obtient ainsi un alcoolate de *diglucose* qui, séché à l'air ou bouilli avec de l'eau, perd son alcool et devient alors $C^6H^{10}O^5$ ou, suivant Musculus et Arthur Meyer, $C^{18}H^{30}O^{15}$, amorphe, dextrogyre : $[\alpha]_D = 131-134^\circ$.

Au contact des *acides*, mais non de la *levure*, le *diglucose* se transforme en *dextrose*. Les autres glucoses se comportent comme le *dextrose*. Si l'on part de la *cellulose* ou de l'*amidon*, on obtient le même produit désigné par Hönig et Schubert sous le nom de « *dextrine finale* » ; $[\alpha]_D = 130^\circ$ environ.

Les *dérivés acétylés* décrits à l'article *dextrose*, qui se tirent de la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, doivent se rapporter au *diglucose* et laissent par décomposition une masse amorphe ressemblant à cette dernière substance (709).

V. — Glucosane $C^6H^{10}O^5$ (709 a)

Syn. : *glycosane*.

Gomme amorphe qui s'engendre lorsqu'on chauffe du *dextrose* à 170° . On détruit l'excès de glucose par fermentation, on décolore par le noir. Ce corps doit résulter aussi de l'action de l'eau surchauffée sur quelques glucosides (701 a).

La glucosane est dextrogyre, non fermentescible. Au contact des acides étendus, elle régénère le *dextrose*. Peut-être est-elle identique avec le *diglucose*.

VI. — Dextrane $C^6H^{10}O^5$

Ainsi qu'il est dit *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 292, il se fait souvent dans le suc des betteraves et d'autres plantes une

fermentation mucilagineuse avec formation de substances gélatineuses (« *frai de grenouilles* » de Scheibler [710]); il s'engendre aussi de la gomme dans les fermentations lactiques. Ces substances, partiellement formées d'un hydrate de carbone très voisin de la *dextrine* qui *se gonfle seulement* au contact de l'eau, mais se dissout dans un *lait de chaux*, ont été décrites par Brüning (711) comme *gomme de fermentation*, par Scheibler comme *dextrane*, par Béchamp (712) comme *viscose* (713) (V. aussi Zulkowski) (1132). La *dextrane* se trouve parfois dans les betteraves non mûres, et aussi dans les mélasses (*dextrine*).

Ce corps, précipité par l'alcool de ses solutions, est amorphe, *indifférent vis-à-vis de la liqueur de Fehling*, et fortement *dextrogyre*. D'après Scheibler : $[\alpha]_D = 200^\circ$; ; d'après Bunge et aussi Béchamp : $[\alpha]_J = 223^\circ$ (Brown et Morris avaient donné pour la dextrine, $[\alpha]_D = 493^\circ, 9$; V. plus haut).

Chauffé avec les *acides étendus*, ce corps se transforme quantitativement en *dextrose* (710). Les ferments n'ont que peu ou point d'action. Oxydé par l'*acide azotique*, il engendre de l'acide oxalique (sans doute aussi de l'*acide saccharique*, etc.) On n'a pas signalé la formation d'acide mucique. Au contact de l'*acide azotique fumant*, il s'engendre des *composés nitrés* (710, 712).

Il est précipité par le *sous-acétate de plomb*.

La *dextrane* se présente sous deux états, premièrement sous forme de gelée insoluble dans l'eau, « *frai de grenouilles* », deuxièmement sous forme de *gomme* soluble dans l'eau, ou *dextrane*. Il me semble que la substance insoluble est à la substance soluble ce que les substances mères de l'acide métapectique, de l'acide arabique, de la lévulane (lévogyre) sont à ces substances elles-mêmes, car ces substances mères sont des matières gélatineuses insolubles dans l'eau, et deviennent solubles lorsqu'on les chauffe avec les alcalis (V. aussi *Pectine*). Il est probable que le poids moléculaire croît lorsque la solubilité décroît (V. p. 162).

VII. — Gallisine $C_{12}H_{24}O_{10}$ (peut-être $nC_6H_{10}O_5$, Tollens)

C. Schmitt, A. Cobenzl (714) et J. Rosenhek (715) ont décrit sous le nom de *gallisine* un produit gommeux qui reste lors de la fermentation des solutions commerciales d'amidon ou de glucose, ou du vin qui a été « *gallisé* » avec celles-ci. Après que

ces liqueurs ont fermenté soit spontanément, soit à l'aide de la levure, on précipite par l'alcool et l'éther, on redissout, on décolore par le noir, etc. ; ou bien, on évapore le vin, on reprend le résidu par l'alcool méthylique, on filtre, et l'on reprend le résidu d'évaporation de l'alcool méthylique par l'alcool et l'éther ; il reste une poudre blanche semblable à de l'amidon.

La composition serait $C^{12}H^{24}O^{10}$; l'excès d'hydrogène par rapport à $C^{12}H^{10}O^{10}$ pourrait s'expliquer en remarquant que la substance n'a pas été séchée à 100° et renfermait encore de l'alcool ou de l'éther (Tollens).

Dextrogyre, mais *beaucoup moins* que la dextrine, la maltodextrine, etc. ; $[\alpha]_D = 68^{\circ},036 + 0^{\circ},171481q$. Réduit la *liqueur de Fehling* environ deux fois moins que ne le fait le dextrose (5: 11).

Bouillie avec les acides forts *étendus*, ou l'acide oxalique, elle se transforme en *dextrose*.

L'*acide azotique* fournit de l'*acide saccharique* ou un isomère. Le *brome* et l'*oxyde d'argent* donnent des acides sirupeux. La *gallisine* ne fermente pas sous l'action de la *levure*, mais la fermentation a lieu, s'il y a eu action préalable du *suc pancréatique*. Par l'*acide chlorosulfurique*, on obtient un *acide sulfoconjugué*, qui donne des sels de baryum amorphes.

La *gallisine hexacétique* $C^{12}H^{18}O^4(C^2H^3O^2)^6$ s'engendre lorsqu'on chauffe sous pression à $130-140^{\circ}$ la *gallisine* avec de l'*anhydride acétique*. Masse vitreuse amorphe, soluble dans l'alcool, qu'on sépare de la *gallisine* non attaquée, au moyen de ce dissolvant ; la solution alcoolique traitée par la potasse fournit un *gallisinate de potassium* amorphe $C^{12}H^{23}O^{10}K$.

Gallisينات de baryum et de plomb (714).

La *gallisine* n'est *pas nuisible* à la santé (714).

Elle est en tous cas très voisine de la *dextrine*, etc.

VIII. — Gomme de vin (716)

Pasteur, Béchamp, Neubauer ont trouvé dans le vin une gomme dextrogyre, qu'on peut précipiter comme l'a fait Landwehr pour la *gomme animale* (V. plus bas), particulièrement par le *chlorure ferrique* et le *carbonate de sodium*. Elle devient

réductrice après ébullition avec les acides. On ne sait d'ailleurs presque rien autre sur son compte; elle est, en tous cas, très voisine de la *gallisine* et de la *dextrine*.

IX. — Glycogène $C^6H^{10}O^5$ ou $C^3^6H^{10}O^3^1$ (717, 725).

Hydrate de carbone découvert par Cl. Bernard (718) et Hensen (718 a) dans le foie, très voisin de la dextrine et de l'*amidon* soluble. Il a été très bien étudié par Brücke (719), Külz (717) et beaucoup d'autres physiologistes et chimistes, à cause de son importance pour la théorie du *diabète*.

Il s'accumule dans le foie de l'organisme sain, surtout lorsque celui-ci a reçu une nourriture amylacée, mais aussi dans le cas d'introduction d'autres hydrates de carbone, saccharose, lactose, glucoses, et aussi de glycérine (733 a), d'après von Mering (721), Külz (720) entre autres auteurs. Mais il n'y a pas *augmentation de glycogène du foie*, à la suite d'absorption d'*inosite*, *érythrite*, *quercite* (733 a).

Le *glycogène* se trouve aussi particulièrement dans les muscles, (jusqu'à 0,6 et 0,7 0/0), et en plus faible quantité dans divers organes du corps de l'homme et des animaux supérieurs; il apparaît déjà dans la vie fœtale.

Il disparaît complètement ou en partie des muscles sous l'influence de la fatigue ou de la faim (V. entre autres 731 a). Il se trouve aussi en quantité notable dans les huîtres et autres mollusques, etc. (724, 725); ainsi le *Cardium edule* renferme en glycogène 14 0/0 de sa substance sèche.

On a souvent rencontré le glycogène dans les plantes; notamment L. Errera (726) l'a trouvé dans beaucoup de champignons (ascomycètes), par exemple dans la truffe (*Tuber melanosporum*), aussi dans l'*Æthelium septicum* (727, 728), le *Mucor mucedo* (726), etc., et peut-être aussi dans la levure (729).

Stüde (730) a extrait de l'*Evernia prunastri* (V. *Mucilage végétal*) une substance mucilagineuse, colorable en violet par l'*iode*, qu'il regarde comme de nature *glycogénique*.

Pour préparer le glycogène, le mieux est de broyer avec du sable et de l'eau, dans un mortier chauffé, les foies aussi frais que possible, de lapins, chiens ou veaux bien engraisés; on fait bouillir en ajoutant au besoin un peu de potasse, parce qu'au-

trement le glycogène se dissoudrait avec peine. On exprime la masse, on précipite les matières albuminoïdes suivant le procédé Brücke (719), par l'acide chlorhydrique et la solution d'*iodomercurate de potassium*; puis, on précipite le *glycogène* par l'alcool. Pour le purifier, on le redissout dans l'eau, on ajoute un peu d'acide acétique ou chlorhydrique, on reprécipite par l'alcool, ou bien encore on fait bouillir avec une lessive de potasse étendue, on ajoute de l'acide et on reprécipite par l'alcool.

D'après Tichanowitsch (733 a) et Seegen, le *glycogène* s'obtient, doué de propriétés différentes suivant la nature de l'engraissement auquel on a soumis les animaux; cependant les auteurs les plus récents, particulièrement Musculus et von Mering (729 a) ne parlent que d'un seul glycogène. Il est donc possible qu'à côté du glycogène il coexiste dans le foie d'autres substances très voisines, plus ou moins précipitables par l'alcool.

Le *glycogène* est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool le reprécipite, mais cette précipitation est d'autant plus difficile que la substance est plus pure; aussi, pour qu'on arrive à précipiter complètement par l'alcool du *glycogène* bien exempt de cendres, il est nécessaire d'ajouter un peu de sel marin (Külz [731]). D'après Pelouze (732), il est précipité aussi par l'acide acétique fort; d'après Abeles (733), il se précipite lorsqu'on le fait bouillir avec du *chlorure de zinc* dans une solution à peine alcaline.

Le glycogène possède trois propriétés caractéristiques :

a. Les solutions ne sont pas limpides, mais toujours *opalines*; elles *s'éclaircissent* par l'addition de *potasse* ou d'*acide acétique*.

b. Les solutions se colorent par l'*iode* en *rouge* ou en *brun* (d'après Errera, le mieux est d'opérer avec des solutions d'iode dans l'iodure de potassium). Cette coloration disparaît (comme celle de l'amidon), lorsqu'on chauffe, ou lorsqu'on ajoute des substances telles que les alcalis, etc., capables d'absorber l'iode, vu son peu d'affinité pour le glycogène.

c. Les solutions sont fortement *dextrogyres*. D'après Külz (734), on a, pour la dilution de 0,6 0/0 qui permet déjà l'observation au polarimètre, $[\alpha]_D = 211^\circ$, et, d'après Landwehr (735), $[\alpha]_D = 213^\circ,3$

(ces nombres sont un peu moins forts que ceux de l'*amylodextrine*).

d. Les solutions sont précipitées par l'*alcool* (le mieux est de prendre 2 parties d'*alcool absolu* et 1 partie d'*eau*).

On peut ranger le *glycogène* tout près de l'*amylodextrine* et la première transformation du *glycogène*, indiquée par la disparition de l'*opalescence*, serait la transformation en *érythro-dextrine*, suivie de la formation d'*achroodextrine* et de *maltose*, enfin de *dextrose*. Voyez aussi les recherches de Chtcherbakoff (740 *a*) qui a décrit trois ou quatre produits dextrinoïdes intermédiaires, doués de pouvoirs rotatoires décroissants.

DÉCOMPOSITIONS DU GLYCOGÈNE

Chauffé avec l'*eau* à 150-160°, le *glycogène* engendre un sucre fermentescible (549). Chauffé avec les acides étendus, (738, 738 *a*, 739, 739 *a*), le *glycogène* perd d'abord son *opalescence* et ne réagit plus sur l'*iode*, puis la liqueur acquiert bientôt la propriété de réduire la liqueur de Fehling, mais elle garde longtemps encore celle d'être précipitée par l'*alcool* (737, 738).

Le *glycogène* se transforme ainsi en *dextrine* (*glycogène-dextrine*, *achrooglycogène*) qui doit posséder le même pouvoir rotatoire que le *glycogène* (736).

Alors (et simultanément) s'engendre du *maltose* (737, 739), et finalement, sous l'action des acides, du *dextrose* (739) (V. aussi Chtcherbakoff) (740 *a*).

Tous les *ferments diastatiques*, notamment la diastase du malt, et aussi les ferments du foie, du pancréas, de la salive, du sang, etc., transforment aussi le *glycogène*, ainsi que l'ont constaté, entre autres (736), Seegen (735 *a*), Böhm et Hofmann (736), Rasse (722), Musculus et Mering (737), et aussi Ebstein (739 *a*).

Il résulte de ce fait que, si les foies ou les muscles d'où l'on veut extraire le *glycogène* ne sont pas absolument frais, on ne trouve le plus souvent, au lieu de *glycogène pur*, qu'un *glycogène souillé de dextrine*, difficilement précipitable par l'*al-*

cool, et aussi du *maltose* et du *dextrose*. Külz a d'ailleurs montré que, vingt-quatre heures ou plus après la mort, le foie fournit les réactions du glycogène, et qu'au contact des acides étendus, même de l'*acide carbonique*, le *glycogène* se conserve très longtemps, au moins il reste en partie inaltéré, même dans le foie (739 a).

Cette influence de l'*acide carbonique* est certainement importante parce qu'elle fait voir que, dans un corps sain, le glycogène s'altère à peine. Au point de vue pathologique, la formation exagérée du sucre dans les urines, lors du *diabète sucré*, doit correspondre à une diminution de l'*acide carbonique* au sein des tissus, et alors l'influence des ferments diastatiques ne se trouve plus suffisamment réglée (739 a).

Limpricht avait extrait de la dextrine (V. ce mot) de la viande de cheval: ce fait s'explique peut-être si l'on admet que le glycogène, existant d'abord dans l'organisme, s'est converti en dextrine.

Le sucre trouvé dans le foie des cadavres raidis est, d'après Seegen et Kratschmer (740), et aussi Külz, du *dextrose*; d'après Musculus et Mering (737), on trouve aussi du *maltose*.

L'*acide azotique* oxyde le glycogène et forme, entre autres produits, de l'*acide oxalique*, sans doute aussi de l'*acide saccharique*, etc.

Le *brome* et l'*oxyde d'argent* engendrent, d'après Chittenden (742), de l'*acide glycogénique*, qui est peut-être identique avec l'*acide gluconique*.

COMBINAISONS DU GLYCOGÈNE

L'*acide azotique concentré* mélangé d'*acide sulfurique concentré* fournit, d'après Lustgarten (743), du *glycogène dinitrique* $C^6H^8O^3(AzO^3)^2$, masse blanche, spongieuse, explosive, qui est transformée par le *sulfure d'ammonium* en une *dextrine*, pour laquelle $[\alpha]_D = 194^\circ$. Si l'on dissout le dinitrate dans l'*acide azotique* (sans *acide sulfurique*), puis qu'on ajoute de l'eau, il se dépose une poudre blanche qui est du *glycogène mononitrique*.

L'*anhydride acétique* engendre d'après Schützenberger (744)

du *glycogène triacétique* $C^6H^7O^2(C^2H^3O^2)^3$, masse amorphe qui, par saponification, donne « du glycogène ou quelque chose d'analogue » (diglucose ?).

Glycogène barytique. — Si une solution de glycogène est additionnée d'eau de baryte, il se fait des précipités, qui, d'après Nasse (745), peuvent, suivant les proportions employées, renfermer 28 à 42 0/0 de baryte $Ba(OH)^2$, et qui, si l'on est parti d'un excès de glycogène, renferment 20 0/0 de baryte hydratée, ce qui conduit à la formule $(C^6H^{10}O^5)^5Ba(OH)^2$.

Glycogène plombique. — Le sous-acétate de plomb précipite les solutions de glycogène; la teneur en plomb des précipités a été trouvée différente par divers chimistes (746, 725). Bizio (747) donne $C^{12}H^{18}O^{10}Pb$. On observe des phénomènes semblables avec le *tannin* (745).

RÉACTIONS QUALITATIVES

Voyez plus haut.

DOSAGE QUANTITATIF

V. particulièrement Kùlz (747).

On précipite par 2 volumes d'alcool absolu l'extrait aqueux chargé de glycogène, préalablement purifié par additions alternatives d'acide chlorhydrique et d'*iodomercurate de potassium*, ou bien encore par l'acétate de zinc (749) ou le chlorure de zinc (748), la dissolution du glycogène peut aussi avoir été faite par addition de *potasse*. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'alcool, puis à l'éther, séché à 100°, pesé; ou bien encore on mesure la rotation du plan de polarisation, et l'on calcule en prenant $[\alpha]_D = 211^\circ$. (V. aussi Salomon) (750).

IX b. — Amyloïde

Sous ce nom, on a désigné, parmi beaucoup d'autres corps, (V. plus loin) une substance qui, actuellement, ne doit pas être

rangée au nombre des hydrates de carbone; on la rencontre soit à l'état diffus (750 a), soit en granules sous des influences pathologiques, dans divers organes de l'homme (750 a), comme la rate, les reins, les poumons, le foie, le cerveau; par l'iode, seul ou additionné d'acide sulfurique, elle se colore en rouge, en violet ou en bleu (751).

Nägeli et Cramer (752) ont envisagé les granules trouvés dans le cerveau (*corpora amylacea*) comme un hydrate de carbone, intermédiaire entre l'amidon et la cellulose. Mais, suivant W. Kühne (753), l'*amyloïde* de la rate renfermerait beaucoup d'*azote*. C. Schmidt (753) a observé le même fait et n'a pu, de plus, transformer l'*amyloïde* en glucose. Friedreich (751 a) a trouvé que l'acide azotique ne fournit pas la coloration jaune des substances albuminoïdes au contact des corpuscules trouvés dans des poumons malades. L'analogie de l'*amyloïde* avec l'amidon est donc purement superficielle, et ce corps appartient aux albuminoïdes (V. aussi *Dict.* de Ladenburg, t. III, p. 558).

Il se décompose difficilement (V. aussi *amyloïde* à l'article *Mucilage végétal*).

X. — Achrooglycogène

L'*achrooglycogène*, retiré par Landwehr (754) de l'escargot ou hélice vigneronne, est très voisin, en tout cas, de la *gomme animale*; cependant il fermente en fournissant du sucre.

XI. — Gomme animale $C^{12}H^{20}O^{10}$

Sous ce nom, Landwehr (755) décrit un corps amorphe qui se rencontre dans les glandes salivaires, les cryptes muqueux, l'urine (756), le lait (avec du sucre de lait, v. ce mot); pour l'extraire on épuise la substance par l'eau bouillante, on élimine les albuminoïdes par l'addition d'un peu d'acide acétique et de *chlorure ferrique*, puis on précipite la gomme animale à l'état de sels métalliques, en employant, soit le *chlorure ferrique* et le *carbonate de sodium*, soit le *sulfate de cuivre* et la lessive de soude. Les précipités sont purifiés par épuisement avec de l'eau bouillante, puis dissous dans l'*acide chlorhydrique concentré*, enfin la solution est versée dans l'alcool qui précipite la *gomme animale*.

Séché sur l'acide sulfurique, ce corps a pour formule $C^{12}H^{20}O^{10} + 2H^2O$; séché à 120° , il a perdu son eau d'hydratation.

Un hydrate de carbone $C^{12}H^{20}O^{10}$ extrait par Pouchet (757) des poumons d'un phthisique, ne se colorant pas au contact de l'iode, doit être identique avec la *gomme animale*; cependant d'après Landwehr (755), il retient encore des albuminoïdes. On peut en dire autant de l'*acide cryptophanique* de Thudichum et de la *néphrozymase* de Béchamp (756).

La gomme animale est très soluble dans l'eau; sa solution mousse fortement, et ne réduit pas la liqueur de Fehling, elle n'est que faiblement dextrogyre.

Sous l'influence des *acides étendus*, mais non des ferments, elle se transforme en un *glucose*.

L. Liebermann (756) a décrit un corps très analogue à la gomme animale, qu'il a extrait des excréments d'un puceron (756 a).

XII. — Lichénine

Syn : *amidon de lichen*, *amidon de mousse*. — Suivant Hönig et Schubert (4131), ces derniers noms ne doivent pas s'appliquer à la lichénine elle-même, mais aux principes qui l'accompagnent.

Le lichen employé en médecine, vulgairement « mousse d'Islande », lequel, bouilli avec l'eau, donne une liqueur se prenant en gelée après refroidissement, fournit, lorsqu'on l'épuise par l'*acide chlorhydrique concentré*, puis qu'on précipite aussitôt l'extrait par l'alcool, la *lichénine* $C^6H^{10}O^5$, incolore ou légèrement jaune, sous forme de masse friable, se gonflant dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante; cette dernière dissolution se prend en gelée par refroidissement (758).

Ou bien, après avoir fait digérer la *mousse d'Islande* avec des liquides alcalins, du lait de chaux ou du chlorure de chaux, pour enlever un *principe amer*, on fait bouillir à plusieurs reprises la mousse d'Islande avec de l'eau; par refroidissement, il se dépose des extraits, une *lichénine* impure, qu'on purifie par une série de redissolutions dans l'eau bouillante suivies de précipitations par l'alcool. Les liqueurs renfermeraient de l'*isolichénine* dissoute. Suivant Hönig et Schubert (4131), la lichénine

est accompagnée d'*amidon* qu'il convient d'appeler *amidon de lichénine*, ou *amidon de lichen*.

Elle est soluble dans l'*acide chlorhydrique concentré*, en fournissant une gelée transparente qu'on reprécipite par l'alcool; l'action prolongée de l'acide chlorhydrique hydrolyse la lichénine (1131).

L'*iode bleuit* le produit brut, surtout la gelée précipitée par l'alcool et lavée à l'eau; mais cette coloration est toujours bien plus faible qu'avec l'*amidon* et doit être attribuée à l'*amidon de lichénine* (1131).

Chauffée avec les *acides étendus*, la lichénine fournit un sirop d'où l'on peut extraire du *dextrose* cristallisé (760, 1131); l'*acide azotique* doit donner de l'*acide saccharique*.

Le *sous-acétate de plomb* donne un précipité qui répond à peu près à la formule $C^{12}H^{20}O^{10}, 2PbO$.

L'*acide acétique cristallisable* donne une lichénine triacétique $C^6H^7O^2(C^2H^3O^2)^3$ (761 a).

La potasse et la soude fournissent aussi des sels.

XIII. — α - et β -Amylase $nC^6H^{10}O^5$

Se rencontrent, d'après O'Sullivan, dans l'orge (20/0 d' α -amylase, 0,3 0/0 de β -amylase), le froment, le seigle (761). On épuise la farine d'orge par l'alcool, puis par l'eau; la solution est concentrée, et précipitée par l'alcool. Si l'on reprend le précipité par l'eau froide, celle-ci dissout la β -amylase, et laisse l' α -amylase sous forme de masse brunâtre qu'on purifie de toute matière minérale, en épuisant par l'acide chlorhydrique étendu, dissolvant ensuite dans l'eau bouillante et reprécipitant par l'alcool. Toutes deux sont lévogyres :

α -Amylase..... $[\alpha]_D = - 24^\circ$ (22 à 25°)

β -Amylase..... $[\alpha]_D = - 73^\circ$ (72 à 74°)

La seconde sous l'influence d'un lait de chaux se transforme en une modification ressemblant beaucoup extérieurement à l' α -amylase, mais s'en distinguant par son pouvoir rotatoire plus considérable, $[\alpha]_D = - 146^\circ$ (144° à 148°).

Les deux amyloses chauffées avec un acide se transforment

en « sucre de raisin » ; ce glucose cristallisé dérivé de l' α -amy-
lane donne $[\alpha]_D = + 57$ à 58° ($[\alpha]_D = + 51^\circ,5$ environ). Ce pou-
voir rotatoire est celui du *dextrose*.

B. — Inuline et corps voisins, appartenant à la série du LÉVULOSE, autant qu'on peut l'affirmer dans l'état actuel de nos connaissances.

Parallèlement à la série de l'*amidon* et des produits *dextrogyres* qui en dérivent par hydrolyse, et dont le dernier terme est le *dextrose*, il existe une série semblable, celle de l'*inuline* qui se convertit en d'autres produits *lévogyres* et finalement en *lévulose*. Mais cette série est, dans l'état actuel de la science, moins étendue, car le *premier terme, celui qui correspondrait à l'amidon, manque* (772), ainsi que quelques termes intermédiaires. Cette série est, du reste, moins étudiée que celle de l'*amidon*.

I. — Inuline $C^6H^{10}O^5$

Syn. : *dahline, hélénine* (ne pas confondre avec le camphre d'aunée $C^{21}H^{28}O^3$, qui a été appelé aussi hélénine ou hellénine), *alantine, ményanthine, synanthérine, sinistrine* (V. aussi *Sinistrine*).

C'est une substance correspondant à l'*amyloextrine*, très soluble dans l'eau chaude, et qui peut assez aisément être obtenue en *sphéro-cristaux*.

Se rencontre fréquemment dans les composées vivaces (762) ou synanthérées, en général, dans les racines et tubercules, et toujours sous forme de solution, ou de masse gélatineuse ; ainsi dans les tubercules des dahlias (*Dahlia pinnata*), dans les racines d'aunée et de chicorée, en plus faible quantité et pas toujours dans les tubercules de topinambours (*Helianthus tuberosus*), aussi dans les tiges de *Solanum dulcamara*, les champignons, la manne *Lerp* de l'*Eucalyptus dermosa* (762, 763, 764, 764 a), etc. L'*inuline* joue dans les plantes précitées le même rôle que l'*amidon* dans les autres ; c'est sous cette forme que s'accumule, à l'automne, l'hydrate de carbone qui servira comme *matières de réserve*, pour la période suivante de végétation.

L'*inuline* se trouvant dans les plantes à l'état de dissolution, il

suffit d'opérer sur des organes frais et gonflés de sève, par exemple sur des *tubercules de dahlias* qui sont pilés, pressés et épuisés par l'eau bouillante. Si l'on part de parties sèches de plantes, comme les *racines d'aunée*, de *chicorée* ou de *pissenlit*, on doit faire bouillir avec de l'eau, puis exprimer la masse, afin d'avoir des solutions qui, après qu'on en aura au besoin éliminé les autres principes, déposent l'inuline sous forme microcristalline. On l'obtient de même en partant de la manne de *Lerp* après qu'on a préalablement débarrassé celle-ci des autres substances par un épuisement à l'alcool (764 a).

Pour préparer l'inuline, le mieux est de prendre des *tubercules de dahlia* à l'automne; on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau et un peu de craie les tubercules réduits en pulpe, l'extrait est concentré et soumis à la congélation; l'inuline se dépose alors plus rapidement qu'à la suite d'un simple repos. L'inuline impure ainsi obtenue est bouillie plusieurs fois avec de l'eau, la liqueur est filtrée, puis refroidie à 0°; l'inuline se dépose alors blanche et parfaitement pure (765). Celle-ci, étant lavée à l'alcool et à l'éther, s'obtient, non sous forme de fragments durs, mais sous celle de poudre ou de masses poreuses et friables. On peut, au début de la préparation, précipiter les mucilages et autres impuretés à l'aide du sous-acétate de plomb, mais il faut alors avoir soin, pour éviter l'interversion de l'inuline par l'acide acétique mis en liberté, de neutraliser la liqueur par addition de carbonate de calcium ou de magnésium.

Ainsi préparée, l'*inuline* constitue de très petits *sphéro-cristaux*, agissant sur la lumière polarisée; ces derniers s'obtiennent plus gros, lorsque le dépôt d'inuline se fait très lentement, si l'on verse une couche d'alcool à la surface d'une solution aqueuse d'inuline, et qu'on abandonne quelque temps la préparation sans la remuer; et surtout lorsqu'on laisse digérer dans l'alcool fort des organes de plantes renfermant de l'inuline (*fig.* 20, p. 200). Si on laisse dessécher à l'air de l'inuline, sans faire usage d'alcool et surtout d'éther, l'inuline forme des fragments durs et cornés.

La composition est celle d'un hydrate de carbone $nC^6H^{10}O^5 + H^2O$, et Kiliani a trouvé, pour l'inuline séchée à 100°, $6C^6H^{10}O^5 + H^2O$, soit $C^{36}H^{62}O^{31}$. L'inuline, même la plus pure, retient volontiers des traces de substances minérales ou azotées.

D'après Dubrunfaut et Dragendorff, la densité de l'inuline est

1,46 à 1,47 ; d'après Kiliani, 1,3491 (rapportée à l'eau à 4°) (763, 765).

L'inuline est *lévogyre* ; la substance étant séchée à 100°, on a $[\alpha]_D = -36 - 37^\circ$ (766, 767), pour des substances extraites du *dahlia*, de l'*aunée*, de la *chicorée* (on avait trouvé anciennement

des rotations un peu différentes pour des inulines de diverses provenances).

L'inuline est très soluble dans l'eau chaude, elle se dépose lentement de ses solutions par refroidissement, sans doute par suite de sursaturation. La *congélation* et l'addition d'alcool accélèrent le dépôt.

Les solutions sont un peu *opales* (presque comme les solutions de glycogène). L'*iode* ne fournit pas de coloration. Il n'y a pas de réduction de la *liqueur de Fehling*, si l'ébullition a été peu prolongée. Mais, par suite d'*hydrolyse*,

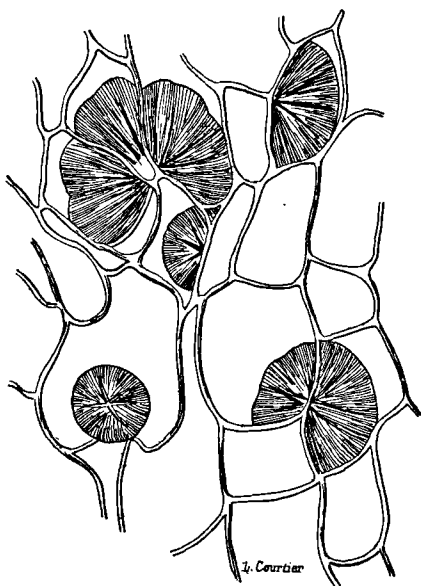


FIG. 20. — Sphérocristaux d'inuline. Coupe microscopique d'un tubercule de dahlia plongé dans l'alcool.

cette réduction a lieu, s'il y a eu ébullition prolongée avec l'eau ou chauffage au contact des *acides* (V. plus bas). Les *solutions ammoniacales d'azotate d'argent* sont réduites, ainsi que le *chlorure d'or* (766).

Chauffée doucement, l'inuline fournit une substance gommeuse, sucrée et *lévogyre*, la *pyrinuline*. Cette substance a été bien étudiée par Hönig et Schubert (1134). Ils chauffaient de l'inuline soit seule, soit en présence de glycérine à des températures croissantes et obtenaient des produits *lévogyres* dont la rotation diminuait graduellement (en valeur absolue), puis finissait par passer à droite, en même temps que le pouvoir

rotatoire augmente progressivement. Ces matières doivent être rangées à côté des dextrines.

L'inuline subit l'hydrolyse beaucoup plus aisément que l'amidon, par exemple.

Il suffit de chauffer assez longtemps avec de l'eau ; au bout de trente à quarante heures (davantage d'après Dragendorff) de chauffage à 100°, l'inuline est complètement transformée en *lévulose*. La transformation est beaucoup plus rapide au contact des acides très étendus, on n'a trouvé jusqu'à présent *que du lévulose* parmi les glucoses qui prennent naissance (768).

Ainsi que dans le cas de l'amidon, l'action prolongée de l'eau et des acides engendre des *produits intermédiaires*. Aussi, au bout de dix heures de chauffe avec de l'eau, Dragendorff (769) a vu se produire de la *métinuline*, substance précipitable par l'alcool, très voisine de l'inuline. Au bout de quarante à cinquante heures de chauffe, il s'engendre de la *lévuline*, qui n'est plus précipitable par une addition modérée d'alcool (trois volumes d'alcool à 87°), mais bien par l'alcool absolu, optiquement inactive, amorphe. Ces deux substances se transforment aisément en *lévulose* par une action ultérieure.

Il est vraisemblable que cette *lévuline* est identique avec la *lévuline* (V. ce mot) extraite des *tubercules de topinambours*, par Ville et Joulie (770), Popp (771), Dieck et Tollens (772) ; quant à la *métinuline*, très voisine de l'inuline et ne se distinguant de celle-ci que par une solubilité un peu plus grande, elle est sans doute peu éloignée de l'*inuloïde* de Popp (773) tirée des tubercules de dahlia.

L'*acide sulfurique* concentré froid engendre un acide sulfoconjugué (1134).

Les acides minéraux produisent aisément des *acides* formique, humique et *lévulique* (774).

L'*acide azotique* oxyde en formant des *acides oxalique*, formique, racémique, *glycolique*, glyoxylique ? et aussi les produits de décomposition du *lévulose*. Il ne s'engendre alors *ni acide mucique*, ni acides malique, acétique, etc. (775).

Le *brome* et l'*oxyde d'argent* engendrent de l'*acide glycolique* (775).

Les *bases alcalines* dissolvent aisément l'inuline en formant des sels (V. plus bas). Chauffée avec de l'*eau de baryte* à 150°,

l'inuline engendre de l'*acide lactique de fermentation* (775).

Les *ferments* comme la diastase, la salive, la levure, l'invertine (773), n'agissent que peu ou point (776).

L'*amalgame de sodium* ne réagit pas sur l'inuline.

COMBINAISONS DE L'INULINE

Une solution d'inuline dans la *soude* fournit par addition d'alcool de l'*inuline sodique* $C^{12}H^{19}O^{10}Na$ ou $C^{11}H^{20}O^{10}.NaOH$ (777); ce composé est lévogyre: $[\alpha]_D = -33^\circ$ (766).

L'*inuline potassique* renferme un peu plus de potassium (777).

La solution d'inuline précipite par l'*eau de baryte*, par l'*acétate de plomb* et l'*ammoniaque*, par la *teinture de noix de galles*, etc. L'inuline empêche la *précipitation du sulfate de cuivre* par un excès d'*alcali*.

L'*anhydride acétique* engendre des *inulines tri-, tétra-, penta-, hexa- et heptacétiques* $C^{12}H^{20-n}O^{10}$ ($C^2H^3O^2$) $_n$, d'après Schützenberger et Naudin (778), lesquelles possèderaient, d'après Ferrouillat et Savigny (767), une composition un peu différente suivant l'origine de l'inuline, ce que contestent Lescœur et Morelle (766).

II. — Inuloïde $C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (773)

Se rencontre dans les tubercules de topinambours ou de dahlias non mûrs, ressemble à l'inuline par presque toutes ses propriétés, est seulement plus soluble que celle-ci dans l'eau (100 parties d'eau à 19-20°, dissolvent, d'après Popp, 0,985 partie d'inuline et 1,895 partie d'inuloïde). Popp croit qu'elle se rencontre sous forme de combinaison avec la *lévuline* (*synanthrose*, V. ce mot).

Elle fournit avec le *sulfate basique de cuivre* une combinaison ayant pour formule environ $C^6H^{10}O^5.CuO$; avec l'*eau de baryte* et l'*alcool*, $C^6H^{10}O^5.BaO$.

L'inuloïde est peut-être identique avec la *métinuline* de Dragendorff.

III. -- Lévuine $C^6H^{10}O^5$

Syn. : *synanthrose*.

Se rencontre dans le jus des tubercules de topinambours (*Helianthus tuberosus*), au printemps, ou en été, associée à l'inuline, à l'automne, à raison de 8 à 12 0/0, accompagnant un mélange dextrogyre de glucoses.

Étudiée particulièrement par Ville et Joulie (770), Dragendorff (779), Dubrunfaut (768), Popp (771), Dieck et Tollens (772) et par Weyher von Reidemeister (799 a). Popp avait choisi le nom de *synanthrose*, mais ce nom est impropre, car la *lévuine* n'est pas un sucre.

D'après Etti (780) la *lévuine* se trouve aussi dans l'écorce de chêne, et d'après Müntz (781, 779 a) dans les grains de seigle, particulièrement dans les grains non mûrs, dont elle formait, le 23 mai, 45 0/0 du poids (à l'état sec).

On l'extrait du jus des topinambours ; après défécation par le *sous-acétate* de plomb, on précipite le plomb par l'acide sulfhydrique, on sature par la magnésie, on évapore, on extrait par l'alcool à 60° C., et l'on précipite cette solution par l'alcool et l'éther (772). On peut aussi la tirer des topinambours à l'état sec (779 a).

On obtient ainsi une *lévuine* poreuse, presque blanche, qui, séchée à 100°, est $nC^6H^{10}O^5$, tandis que, séchée dans le vide sur l'acide sulfurique, elle est $C^{12}H^{20}O^{11}$ (771).

Elle est optiquement *inactive*, ou tout au moins presque inactive, et indifférente vis-à-vis de la liqueur de Fehling. Par les acides, elle se transforme en un *glucose lévogyre* : $[\alpha]_D = -46^{\circ},8$ (-52° , si l'on rapporte à la quantité de lévuline d'où l'on est parti) ; c'est un mélange de *lévulose* avec un glucose dextrogyre, probablement *dextrose*.

Elle fermente aisément au contact de la levure (772) (emploi des tubercules de topinambours dans les distilleries).

Avec la *potasse*, la *baryte* ou le *sous-acétate de plomb*, et l'alcool, on obtient des combinaisons :

Lévuine barytique $C^{12}H^{18}BaO^{11}$ (sans doute $C^{12}H^{20}BaO^{11}$?) et :
Lévuine plombique $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11}$ (771, 779 a).

L'*acide azotique* l'oxyde en formant des *acides* oxalique et *saccharique* (?) (770).

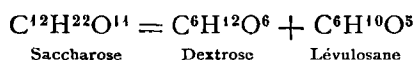
L'*acide azotique* mélangé d'*acide sulfurique* engendre un *dérivé nitré* explosif (771).

Par ébullition avec les *acides*, on obtient de l'*acide lévulique* (772).

IV. — Lévuosane $C^6H^{10}O^5$ (771 a)

Syn: *saccharide*.

Gomme amorphe, qui doit s'engendrer lorsqu'on chauffe du sucre à 160°, par suite du dédoublement de celui-ci en *dextrose* et *lévuosane*.



On laisse fermenter la solution aqueuse de ce mélange au contact de levure, le dextrose seul est altéré. On peut aussi obtenir de la lévuosane en chauffant du lévulose.

Faiblement dextrogyre : $[\alpha]_D = 15^\circ$ environ. Par l'action des acides étendus, ou par l'action prolongée de la levure, ou encore au contact de l'eau bouillante, elle régénère le lévulose.

V, aussi *sucre interverti* (143), plus haut, p. 92.

V. — Triticine $C^6H^{10}O^5$ (782) ou $C^{12}H^{22}O^{11}$ (779 a)

Gomme extraite par H. Müller (782) et von Reidemeister (783, 779 a) de la *racine de chiendent* (*Triticum repens*). On l'extrait par l'alcool faible, on purifie en précipitant à plusieurs reprises les impuretés par l'acétate de plomb, on concentre, on précipite par l'alcool, et on purifie de nouveau en dialysant la solution aqueuse (782). On obtient ainsi 1,5 à 2 0/0 de la racine.

Fortement *lévogyre* (782) : $[\alpha]_D = -44^\circ-50^\circ,1$ (779 a) (remarquez que $-50^\circ,1$ est la moyenne des nombres donnés pour l' α - et la β -amylane ; V. aussi p. 197).

Fournit de l'*acide oxalique* au contact de l'*acide azotique*.

Par l'*acide sulfurique concentré*, il s'engendre un *acide triticine-sulfurique*, qui donne des sels amorphes.

On a préparé les dérivés potassique, barytique et plombique de la triticine, et aussi un éther nitrique de la triticine.

Au contact de la diastase et des acides étendus, il s'engendre du *lévulose* (779 a).

La triticine ne fermente point au contact de la *levure*.

VI. — Irisine (784)

Trouvée par Wallach dans les racines d'*Iris pseudacorus*, ressemble beaucoup à l'inuline. (Le pouvoir rotatoire s'accorde avec celui de la *triticine* et ces deux espèces sont probablement identiques, Tollens.)

Le jus des rhizomes broyés, puis humectés d'eau, est précipité par le sous-acétate de plomb. La liqueur filtrée débarrassée du plomb par l'acide sulfurique est additionnée d'alcool; on recueille sur un filtre l'*irisine* précipitée et l'on sèche à 100-120°. Masse blanche pulvérulente, à peine cristalline, ou encore vitreuse et friable, ne se dissout pas instantanément dans l'eau froide, mais rapidement soluble dans l'eau chaude.

Elle est plus fortement *lévogyre* que l'inuline : $[\alpha]_D = -50$ à 51° . Elle réduit la *liqueur de Fehling* après avoir été doucement chauffée avec un acide. L'*iode* ne fournit pas de réaction. Avec l'*acide iodhydrique*, puis le *carbonate de sodium*, elle engendre de l'*iodoforme*. L'*acide chlorhydrique concentré* fournit de l'*acide lévulique*. Elle est au moins quatre fois plus soluble dans l'eau que l'inuline. Cette solution précipite par la *baryte*.

L'*irisine* se trouve peut-être aussi dans d'autres monocotylédones.

VII. — Sinistrine (785), Scilline (786) C⁶H¹⁰O⁶

(Sinistrine est aussi un ancien nom pour l'inuline, V. ce mot.) Gomme extraite de la *scille maritime* (*Urginea scilla*) par Schmieberg (785), par Riche et Remont (786) et par Weyher von Reidemeister (779 a). La *poudre d'oignons de scille* est mise à macérer avec de l'eau et la liqueur additionnée de *sous-acétate de plomb*. Après qu'on a éliminé l'excès de plomb de la liqueur filtrée, on précipite la *sinistrine* par un lait de chaux à l'état de sel de chaux ou par l'eau de baryte à l'état de sel de baryte.

Puis, mettant en liberté de ces sels la *sinistrine* par l'acide carbonique et un peu d'acide oxalique, on concentre la liqueur, on précipite par l'alcool, et l'on sèche. Riche et Remont extraient le même corps du jus exprimé de la scille, soigneusement neutralisé, sans faire usage de l'acétate basique de plomb.

Ce corps se redissout très aisément dans l'eau.

Fortement lévogyre : $[\alpha]_D = -34^{\circ},6$ (779 a); $-41^{\circ},4$ (785); $[\alpha]_J = -44$ à 43° (786). La *salive* et la *diastase* ne réagissent pas. L'*acide sulfurique étendu* transforme la *sinistrine* en un mélange de lévulose et d'un peu d'un glucose inactif (?).

Le sel barytique de la scilline est $4C^6H^{10}O^5 \cdot BaO$ (786).

La *triticine*, l'*irisine*, la *sinistrine* et la *scilline* sont très semblables, peut-être identiques.

C. — *Saccharo-colloïdes* fournissant, entre autres produits,
du GALACTOSE

Ce groupe renferme en partie les substances désignées sous les noms de *gomme* et de *mucilage végétal*, c'est-à-dire celles qui fournissent avec l'*acide azotique* la réaction donnée par Guérin (867), comme caractéristique des *gommes*, savoir la formation d'*acide mucique*. Il ne faut cependant pas y ranger toutes les sortes de *gommes* et de *mucilages*, parce qu'il existe des *mucilages* qui ne fournissent point d'*acide mucique* : tels sont ceux du salep ou des pépins de coing. L'*acide mucique* ne prend naissance que lorsque la gomme, ou le mucilage considéré, renferme le *groupement du galactose*, ce qui a lieu le plus souvent, mais pas toujours.

I. — Lévulane $C^6H^{10}O^5$

En partant d'un dépôt gélatineux, trouvé dans une *lessive de déchets* provenant d'une sucraterie (procédé Steffen), von Lippmann (788) a préparé un hydrate de carbone, ressemblant beaucoup par ses caractères extérieurs, à la *dextrane*, mais très fortement lévogyre : $[\alpha]_D = -221^{\circ}$.

Ce dépôt a été pétri à fond avec de l'eau et de l'alcool, puis bouilli avec un lait de chaux, et ainsi dissous. La liqueur a été

débarrassée de chaux par l'acide carbonique, concentrée par évaporation, et la *lévulane* en a été précipitée par l'addition répétée d'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique. Ainsi préparée, elle se redissout aisément dans l'eau froide. Après traitement par l'alcool absolu, elle devient insoluble dans l'eau froide (elle est alors anhydre d'après von Lippmann), mais se dissout dans l'eau bouillante, et cette solution se prend après refroidissement en gelée très consistante.

Avec l'acide azotique, elle engendre de l'acide mucique.

Avec les acides étendus, elle fournit du *lévulose*.

La *lévulane* fond à 23°, en se décomposant. En général, elle se comporte comme la *dextrane* et la γ -*galactane*.

II. — α -Galactane C⁶H¹⁰O⁵

Syn. : *galactine*.

Gomme extraite par Müntz (789) des *légumineuses*, particulièrement des *graines de luzerne* (elle forme 42 0/0 des téguments des graines), fortement *dextrogyre*: $[\alpha]_j = 84^{\circ}, 6$; se transforme par les acides en un mélange de glucoses, d'où l'on peut faire cristalliser le *galactose*.

Traitée par l'acide azotique, elle donne beaucoup d'acide mucique.

Levallois (789 a) a extrait des *graines de soja* une masse amorphe, sucrée, qu'il désigne sous le nom de « sucre »; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling; $[\alpha]_D = + 113^{\circ}$.

Chauffée avec les acides, elle devient réductrice, et son pouvoir rotatoire s'abaisse à + 33°. Elle *fermente* aisément au contact de la *levure*.

Traitée par l'acide azotique, elle donne de l'acide mucique.

Ces dernières propriétés rapprochent le *sucre de soja* de l' α -*galactane*, extraite des légumineuses et aussi surtout du *raffinose*, pour lequel $[\alpha]_D = 104^{\circ}, 3$ (V. p. 133).

III. — β -Galactane, Paragalactane et γ -Galactane, C⁶H¹⁰O⁵

a. — β -GALACTANE C⁶H¹⁰O⁵

Hydrate de carbone contenu dans les *graines de lupin*, obtenu à l'état impur par Beyer (790) et Eichhorn (791), préparé à l'état

de pureté et étudié par E. Schulze et Steiger) (792). V. aussi (1173).

On l'obtient en épuisant les graines de lupin par l'alcool à 90° C., purifiant la substance dissoute des matières étrangères qui l'accompagnent, au moyen de précipitations successives, par le *tannin*, le *sous-acétate de plomb*, l'*acide phosphotungstique*, et enfin précipitant la β -galactane par l'alcool absolu.

Fortement *dextrogyre* : $[\alpha]_D = + 148^{\circ},7$.

L'*iode* ne donne pas de coloration.

L'*acide azotique* donne de l'*acide mucique*.

La *diastase* ne réagit point. L'*acide sulfurique* étendu, ou l'*acide chlorhydrique*, donnent du *galactose*.

L'*anhydride acétique* engendre de la β -galactane triacétique $C^6H^7O^2(C^2H^3O^2)^3$, fusible à 101-102°, soluble dans un mélange d'alcool et d'acide acétique.

b. — PARAGALACTANE $C^6H^{10}O^3$

Accompagne la β -galactane dans l'endosperme de la *graine de lupin* (793); insoluble dans l'eau et dans l'alcool, devient soluble après traitement par les acides, en donnant du *galactose*, soluble à chaud dans la lessive de potasse à 10 0/0; l'alcool précipite de cette solution un dérivé potassique.

L'action de l'*anhydride acétique* engendre de la *paragalactane triacétique* $C^6H^7O^2(C^2H^3O^2)^3$, fusible à 225°, insoluble dans un mélange d'alcool et d'acide acétique.

c. — γ -GALACTANE $C^6H^{10}O^3$

Obtenu par von Lippmann (794) en évaporant l'eau de lavage du carbonate de calcium précipité dans les sucreries de betteraves après précipitation de la chaux dissoute, par l'action des acides carbonique et oxalique. Le sirop dépose graduellement un précipité épais et mucilagineux, qui ressemble extérieurement à la *dextrane* ou à la *lévulane* insoluble, mais qui est fortement *dextrogyre* et qui fournit de l'*acide mucique* par l'*acide azotique*. On pétrit la masse avec de l'eau et de l'alcool, on la dissout en la faisant bouillir avec un lait de chaux, on fait passer de l'acide carbonique, on évapore la solution clarifiée; enfin, on obtient par précipitation, au moyen de l'alcool, la γ -galactane purifiée.

Elle est très soluble dans l'eau chaude, mais dans l'eau froide, si elle a été séchée, elle se gonfle seulement; $[\alpha]_D = + 238^\circ$. Par l'acide azotique, elle fournit beaucoup d'acide mucique et par l'acide sulfurique étendu, du galactose.

La γ -galactane ressemble beaucoup à l' α -galactane de Müntz, et à la β -galactane des lupins : mais elle s'en distingue par son pouvoir rotatoire très élevé; elle se distingue de la dextrane par la formation de galactose et d'acide mucique et de la lévulane par son pouvoir rotatoire droit.

d. — δ -GALACTANE $C^6H^{10}O^5$

Syn. : gélose (ce nom doit être changé, la terminaison «-ose» étant réservée pour les sucres).

Payen (796), ayant épuisé de l'agar-agar? (*mousse de Chine*) par l'acide chlorhydrique étendu, l'eau et l'ammoniaque étendue, a isolé un hydrate de carbone qu'il a nommé gélose, et qui fait gelée avec l'eau à la dose de 1 partie pour 500 parties d'eau.

R. Bauer (797), ayant fait bouillir l'agar-agar avec de l'eau, puis précipité la solution par l'alcool, a obtenu un hydrate de carbone $C^6H^{10}O^5$, très semblable à la galactane, mais dont le pouvoir rotatoire n'a pas été déterminé.

Si l'on fait bouillir 125 grammes d'agar-agar avec 1,5 d'eau et 30 grammes d'acide sulfurique, il s'engendre, d'après Bauer, des glucoses, d'où l'on a pu isoler, à la suite de traitement par l'alcool, etc., du galactose (V. aussi Koch) (860).

Greenish (798) a tiré de la mousse de Ceylan (*Fucus amylaceus*) sept hydrates de carbone différents, parmi lesquels la gélose de formule $C^{21}H^{38}O^{19}$ ($= 4C^6H^{10}O^5 - H^2O$) et, par action des acides sur ceux-ci, du galactose, de plus un produit intermédiaire entre le mucilage et le galactose; $[\alpha]_D = + 31^\circ,9$; il a encore obtenu, au moyen de l'acide chlorhydrique, de la pararabine de Reichardt (V. ce mot), qui lui a donné du dextrose par ébullition avec les acides. Greenish obtint enfin de la métarabine, de la gomme de bois, de la cellulose (V. ces mots).

Une décoction d'agar-agar à 1,5-2 0/0, lorsqu'elle est prise en gelée et qu'elle a été additionnée de substances nutritives nécessaires, sert de sol nutritif solide pour la culture des champignons suivant la méthode de Koch (799).

IV. — Gomme de levure

Une gomme fournissant de l'*acide mucique* peut, d'après Schützenberger, s'extraire de la *levure* (800).

V. — Mucilage de Carragheen

Le *varech cartilagineux* ou *mousse de Carragheen* (*Fucus crispus*), algue marine bien connue, se dissout en grande partie lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, et l'on peut, de ce *mucilage*, précipiter à l'état de pureté le *mucilage de Carragheen* par l'acide chlorhydrique et l'alcool (801, 802).

Bouillie avec les acides étendus, la mousse de Carragheen fournit, en outre, de gomme, etc., un mélange de glucoses, d'où l'on peut faire cristalliser le *galactose* (Hädicke, Bauer et Tollens [360]).

Par l'action de l'acide azotique, la mousse engendre environ 22 0/0 d'*acide mucique* (803).

D'après Steinberg (804), la mousse de Carragheen renferme souvent de petites quantités d'*amidon*.

D. — *Saccharo-colloïdes* appelés GOMMES, MUCILAGES VÉGÉTAUX, etc., d'où l'on peut tirer par voie d'hydrolyse différents glucoses, (entre autres souvent, du GALACTOSE), et aussi de l'ARABINOSE.

Dans un très grand nombre de plantes diverses, il y a formation et sécrétion de liquides épais, qui, lorsqu'ils sont sortis de la plante, se dessèchent alors, et forment la *gomme arabique* : la *gomme de cerisier* ou de *prunier*, la *gomme adragante*, et, dans le cas où ces sucs sont mélangés de *substances résineuses* qui troublent le liquide (suc laiteux), on a des *gommes-résines*. (Parmi ces dernières, nous citerons, par exemple, la *myrrhe*, le *galbanum*, la *gomme ammoniacque*, l'*assa fetida*, qui sont ou ont été officinales).

Ces « *gommes* » résultent, soit d'une dissolution progressive des cellules, y compris les parois, soit d'une métamorphose régressive, ou bien elles constituent un produit des réactions de

l'organisme végétal (V. la *Bibliographie botanique* [805]). Wiesner (1133) admet un « ferment gummique » possédant la faculté de transformer la cellulose en gomme, mais non celle de saccharifier l'amidon. La gomme arabique entrave même le pouvoir saccharifiant de la diastase.

Parmi ces gommes (les gommes résines ayant été débarrassées de la résine par un épuisement à l'alcool), les unes se dissolvent aisément dans l'eau, en formant des solutions épaisses bien connues, ce sont les gommes proprement dites (*gomme arabique*, ou *arabine*); d'autres, comme la *gomme adragante*, ne se dissolvent que partiellement, mais en se gonflant beaucoup, et, lorsqu'on essaie de filtrer une solution étendue, elles laissent sur le filtre beaucoup de substance gélatineuse. On les considère, en général, comme des mélanges d'*arabine* et de « *mucilage végétal* » ou « *bassorine* ».

Il est difficile de tracer une limite entre ces deux modifications; ainsi, la *gomme de cerisier*, par exemple, renferme peu de « *bassorine* » et beaucoup d'« *arabine* » et, d'autre part, dans les substances appelées, à proprement parler, « *mucilages végétaux* », il y a vraisemblablement, à côté du « *mucilage* » vrai, toujours aussi de la « *gomme* » ou de l'« *arabine* », c'est-à-dire une substance soluble dans l'eau jusqu'à un certain point, et pouvant passer à travers les filtres.

Les *gommes* possèdent les formules $C^6H^{10}O^5$ ou $C^{12}H^{22}O^{11}$, qu'il faut peut-être multiplier par un facteur très élevé. Elles sont insolubles dans l'alcool.

Elles ne réduisent pas la liqueur de Fehling, mais acquièrent cette propriété après qu'on les a chauffées avec des acides, parce qu'il s'engendre alors des *glucoses* par voie d'hydrolyse. Plusieurs d'entre ceux-ci ont été déterminés: leur nature varie suivant la substance employée; citons, notamment, le *galactose* et l'*arabinose*.

Comme, d'après les récentes analyses de Kiliani, l'*arabinose* est $C^5H^{10}O^5$ et n'appartient plus à la série des *glucoses* $C^6H^{12}O^6$, on est porté à admettre que les substances aux dépens desquelles il s'engendre ne sont pas constituées suivant la formule $nC^6H^{10}O^5$, et aussi que, au moins partiellement, elles n'appartiennent pas complètement au groupe des vrais hydrates de carbone. Cependant, comme elles engendrent, en outre de l'*arabi-*

nose, souvent aussi de vrais glucoses, comme le galactose, ou au moins des sirops où l'on peut soupçonner la présence de dextrose, de lévulose, etc., le mieux est de ranger provisoirement parmi les hydrates de carbone les espèces qui suivent, et même l'*acide métapectique* ou *arabique*, qui fournit par hydrolyse de l'arabinose comme produit principal. Ceci peut se faire d'autant mieux que les résultats des analyses données pour l'acide arabique cadrent aussi bien ou mieux avec la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ ou $C^6H^{10}O^5$, qu'avec les formules $C^{10}H^{18}O^9$ ou $C^5H^8O^4$.

I. — Gomme arabique, Arabine, Acide métapectique
(V. aussi *Matières pectiques*)

En Nubie, Arabie, Guinée, au Sénégal et autres parties de l'Afrique, le suc qui exsude des écorces, des acacias particulièrement, se dessèche en formant des masses petites ou grosses, pures ou mélangées de débris ligneux, qu'on nomme *gomme arabique*, lorsqu'elles sont petites, vitreuses et fendillées, et *gomme de Sénégal*, lorsqu'elles sont plus grosses et plus dures. D'autres sortes de gommes proviennent des Indes, de l'Australie, etc. La gomme renferme environ 3 0/0 de cendres, et se trouve combinée à de la chaux, de la potasse, etc., en raison de l'acidité de l'*acide arabique* ou *arabine* (V. sur la teneur en cendre des gommes [808]).

La *gomme arabique* se dissout dans l'eau en donnant un liquide mucilagineux bien connu, usité pour coller, ou comme médicament, etc. Chauffée à 150°, elle devient insoluble en partie, et la gomme acquiert alors les propriétés de la *gomme de cerisier* (807, 807 a).

Sur l'*arabine* des betteraves (V. plus bas).

On obtient l'*acide arabique* en précipitant par l'alcool une solution de gomme additionnée d'acide chlorhydrique; on obtient ainsi des flocons qui, lavés à l'alcool, deviennent en séchant durs et vitreux (806).

La composition de l'acide arabique séché à 100° est $C^{12}H^{22}O^{11}$; à 120°, $C^6H^{10}O^5$ (809).

L'*acide arabique* encore humide se redissout aisément dans l'eau, et cette solution, comme c'est le cas pour le glycogène, ne précipite aisément par l'alcool, que s'il y a dans le liquide un peu

d'un acide ou d'un sel. Après dessiccation, les fragments durs se gonflent seulement au contact de l'eau ; d'après Fremy, ils sont alors transformés en *acide métarabique* ou *cérasine* et d'après Barfœd (809), l'*acide arabique*, appelé par lui « *acide gummique* », s'est transformé en un *acide gummique* insoluble ou *métagummique*. Mais la substance devenue insoluble dans l'eau se redissout, si l'on ajoute un peu d'alcali.

L'acide arabique possède une réaction faiblement acide et chasse l'acide carbonique des carbonates.

L'*arabine*, ou tout au moins sa modification insoluble, la « *métarabine*, » se rencontre souvent dans les tissus des racines charnues, particulièrement certaines années, dans les *betteraves à sucre* ; elle avait été décrite antérieurement par Fremy (821) sous le nom d'*acide métapectique* ou *cellulosique* (*acide cellulique*), puis par Scheibler (810), sous le nom d'*acide arabique*, dont il a reconnu l'identité avec l'acide de Fremy. Suivant Scheibler, après avoir épuisé la pulpe de betteraves par l'eau et l'alcool, on l'extrait par un *lait de chaux*, puis de cette solution, l'on précipite l'*acide arabique* par addition d'acide acétique et d'alcool ; l'acide ainsi obtenu présente les mêmes propriétés que celui qu'on tire de la gomme arabique ; $[\alpha]_D = -88^{\circ},7$ (810) (c'est-à-dire $\frac{4}{3}$ fois la rotation du saccharose prise en sens contraire) ; cependant, dans certaines autres années, l'acide arabique extrait des betteraves offrait aussi parfois une rotation vers la *droite*. Antérieurement, Scheibler précipitait par l'acétate de plomb une solution de *métapectate de calcium*, préalablement bien débarrassée de chaux par le carbonate d'ammonium ; puis, il décomposait le précipité plombique par l'acide sulfhydrique ou l'acide sulfurique. Le sulfure de plomb restait parfois dissous (à l'état colloïdal) dans cette préparation, ainsi que Stüde (822) l'avait observé dans celle de l'éverniine (V. ce mot).

L'*acide arabique* passe souvent des betteraves dans le jus sucré, traverse toute la fabrication du sucre, et se rend dans les *mélasses* et les *sucrates calciques des mélasses* (V. plus haut) où l'ont rencontré von Lippmann (823), Bodenbender et Pauly (824).

L'*acide arabique* se montre tantôt dextrogyre, tantôt lévogyre (810) ; après ébullition avec des acides, il devient *dextrogyre* et *réducteur* ; la substance ainsi produite est tantôt de l'*arabinose*,

tantôt du *galactose*, ou vraisemblablement toujours un mélange de ces deux sucres en sorte qu'en tous cas l'acide arabe est de sa nature un mélange.

Lors de l'étude des glucoses extraits de l'acide arabe, on est le plus souvent parti de la gomme arabe. Scheibler (810) obtint d'abord (en même temps qu'un sirop) de l'*arabinose*; Kiliani (811), au contraire (en partant d'autres gommages arabiques) du *galactose*; Claesson (812) de nouveau de l'*arabinose*, et Scheibler (813), aussi bien que von Lippmann (814), et aussi Kiliani (815), confirmèrent l'existence et la formation de l'*arabinose* (V. ce mot).

O'Sullivan (816) obtint, en partant de la gomme arabe, un mélange de trois glucoses, dont deux sont vraisemblablement de l'*arabinose* et du *galactose*. Du reste, lorsqu'on traite la gomme arabe par l'acide sulfurique étendu, il s'engendre, d'après O'Sullivan, différents acides (*acides arabinosiques*), de formules compliquées comme $C^{23}H^{38}O^{22}$ et d'autres qui ne se distinguent de ceux-ci que par la différence $C^6H^{10}O^5$.

Chauffée avec de l'eau à 150-160°, la gomme arabe fournit une solution réductrice, non fermentescible (849).

Avec l'*acide azotique*, la gomme arabe fournit, suivant son origine, de 14 à 38 0/0 d'acide mucique (815); la gomme lévogyre a fourni plus d'acide mucique que la gomme dextrogyre (815), et il semble que les espèces qui fournissent peu d'acide mucique, soient celles qui, par hydrolyse, donnent surtout de l'*arabinose*, les autres du *galactose*.

Guérin a obtenu un acide dont le sel ammoniacal est peu soluble, vraisemblablement l'*acide saccharique* (817).

La gomme arabe chauffée avec de l'acide sulfurique moyennement concentré, engendre du *furfurol* (816 a) suivant Stone et Tollens (V. *Arabinose*).

Avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique, l'*arabinose* produit une coloration rouge cerise intense. (Ihl [1177]) (V. aussi *Arabinose*).

Parmi les autres *dédoulements* de l'*acide arabe* ou de la *gomme arabe*, nous citerons les suivants : l'*acide azotique fumant* et l'*acide sulfurique* engendrent des éthers nitriques explosifs (817 a); l'*iode* et le *bicarbonate de potassium* donnent un peu d'*iodoforme*; enfin, les autres réactifs, tels que le *chlore*,

la *potasse*, l'*ammoniaque*, réagissent comme sur les autres hydrates de carbone (818).

Distillée avec la *chaux*, la gomme fournit plus d'*acétone* que de *métacétone*, contrairement à ce que donne l'amidon (435).

L'*acide arabique* engendre de nombreux *sels* qui s'obtiennent en ajoutant des *bases* ou des *sels* à la solution de gomme, soit de suite, soit après addition d'alcool. Le *sous-acétate de plomb* précipite la gomme de ses solutions, le *borax* les épaisit, le *chlorure ferrique* fournit un dépôt gélatineux (807 a). Dans un sel de chaux ne renfermant pas un excès de base, Neubauer a trouvé, par exemple, 2,15 à 2,50 0/0 de chaux (CaO).

Avec l'*anhydride acétique*, il s'engendre, d'après Schützenberger et Naudin (819), des *tétra-* et *pentacétylarabines*, auxquelles les auteurs donnent les formules suivantes (l'arabine étant pour eux $C^{12}H^{20}O^{10}$): $C^{12}H^{16}O^6$ ($C^2H^3O^2$)⁴ et $C^{12}H^{15}O^5$ ($C^2H^3O^2$)⁵.

Les *ferments*, comme la *levure* et la *diastase*, sont sans action. Cependant le *suc gastrique*, renfermant de l'acide chlorhydrique, réagit en formant du glucose (820).

II. — Gomme de cerisier, Cérasine

La *gomme* (836) des *cerisiers*, *pruniers* et *amandiers* ne se dissout dans l'eau qu'incomplètement; si l'on passe le mucilage à travers une toile, il reste une gelée qui est connue sous le nom de *cérasine* (1174) ou *bassorine*, peut-être aussi *métarabine*. Au contact de l'eau de chaux, elle se dissout comme la *métarabine* de la pulpe de betteraves.

La partie réellement soluble dans l'eau de la gomme de cerisier est, au moins, très semblable à l'*arabine* et se comporte comme elle (V. plus haut).

La *gomme de cerisier*, chauffée avec des acides étendus, fournit des quantités notables d'*arabinose* (825, 826) (V. ce mot); et cependant la *cérasine* traitée par l'acide azotique engendre beaucoup d'acide mucique (?) (827).

Suivant Martin (828), il se fait, par une réaction peu prolongée, de la *cérasinose* (V. *Arabinose*).

La gomme de cerisier donne des rendements plus réguliers en arabinose que la gomme arabique; ce fait paraît provenir de ce

que les légumineuses semblent avoir tendance (V. *Galactane*) à engendrer le groupement du galactose, tendance qui se manifesterait à un moindre degré dans les cerisiers.

III. — Bassorine

On a souvent étudié des substances qui se gonflent dans l'eau, mais sans s'y dissoudre et qui, au contact de la chaux ou des alcalis, se convertissent en liquides gélatineux ou mucilages épais : c'est ainsi qu'on obtient la *cérasine* de la *gomme de cerisier*, la *métarabine* de la *pulpe de betteraves*, qu'on peut tirer encore de la *gomme arabique*, et aussi la *substance mère de la gomme de betterave* ou *dextrane* (V. plus haut *Saccharo-colloïdes fournissant du dextrose*).

Ces substances sont extrêmement répandues dans la nature ; elles sont voisines, d'une part, des *gommes* solubles dans l'eau en formant des solutions assez fluides, et, d'autre part, des *mucilages végétaux*, qui, même lors de faibles concentrations, donnent des mélanges aqueux très consistants. Ils se rencontrent dans quelques drogues appelées encore « *gommes* », le plus souvent en mélange avec des *gommes* entièrement solubles dans l'eau, comme le fait se présente pour la *gomme de cerisier*. La *bassorine* se trouve en grande partie dans les substances suivantes :

a. Gomme adragante. — Filaments ou feuillets contournés ; sécrétée par diverses espèces d'*Astragalus*, se gonfle fortement dans l'eau et fournit avec elle une gelée épaisse. Une partie (un peu plus de la moitié du poids, d'après la plupart des auteurs) se dissout à l'état de mucilage filtrable (*arabine*), l'autre reste insoluble à l'état de *bassorine*. On y trouve encore de petites quantités d'amidon (829).

Suivant Guérin-Varry (830) la *bassorine* fournit avec l'acide azotique, 22,5 0/0 d'*acide mucique*.

Bouillie avec les alcalis, elle se fluidifie (831).

Chauffée avec les *acides étendus*, la *gomme adragante* acquiert des propriétés *réductrices* et engendre, en même temps que beaucoup de sirop, de l'*arabinose* qui cristallise (832).

b. Gomme de Bassora (d'où le nom de *bassorine*), et quelques

autres produits semblables cités notamment dans le Manuel de Gmelin-Kraut.

c. Peut-être la *bassorine* se trouve-t-elle aussi contenue dans la partie des *gommes-résines* insoluble dans l'alcool.

IV. — Pararabine $C^6H^{10}O^5$

Dans les racines charnues, telles que les *betteraves* et les *carottes*, on trouve en même temps que la cellulose, divers principes insolubles dans l'eau et dans l'alcool étendu, dont l'un est, d'après Reichardt (795), l'*acide métapectique* ou *arabique* de Scheibler (V. ce mot), et dont l'autre, la *pararabine*, traitée par un lait de chaux, se transforme dans les premières substances.

Reichardt admet aussi l'existence de cette *pararabine* dans l'agar-agar (provenant de diverses sortes de varechs).

Pour obtenir la *pararabine*, on triture les racines indiquées, on les épuise par l'eau, l'alcool et les alcalis étendus, on fait digérer avec de l'acide chlorhydrique à 1 0/0, on fait bouillir, et l'on exprime la masse. L'alcool précipite de la solution des flocons de composition $C^{12}H^{22}O^{11}$. Cet hydrate de carbone, traité par les acides, ne subit pas d'hydrolyse, mais après qu'on l'a fait longtemps digérer avec un *lait de chaux* ou avec les *alcalis étendus*, il se transforme par l'action des acides en *acide arabique*. La *pararabine* fournit des sels avec l'*oxyde de plomb* ou la *baryte*.

V. — Mucilage végétal

On nomme ainsi des hydrates de carbone qui se rencontrent dans les parties les plus diverses des plantes et qui, en général, paraissent posséder la composition $C^6H^{10}O^5$ ou $nC^6H^{10}O^5$ (836 a, 837, 837 a); ils ont la propriété commune de se gonfler au contact de l'eau froide, en prenant un état très voisin de la dissolution proprement dite, car la liqueur ne se prend pas en masse gélatineuse compacte, mais elle forme un liquide visqueux, filant, mucilagineux, qui, si la solution n'est pas trop concentrée, reprend bientôt sa surface d'équilibre hydrostatique, à la suite

de mouvement ou d'agitation. Au contraire, la *bassorine*, en se gonflant au contact de l'eau, engendre une gelée plus ou moins consistante, et qui exige pour se dissoudre l'intervention des alcalis.

Il existe, du reste, de nombreux termes de *passage*, entre la *gomme*, le *mucilage végétal* et la *bassorine*.

Les *mucilages végétaux* ne réagissent ni sur le *papier de tournesol*, ni sur la liqueur de Fehling. Au contact de cette dernière, quelques mucilages, comme le mucilage brut de la graine de lin et le mucilage du salep, fournissent des précipités gélatineux (834), mais pas de réduction, en supposant que la substance a été bien débarrassée de glucoses, etc., par des précipitations à l'alcool.

Ils *empêchent* la *précipitation* des *oxydes métalliques par les alcalis*. Au contact du *nitrate de bismuth* et de la *soude*, le mucilage végétal fournit un précipité, ce que ne fait pas la gomme (834).

Avec l'*iode*, ils donnent souvent des *colorations bleues, violettes ou jaunes* (835, 855). Au contact du *mélange à l'aniline* de Hanstein, c'est-à-dire d'une solution de *violet de méthyle* et de *fuchsine*, beaucoup de mucilages se colorent en *rougeâtre* ou en *rouge* (835).

Chauffés avec les *acides*, les mucilages deviennent *réducteurs*, par suite de formation de *glucoses*; on sait, en général, peu de chose sur la nature de ceux-ci; de certains mucilages végétaux, on a pu tirer du *galactose* mêlé à un grand excès de sirop de glucoses.

On sait, de plus, que beaucoup de *mucilages végétaux* fournissent de l'*acide mucique* avec l'*acide azotique*, ce qui permet de conclure que, dans beaucoup de cas, ces mucilages renferment le groupement du *galactose*, car jusqu'à présent ce glucose est *le seul qui fournisse, par oxydation, de l'acide mucique*.

De quelques mucilages végétaux, on peut aussi séparer, par l'action des acides chauds, une assez grande quantité de *cellulose*, qui se trouve incorporée au mélange qui produit le mucilage. Du reste, entre le *mucilage* et la *cellulose*, il paraît exister de nombreux *termes intermédiaires*, ce qui doit être aussi, puisque souvent les couches mucifères sont entourées de parois

cellulosiques, ou bien encore, parce que les cellules primitivement existantes se sont transformées en mucilage par voie de « désorganisation mucilagineuse », ou gélification (836).

C'est ainsi qu'il arrive que les mucilages, après traitement par l'iode et l'acide sulfurique ou la solution iodée de chlorure de zinc, fournissent souvent la réaction de la cellulose, c'est-à-dire la coloration bleue (V. Cellulose).

Nous ne pouvons citer ici que quelques espèces de mucilages suffisamment étudiés, et nous remarquerons que quelques-uns d'entre eux, comme le mucilage de salep, doivent être rangés dans le groupe de l'amidon, parce que, jusqu'à présent, on n'a pu réussir à en tirer ni acide mucique, ni galactose, ni arabinose, en sorte que c'est vraisemblablement le groupe du dextrose qui y prédomine.

a. — MUCILAGE DE LA GRAINE DE LIN $C^6H^{10}O^5$ (837)

La couche externe des graines de lin mûres (*Linum usitatissimum*) est constituée par des cellules à cavité très petite, qui, placées dans l'eau, se gonflent d'une façon extraordinaire (838) (fig. 21). Dans les cellules jeunes, on trouve beaucoup d'amidon, qui paraît, au moment de la maturité, se convertir en mucilage.

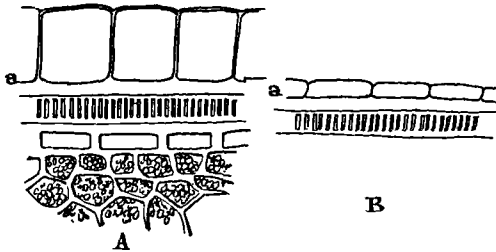


FIG. 21. — Couche externe de la graine de lin. Cellules à mucilage : A, gonflées par l'eau ; B, non gonflées.

Le mucilage qu'on produit en versant 3 parties d'eau sur 1 partie de graines de lin est séparé des graines en retenant celles-ci sur un linge et exprimant la masse ; il est précipité par l'alcool additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, puis lavé à l'alcool et à l'éther. Il est alors pur et possède à 100° la composition $C^6H^{10}O^5$. Traité par l'acide sulfurique à 1,25 0/0, il dépose un peu de cellulose (environ 4 0/0) et se dédouble en un mélange dextrogyre de glucose et de gomme, mais cette réaction n'a lieu qu'assez difficilement, et le glucose s'élève à 60 0/0 environ, sui-

vant les résultats des dosages au moyen de la liqueur de Fehling (en admettant 5 milligrammes de glucose pour 1 centimètre cube de réactif). Une partie du mucilage de graines de lin doit fournir, avec l'*acide azotique* de l'*acide mucique* (839). Par l'action du *suc gastrique*, Fudakowski (840) a obtenu un *glucose* en partie cristallisable qui, par l'action de l'*acide azotique*, n'a pas donné d'*acide mucique*.

b. — MUCILAGE DES GRAINES D'HERBE AUX PUCES

Traitées comme les graines de lin, les graines d'herbe aux puces (*Plantago psyllium*) donnent un mucilage épais (836 a), qui renferme un léger excès de carbone par rapport à la formule $C^6H^{10}O^3$, en sorte que sa composition peut s'exprimer par $C^{16}H^{58}O^{29}$. Suivant Kirchner et Tollens (841), ce corps bouilli avec de l'*acide sulfurique* à 1,25 0/0 donne, en même temps qu'un peu de *cellulose*, une quantité de glucose supérieure à son poids (calculée par analyse volumétrique, 1 centimètre cube de liqueur de Fehling représentant 5 milligrammes de glucose). Suivant Bauer (842), il se fait 84 0/0 de glucose, vraisemblablement de dextrose.

La formation d'*acide mucique* par l'*acide azotique* n'a pas lieu, ou à peine (843).

c. — MUCILAGE DE SALEP

Dans les tubercules des racines de salep (*Orchis morio*, etc.); on extrait par l'eau froide, on passe sur une toile et l'on précipite la liqueur par l'alcool additionné d'*acide chlorhydrique*. Ressemble aux autres mucilages (844). Si l'on épuise la masse par l'eau chaude, le mucilage renferme un peu d'*amidon*. Avec l'*acide azotique*, on n'obtient pas d'*acide mucique* (845), mais de l'*acide saccharique* (1103), en sorte que ce mucilage doit être rangé dans la série de l'*amidon*.

Chauffé avec de l'*acide sulfurique étendu*, ce corps engendre, en même temps qu'un léger dépôt de *cellulose*, de la *dextrine* et du *glucose*, il ne se fait pas ici de *furfurol* en quantité notable (1103). On n'a pu obtenir ici de glucose cristallisé (846); mais, en

traitant le mélange des glucoses par la phénylhydrazine, on a vu se déposer deux osazones, l'une la dextrosazone ou *glucosazone* fondant à 204°, l'autre presque incolore, fusible à 188°, possédant les propriétés du dérivé correspondant de l'*isomannitose* (V. *Mannite* et, deuxième partie, *Mannose*) (Gans et Tollens).

d. — MUCILAGE DE GUIMAUVE $C^6H^{10}O^5$

Dans la racine de guimauve (*Althæa officinalis*); ressemble aux précédents. Contrairement aux observations de Mulder (847), qui avait trouvé moins de carbone qu'il n'en faut pour un hydrate de carbone, C. Schmidt (836) a donné la formule indiquée plus haut.

Avec l'acide azotique, il s'engendre de l'*acide mucique*.

e. — MUCILAGE DE SAUGES, DE CONSOUDE, ETC.

On trouve de semblables *mucilages* dans les sauges, dans les racines de *consoude* et beaucoup d'autres végétaux; tous ces corps, qui ont été préparés et décrits (848) (V. aussi C. Schmidt [849]), seront des hydrates de carbone.

f. — MUCILAGE DE COINGS

Dans les cellules superficielles des pépins de coings (*Cydonia vulgaris*). Cette couche forme, à l'état sec, des lamelles blanches (850, 851).

Au contact de l'eau froide, les pépins de coings forment un liquide très visqueux, qu'on peut, par filtration, séparer en deux portions, l'une plus fluide, l'autre plus épaisse. Par addition d'alcool additionné d'*acide chlorhydrique*, puis d'éther, le mucilage se précipite sous forme de masse fibreuse et poreuse, qui, séchée à 100-130°, offre les compositions suivantes: suivant Schmidt (850) et autres, $C^6H^{10}O^5$; suivant Kirchner et Tollens (850), $C^{18}H^{24}O^{14}$ ($= 3C^6H^{10}O^5 - H^2O$); suivant Mulder (852):

$C^{24}H^{38}O^{49}$ ($= 4C^6H^{10}O^5 - H^2O$) (V. aussi Gans et Tollens); ces dernières formules contiennent un peu moins d'eau que n'en exige la formule $nC^6H^{10}O^5$, ce que Kirchner et Tollens expliquent, par une éthérisation naturelle des groupes de la cellulose.

Chauffé avec les *acides étendus*, le mucilage des coings se fluidifie, et dépose environ 1/3 de son poids, sous forme de flocons de *cellulose*; la liqueur filtrée, après sept heures d'ébullition, renferme environ parties égales de *glucose* dextrogyre et de *gomme*. On n'a pu faire cristalliser les *glucoses* (853), ils donnent un dérivé phénylhydrazinique, fondant à 162°, et avec l'acide sulfurique, beaucoup de *furfurol*, ce qui indique, les sirops étant dextrogyres, qu'ils sont formés d'*arabinose* (853).

Par l'*acide azotique*, il ne s'engendre pas d'*acide mucique*.

g. On a encore décrit une série de substances mucilagineuses, très semblables aux précédentes, qui se colorent au contact de l'iode, en *bleu* ou *violet*, et qui doivent être appelées, pour cela, en partie, « amyloïdes »; elles renferment, du reste, peut-être de l'amidon (V. *Amyloïde des substances animales*, p. 194). Si l'on fait bouillir avec de l'eau les graines qui fournissent ces substances, et qui appartiennent aux légumineuses (854) (*Tamarindus indica*, etc.), on obtient des liqueurs mucilagineuses, qui sont précipitées par les solutions alcooliques d'*iode*, et se colorent en *bleu*; les précipités bleus sont décolorés par l'eau (V. *Galactane*, p. 207).

L'*amyloïde* de la capucine (*Tropæolum majus*) ressemble beaucoup aux corps précédents (855).

De l'*Evernia prunastri*, Stüde (856) a extrait une substance mucilagineuse, se colorant en violet par l'*iode*, et qu'il dit être de la nature du *glycogène*.

Dans les décoctions mucilagineuses de diverses cryptogames, comme *Sticta pulmonacia* et *Parmelia parietina*, Steinberg (857) a vu s'engendrer, par l'*iode*, des colorations vert bleuâtre; ce phénomène est peut-être dû à la présence de petites quantités d'*amidon*, comme dans les *mousses d'Islande* et de *Carragheen* (p. 196 et 210).

h. — ÉVERNINE (856)

Substance mucilagineuse, qui se retire des lichens (*Evernia prunastri*), en faisant macérer la plante avec de l'eau légèrement alcaline, puis précipitant par l'alcool. Elle doit avoir la composition $C^6H^{11}O^7$ (on ne dit pas à quelle température elle a été desséchée). Dans l'eau froide, elle se gonfle, et se dissout dans l'eau chaude.

Au contact des *acides* elle fournit du *glucose*, mais *non* sous l'influence de la *salive*.

V. — Gomme de bois $C^6H^{10}O^5$

Si l'on fait macérer avec une lessive alcaline étendue des sciures d'un bois abattu pendant l'été, préalablement traitées par l'eau ammoniacale (les bois d'hiver renferment de l'amidon), il se dissout, suivant Poumarède et Figuié (858) et aussi Th. Thomsen (859), une gomme qu'on sépare en la précipitant par l'acide chlorhydrique et l'alcool. Elle n'est pas soluble dans l'eau froide, mais se dissout dans 50 parties d'eau bouillante; la solution est opaline, mais s'éclaircit si l'on ajoute un alcali; elle *ne se colore pas par l'iode*.

La *gomme de bois* est fortement lévogyre : $[\alpha]_D = -84^\circ$, en solution alcaline.

Suivant Koch (860), on obtient de la *gomme de bois*, en traitant des espèces de bois très différentes, préalablement épuisés par l'eau ammoniacale; cependant les bois de conifères n'en fournissent point. Pour la préparer, on emploie de préférence la lessive de soude à 10 0/0. Comme l'indique Koch, la substance ligneuse qui accompagne la cellulose dans les bois en question protège la *cellulose* et l'empêche de se dissoudre dans la soude. Le bois de chêne fournit 10,84 0/0 de gomme de bois, celui de peuplier 16 0/0, d'aune 10,64 0/0, de buis 7,78 0/0 (860, p. 653).

Le pouvoir rotatoire spécifique de la solution de gomme de bois, rendue limpide par le moins possible de soude, était : $[\alpha]_D = -92^\circ,7$ à $96^\circ,53$.

Avec le *chlorate de potassium* et l'*acide azotique* (mélange de Schulze, V. *Cellulose*), elle se dissout pour plus de 90 0/0 de son poids.

Chauffée avec de l'*acide sulfurique étendu*, la gomme de bois forme le *xylose* ou *sucre de bois* (V. ce mot), glucose qui, d'après Koch, est à coup sûr très différent du dextrose. La substance qui s'engendre lorsqu'on fait macérer la *cellulose* avec de la lessive de soude et qu'on précipite la solution par l'alcool n'est, suivant Koch, pas de la gomme de bois, mais appartient encore à la cellulose, en sorte que la *gomme de bois* obtenue par Hoffmeister en traitant la *cellulose* des tourteaux d'huile de palme par de la lessive de soude à 3 0/0 n'est pas identique avec le produit précédent, pas plus qu'un corps analogue préparé par Wieler (861 a). Comme caractère distinctif, on peut citer ce fait que la cellulose et ses dérivés fournissent du *dextrose*, tandis que la gomme de bois engendre du *sucre de bois*. Cependant ne pourrait-il y avoir des hydrates de carbone à poids moléculaire élevé, qui fourniraient à la fois les deux glucoses (V. *Cellulose*) (1) ?

E. — Cellulose C⁶H¹⁰O⁵

I. — Cellulose végétale

Syn. : *substance cellulaire, fibre ligneuse.*

Se trouve dans les tissus des végétaux supérieurs et même presque toujours dans les végétaux inférieurs. La *cellulose* forme la paroi des cellules, soit à l'état pur ou presque pur, ainsi que cela arrive pour les organes encore tout jeunes et tendres, ou bien mélangée de diverses matières organiques ou minérales, qui pour une partie pénètrent régulièrement sa substance, et pour l'autre se rencontrent en grande quantité dans les *couches d'épaississement* (*matière incrustante, lignine, etc.*).

Dans les organes âgés et durs, dans le *bois*, dans les *fruits ligneux* ou *cornés* (*noyaux de dattes, noix de corozo*), les couches d'épaississement sont fortement prépondérantes, et dans les *cellules pierreuses* on ne trouve presque plus de cavité (*fig. 22*).

(1) Voir aussi, deuxième partie, *Xylane* (*Trad.*).

La *cellulose* s'engendre vraisemblablement aux dépens des hydrates de carbone qui se rencontrent dans le protoplasme et qui se sont eux-mêmes formés d'abord par voie d'assimilation de l'anhydride carbonique de l'air.

Pour la *préparer*, on épuise des *parties tendres des plantes*, comme le *coton*, les *fibres de lin*, la *moelle de sureau*, par des dissolvants faibles, comme l'*eau*, l'*alcool*, les *acides étendus*, les *alcalis étendus*, et aussi, pour dissoudre la silice qui pourrait y être mélangée, l'*acide fluorhydrique étendu*, ou bien on utilise des substances du même genre, mais qui, par suite de leur emploi industriel, ont déjà subi ces mêmes traitements, spécialement les *chiffons de linge* ou le *papier à filtrer* qui est déjà de la *cellulose* presque pure. Il pourrait être avantageux de chauffer la substance avec du *sulfite acide de calcium* (865).

Si l'on veut retirer la cellulose des parties de végétaux *plus dures* et plus souillées d'impuretés, il faut employer des *dissolvants plus énergiques* afin de dissoudre ces mélanges. On peut traiter d'abord les substances par la *méthode des fibres brutes de Weende*, proposée par Henneberg (862), c'est-à-dire qu'on fait bouillir environ 3 grammes de substance sèche (ou plus à proportion, si elle est humide) avec 200 centimètres cubes d'*acide sulfurique* à 1,25 0/0 pendant une demi-heure, on enlève la liqueur à l'aide d'un siphon, on fait encore bouillir deux fois pendant une demi-heure avec 200 centimètres cubes d'eau chaque fois; puis, on traite de même, par 200 centimètres cubes de *lessive de potasse* à 1,25 0/0, on fait bouillir deux fois avec 200 centimètres cubes d'eau, on lave enfin encore à fond avec de l'*alcool* et de l'*éther*.

Le résidu obtenu ainsi (la *fibre brute [Rohfaser]*, qu'on appelle aussi, quoique ce ne soit pas tout à fait rigoureux, la *fibre ligneuse*

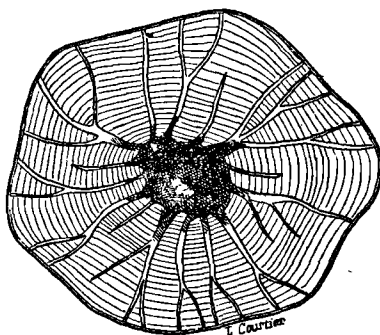


FIG. 22. — Cellule avec de nombreuses couches d'épaississement et une cavité presque entièrement oblitérée; cellule pierreuse.

ou *cellulose*) n'est pas encore pur et est souvent imprégné d'une grande quantité de ce qu'on appelle la *lignine*. Si l'on veut avoir une cellulose plus pure, Fr. Schulze (863) et aussi Henneberg (864) recommandent de faire macérer les végétaux avec 12 parties d'*acide azotique* de densité 1,1 et 0,8 partie de *chlorate de potassium*, puis de laver avec de l'ammoniaque, mais ceci n'est cependant pas toujours suffisant. D'après Henneberg, contrairement à diverses assertions, il ne reste pas de chlore dans les substances ainsi obtenues.

Poumarède et Figuier (858) ont retiré du *bois* de la *cellulose* blanche et pure: ils râpaient le bois, le faisaient macérer avec de la potasse, une solution de chlorure de chaux, de l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'alcool, de l'éther (V. aussi [922, 923]).

Le chauffage dans de grands autoclaves avec une *solution de bisulfite de calcium* a été employé dans ces derniers temps avec grand succès pour l'obtention de la *cellulose* propre à la *fabrication du papier*, ce qu'on appelle la *cellulose au sulfite* (procédé de A. Mitscherlich, de Keller et autres).

Peut-être y aurait-il lieu d'employer aussi, à un point de vue analytique, le *procédé au sulfite* pour l'extraction de la cellulose des végétaux (865).

On peut encore dissoudre la cellulose brute dans le *réactif de Schweizer* (V. plus bas), la reprécipiter par les acides, par l'alcool ou par l'eau, ou bien encore régénérer la *cellulose* du coton-poudre.

La *cellulose* possède dans les parties des végétaux une *structure organisée* (fig. 23 et 24) qui persiste à la suite des traitements précédents (seule, la substance qui a été dissoute dans le réactif de Schweizer est dépourvue de structure). Cette *cellulose*, observée en lumière polarisée, se montre biréfringente et fournit des couleurs d'interférence, quoiqu'on ne puisse certainement pas la considérer comme cristallisée.

La composition de la *cellulose* la plus pure s'exprime par $C_6H^{10}O_5$, ainsi la *cellulose* du lin renferme 44,35 0/0 de carbone et 5,97 0/0 d'hydrogène, celle qui a été précipitée de sa solution dans le réactif de Schweizer (863) renferme 44,21 0/0 de carbone et 6,26 0/0 d'hydrogène (866).

Quelle est la vraie grandeur de la molécule de cellulose ? On l'ignore absolument ; celle-ci doit être vraisemblablement plus

grande que celle de l'amidon, et l'on a proposé, pour ce dernier corps, la formule $C^{120}H^{200}O^{100}$ ou des formules plus condensées encore ; la formule de la *cellulose* devrait donc être au moins comme $C^{180}H^{300}O^{150}$, etc.

Suivant les recherches de Dragendorff et de ses collaborateurs

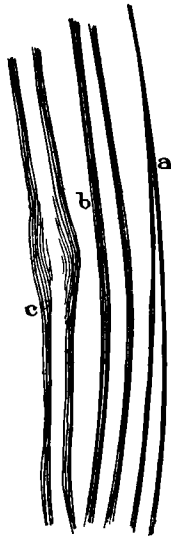


FIG. 23. — *Fibres de lin.* Les fibres sont à *parois épaisses et fortes*, aussi ne sont-elles ni *aplaties* ni *contournées*.

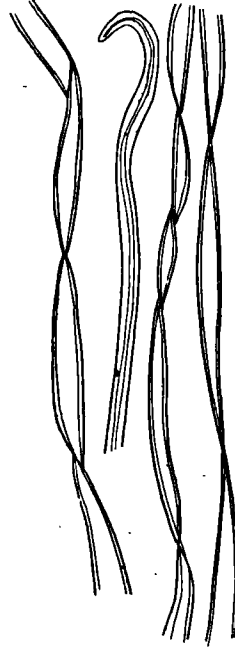


FIG. 24. — *Fibres de coton.* Les fibres sont à *parois minces*; aussi sont-elles en partie *aplaties* en forme de *ruban* et *contournées* en *hélice*.

(V. *Gomme de bois* et, plus loin, *Lignine*), les «celluloses» extraites par les méthodes ci-dessus indiquées, des diverses matières premières, possèdent des propriétés très différentes et, d'après des travaux tout récemment publiés de Hoffmeister et aussi de Wieler, il pourrait y avoir toute une série de corps offrant, en général, les propriétés de la *cellulose*, mais en différant par certains points particuliers, et pouvant être caractérisés par l'étude des glucoses qui en résultent par voie d'hydrolyse. Ceci con-

corde avec les vues que j'ai émises plus haut (p. 18, 162), savoir que, dans la *cellulose*, comme dans les hydrates de carbone plus complexes, de nombreux groupes glucosiques, des espèces les plus variées, pourraient se trouver réunis.

La *cellulose* est absolument insoluble dans les réactifs à action faible, elle ne se dissout que dans le réactif de Schweizer (867). (Le réactif de Schweizer, ou solution d'oxyde cuivrique ammoniacal, s'obtient en dissolvant dans l'ammoniaque à 20 0/0 de l'hydrate cuivrique, précipité par la soude d'une solution de sulfate cuivrique en présence de sel ammoniac, ou bien encore en laissant se dissoudre à la longue de la tournure de cuivre dans l'ammoniaque contenue dans un flacon ouvert). La solution de cellulose dans le réactif de Schweizer fait tourner, il est vrai, un peu le plan de la lumière polarisée, cependant ceci ne paraît pas provenir de la cellulose (868, 869). La *cellulose* se reprecipite de cette solution par addition d'acides, d'eau, de sels, etc.

Lorsque la *cellulose* n'est pas parfaitement pure, elle est dissoute incomplètement ou pas du tout par le réactif de Schweizer. L'oxyde de nickel ammoniacal, le dissolvant de la soie, ne dissout pas la cellulose (870).

Chauffée, la *cellulose* ne fond pas, elle brunit, puis se décompose, en fournissant de nombreux produits de distillation: alcool méthylique, acide acétique, alcool allylique, furfurol, phénols, créosote, hydrocarbures, etc. (goudron de bois, vinaigre de bois), et laisse du charbon. Voyez, sur la distillation du bois, le Manuel de Gmelin-Kraut, les publications de Reichenbach, Mabery et beaucoup d'autres, ainsi que les livres techniques sur ce sujet, comme la *Technologie* de Muspratt-Stohmann.

Le papier brunit lorsqu'on le chauffe longtemps à 100°; mais, si on le chauffe très peu de temps, même à 240°, il brunit à peine (870 a). Des organes végétaux chauffés pendant un ou deux ans avec de l'eau à 75-100°, se transforment en une masse semblable à du lignite; si le mélange est additionné de sulfate de fer, le produit ressemble à de la houille (871).

Chauffée en tube scellé avec de l'eau à 200°, la cellulose fournit de l'anhydride carbonique et, entre autres produits, de la *pyrocatechine* (872).

Les acides concentrés dissolvent la *cellulose* à froid; si l'on ajoute de l'eau aussitôt, il se fait un précipité gélatineux; si l'on

abandonne le mélange à lui-même pendant longtemps à froid, ou si l'on chauffe, l'addition d'eau ne produit plus aucun précipité. Le produit qui a précipité d'abord est, suivant Béchamp (873), de la *fibre ligneuse soluble* , désignée le plus souvent sous le nom d' *amyloïde* , parce que (lorsqu'elle est encore au contact des acides) elle *bleuit* par l' *iode* (V. sur les autres corps appelés *amyloïdes* , p. 194, 222. Le nom d' *amyloïde* a pris peu à peu toutes sortes de significations). Une autre substance très analogue, l' *hydrocellulose* $C^{12}H^{22}O^{11}$, s'engendre d'après A. Girard (874) lorsqu'on fait digérer le coton avec de l'acide sulfurique à 54° B, ou lorsqu'on traite celui-ci par le gaz acide chlorhydrique, aussitôt qu'il y a accès de l'humidité. C'est une substance cassante et friable, *se colorant en bleu* par l' *iode* et l'acide sulfurique à la façon de la cellulose (V. plus bas) et aisément transformable en *dextrine* et *dextrose* .

Dans ce produit ou dans des produits analogues (comme dans le papier parchemin), Blondeau a admis l'existence d'une modification particulière de la cellulose qu'il a appelée *fulminose* (875).

D'après Blondeau de Carolles (875 a), la solution de *fibres ligneuses* dans l' *acide sulfurique* renferme un *acide lignosulfurique* , fournissant, avec l' *oxyde de plomb* , la *baryte* et la *chaux* , des sels aisément décomposables. D'après Braconnot (876) et aussi Hönig et Schubert (877), l' *acide sulfurique* engendre avec la cellulose différents *acides cellulose-sulfuriques* , aisément dédoublables avec mise en liberté d' *acide sulfurique* , et qui, suivant que l'action de l' *acide sulfurique* s'est fait sentir à une température plus ou moins élevée, engendrent des produits plus ou moins fortement dextrogyres, le plus actif d'entre eux étant une sorte de *dextrine* , pour laquelle $[\alpha]_D = 127^{\circ},7$ (V. *Amidon*).

Si l'on chauffe plus longtemps la solution de cellulose dans l' *acide sulfurique concentré* , il se fait de la *lignodextrine* qui, suivant Béchamp, serait différente de la *dextrine* ordinaire (878); $[\alpha]_D = 88^{\circ},9$.

Après qu'on a étendu d'eau et fait bouillir longtemps cette solution, on obtient, suivant Braconnot du *dextrose* ; cette expérience a été répétée récemment, et le fait vérifié par Flechsig (880).

La solution dans l'*acide chlorhydrique concentré* est optiquement inactive (881).

Le *chlorure de zinc* agit à la façon de l'*acide chlorhydrique*.

L'*acide chlorosulfurique* fournit les dérivés qui ont été décrits à l'article *dextrose* (882).

L'*acide sulfurique* étendu agit à peine, même à l'ébullition ; cependant une partie de la cellulose se trouve modifiée de telle sorte que, lorsqu'on la fait bouillir ensuite avec une lessive de potasse très étendue, une partie se dissout, ce qui n'avait pas lieu primitivement (882 a).

On a fait diverses *applications* des réactions de la *cellulose* vis-à-vis de l'*acide sulfurique* et du *chlorure de zinc*.

1° On emploie ces substances mélangées avec de l'*iode*, comme *réactifs* de la *cellulose* ; les produits à essayer (naturellement exempts d'amidon) ou même des coupes microscopiques, sont humectées d'une *solution d'iode*, puis on ajoute de l'*acide sulfurique concentré* ; une *coloration bleue* indique la *cellulose* (883). Ou bien encore, on humecte avec une solution de « *chlorure de zinc iodé* » (884), c'est-à-dire d'une *solution de chlorure de zinc* de densité 1,8, à laquelle on ajoute 6 parties d'*iodure de potassium* et autant d'*iode* qu'il peut s'y en dissoudre ;

2° On prépare le *papier parchemin* ou *parchemin végétal* (*papyrina* de Poumarède et Figuier) (885, 886) en trempant *rapidement* du papier non collé dans de l'*acide sulfurique* concentré, étendu du quart de son volume d'eau, puis *lavant* à l'eau jusqu'à disparition de tout l'*acide* ; l'*amyloïde*, ou *hydrocellulose*, qui s'est engendrée tout d'abord, se précipite sur les fibres du papier et colle celles-ci, de sorte que ces dernières s'agglutinent, et le papier acquiert une très grande résistance et une très grande cohésion qui le rendent apte à remplacer les membranes animales, pour faire des enveloppes de diverses natures, pour les expériences de diffusion, etc. (886) ;

3° On *sépare* les *fibres végétales* des *fibres animales*, comme le coton de la laine, en humectant les tissus avec des *acides* ou du *chlorure de zinc*, puis *chauffant* ; les fibres végétales sont alors détruites (887).

Chauffée avec l'*ammoniaque*, la *cellulose* donne des produits bruns, azotés (888).

La *lessive de potasse concentrée* agit sur le papier à filtre en le ratatinant; la lessive de potasse à 5 0/0 bouillie au contact de celui-ci se colore fortement en brun foncé (889); d'après Koch, la lessive de soude à 10 0/0 dissout jusqu'à 40 0/0 de la cellulose qu'on y a fait macérer; l'alcool précipite de cette solution une masse amorphe qui n'est cependant pas de la gomme de bois. (V. p. 223) (889 a).

Traitée par la *potasse* ou la *soude* en fusion, elle engendre de l'acide oxalique; pour fabriquer ce corps, le mieux est de prendre un mélange de 1 partie de potasse et 2 parties de soude (890).

Le *chlore* blanchit d'abord la cellulose, puis la détruit. L'*eau de chlore* attaque la *cellulose* (1087, 1088); dans un essai il y a eu, par exemple, 16 0/0 de cellulose dissoute, l'eau de chlore étendue en a dissous moins); il en est de même d'une solution de chlorure de chaux.

Sur l'action du *brome*, V. (889, 891).

L'*acide nitrique* bouillant agit comme oxydant; d'après Cross et Bevan (892), il se fait de l'*oxycellulose* $C^{18}H^{26}O^{16}$, corps dont on a aussi obtenu un *éther azotique*.

Conservée à l'état sec, la cellulose est à peu près inaltérable. Humide, elle *se corrompt* aisément, surtout au contact de l'air (traverses de chemin de fer, pilotis exposés aux flux et reflux). Le phénomène provient au moins pour la plus grande partie, de la *fermentation forménique* (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 292) qui est l'œuvre des bactéries, et qui s'effectue aussi lors du passage des substances végétales à travers le tube digestif, particulièrement chez les ruminants.

RÉACTIONS DE LA CELLULOSE

a. Coloration bleue par l'*iode* et l'*acide sulfurique*, le *chlorure de zinc iodé*, etc. (V. plus haut).

b. Nombreuses autres réactions (893).

c. La *cellulose impure, renfermant de la lignine*, fournit beaucoup de réactions que ne donne pas la cellulose elle-même; notamment, elle donne avec le *sulfate d'aniline* une *coloration jaune*, et avec la *phloroglucine* et l'acide chlorhydrique une

coloration rouge (recherche de la pulpe de bois dans le papier ; la *cellulose au sulfite* ne se colore pas).

Pour le *dosage quantitatif* de la *cellulose*, on peut, lorsqu'il n'est pas possible de peser celle-ci, la dissoudre dans l'*acide sulfurique concentré*, puis étendre de dix fois son volume d'eau, faire bouillir pendant six heures, et après neutralisation, titrer le *dextrose* formé (894).

On détermine la teneur des végétaux en cellulose impure ou *fibres brutes*, comme on l'a indiqué plus haut, suivant Henneberg, d'après le « *procédé des fibres brutes de Weende* », ou, suivant Fr. Schulze, au moyen du *chlorate de potassium* et de l'*acide nitrique*, et dans la « fibre brute », on peut, suivant König (873), déterminer la teneur en *cellulose*, d'après la richesse de la substance en carbone, en se fondant sur ce que la *cellulose* renferme 44 0/0 de carbone, et la *lignine* 55 0/0 (V. *Lignine*). Cependant, d'après Kern, ce procédé conduit à des résultats inexacts (882 a).

COMBINAISONS DE LA CELLULOSE

a. Avec les alcalis. — Plongé dans une *lessive de soude* ou de *potasse*, un objet de coton se ratatine et absorbe une quantité d'alcali correspondant aux formules $C^{12}H^{20}O^{10}.NaOH$ ou $C^{12}H^{20}O^{10}.KOH$ (893) ; lavées à l'alcool, ces combinaisons ne sont pas dissociées, mais l'eau leur enlève leur alcali.

b. Avec les oxydes métalliques. — Les solutions de cellulose dans le réactif de Schweizer fournissent, avec les *sels de plomb*, des précipités formés de l'union de la cellulose avec l'*oxyde de plomb* en diverses proportions (896). Toujours est-il que la cellulose enlève de l'oxyde de plomb au *sous-acétate de plomb* (897).

La cellulose humectée d'*acétate d'aluminium*, puis séchée, précipite sur elle-même de l'*alumine* qui, plongée ensuite dans le bain de teinture, s'empare de la matière colorante, la retient fortement et sert ainsi de « *mordant* » en teinture. Si l'on dissout ensuite la cellulose dans le réactif de Schweizer, l'alumine reste avec la matière colorante (898, 899).

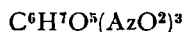
Suivant Bolley, la structure du coton ne joue aucun rôle dans la fixation de la couleur par le mordant, car le coton dissous

dans le réactif de Schweizer, et régénéré de cette solution, se comporte comme le coton primitif.

c. Avec les acides. — Avec l'acide sulfurique (V. plus haut).

Avec l'acide azotique, pyroxyline, coton-poudre, fulmi-coton. Lorsqu'on plonge de la cellulose dans de l'acide azotique très concentré ou dans un mélange d'acide azotique (ou de nitre) et d'acide sulfurique concentré, il s'engendre des éthers azotiques de la cellulose, considérés d'abord comme des dérivés nitrés de substitution, lesquels sont plus ou moins explosifs, suivant la quantité d'acide azotique qui entre dans leur constitution, et sont plus ou moins solubles dans l'éther, l'alcool, l'éther acétique.

Le produit le plus riche en acide nitrique paraît être



ou plutôt $C^6H^7O^2(AzO^3)^3$, ou pour mieux dire un multiple de cette formule. Il existe encore des combinaisons avec $2,5 - 2 - 1,5 AzO^3$, en sorte qu'il est préférable d'écrire ces corps $C^{12}H^{14}O^4(AzO^3)^6 - C^{12}H^{15}O^3(AzO^3)^5 - C^{12}H^{16}O^6(AzO^3)^4$ et de parler des celluloses hexa-, penta-, tétra-, etc., nitriques, avec 12 atomes de carbone (901).

Le coton-poudre a été préparé d'abord par Schönbein, Böttger et Otto, et étudié en détail par ces chimistes, ainsi que par Béchamp (900) et beaucoup d'autres, puis tout récemment par Eder (901) (V. [901, 902], où l'on a rassemblé les formules antérieurement admises).

Tous ces nitrates, traités par la chaux ou par l'ammoniaque, fournissent de l'acide azotique; traités par des agents réducteurs, notamment le chlorure ferreux, ils régénèrent du coton pur qui possède l'aspect du coton primitif; ces expériences prouvent d'une manière décisive que l'on doit considérer ces corps comme des éthers nitriques, et non comme des corps nitrés.

Cellulose dinitrique $C^{12}H^{18}O^8(AzO^3)^2$. — Ce nitrate, le moins nitré, prend naissance lorsqu'on traite le coton par un mélange chaud et un peu étendu d'acide azotique et d'acide sulfurique, ou bien lorsqu'on traite les autres celluloses nitriques par la potasse ou l'ammoniaque, et qu'on ajoute ensuite de l'acide sulfurique étendu qui la précipite (903). On n'obtient jamais de mononitrate; si l'on fait agir les alcalis d'une manière plus complète, le dinitrate est entièrement saponifié.

Soluble dans l'alcool, l'éther acétique, le mélange d'alcool et d'éther, peu soluble dans l'éther pur. Par évaporation, les solutions laissent une pellicule opaque, laiteuse et tendre.

Cellulose trinitrique $C^{12}H^{17}O^7(AzO^3)^3$, et

Cellulose tétranitrique $C^{12}H^{16}O^8(AzO^3)^4$. — Un mélange de ces deux corps prend naissance lorsqu'on traite le coton par de l'*acide azotique plus concentré* et de l'*acide sulfurique*, ou bien par le *nitre* et l'*acide sulfurique* (V. *Coton à collodion*); il est soluble aisément dans le mélange d'alcool et d'éther en formant un liquide très fluide, qui laisse par évaporation une *couche transparente et limpide* (utilisée comme support pour l'image photographique) (*pellicule de collodion*).

Cellulose pentanitrique $C^{12}H^{15}O^9(AzO^3)^5$, et

Cellulose hexanitrique $C^{12}H^{14}O^{11}(AzO^3)^6$. — Si l'on fait digérer du *coton* dans un mélange d'*acide sulfurique très concentré* et d'*acide azotique aussi concentré que possible* (densité 1,5), il s'engendre des corps très voisins de l'*hexanitate* (*coton-poudre proprement dit*).

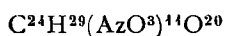
Suivant Eder, le meilleur moyen d'obtenir le *pentanitate* consiste à dissoudre le *tétranitate* dans l'*acide azotique* à chaud, et de précipiter par l'*acide sulfurique*. Ce corps est très soluble dans l'alcool éthéré, peu soluble dans l'alcool ou l'éther purs.

On obtient l'*hexanitate* en plongeant le coton à 40° dans un mélange de 3 molécules d'*acide sulfurique* de densité 1,843 et de 1 molécule d'*acide azotique* de densité 1,5; au bout de vingt-quatre heures, on retire le coton, on le lave à fond, on le sèche, puis par l'action d'un mélange de 3 parties d'éther et de 1 partie d'alcool à 95° on le débarrasse du pentanitate.

Il possède la structure du coton, il est très inflammable et explosif (difficilement toutefois par le choc); l'inflammation a lieu à 160-170°. Insoluble dans l'alcool, l'éther, le mélange alcool et éther, mais soluble peu à peu dans l'*acétone*.

Au contact du nitrobenzène ou de l'acétate d'amyle, le coton-poudre fournit une gelée (904).

D'après ces résultats obtenus par Eder, on doit, suivant Vieille, regarder la cellulose la plus nitrée qu'on puisse avoir :



(905), comme un mélange renfermant encore du pentanitate.

La *cellulose* absorbe le *gaz ammoniac*, en fournissant diverses combinaisons.

COTON-POUDRE

Le *coton-poudre* proprement dit (en général, un *mélange de celluloses tétra-, penta- et hexanitriques*) s'obtient en faisant digérer longtemps (vingt-quatre à quarante-huit heures) du coton préalablement dégraissé par les carbonates de potassium ou de sodium, dans un mélange de 1 partie d'acide azotique de densité 1,49-1,50 et 2 à 3 parties d'acide sulfurique de densité 1,84, ce mélange étant renouvelé une fois; on lave à l'eau pendant très longtemps, puis finalement avec de l'eau très légèrement alcalinisée, par exemple avec un silicate alcalin (Lenk [906]). 100 parties de coton fournissent environ 175 parties de coton-poudre. On peut employer soit du *coton cardé*, soit des *fils* ou des *tissus* de coton; l'aspect de ces substances est peu modifié. Le produit peut être broyé à la meule en présence d'eau, puis comprimé sous forme de morceaux durs, qui servent pour les torpilles, etc. (Abel [907]).

Le coton-poudre, qui n'a pas été préparé avec beaucoup de soin, se détruit à la longue (parfois avec explosion) en fournissant des acides amorphes, des produits de nature glucosique, etc. (908).

Les gaz qui prennent naissance dans l'explosion du coton-poudre (483-755 fois le volume de celui-ci) sont différents suivant la pression lors de la combustion (suivant qu'on a opéré à l'air libre, ou bien dans des canons ou trous de mine). Lorsque l'explosion a lieu à l'air libre, presque tout l'*azote* se dégage à l'état d'oxyde azotique AzO^2 ; mais, à mesure que la pression augmente, il se fait de plus en plus d'*azote* libre. On a signalé encore de la vapeur d'eau, de l'*hydrogène*, de l'*oxyde de carbone* et de l'*anhydride carbonique*; lorsqu'on élève la pression de 100 à 6.000 atmosphères, l'*hydrogène* et l'*anhydride carbonique* augmentent, tandis que l'*oxyde de carbone* diminue (909).

Si l'on fait brûler une petite quantité de coton-poudre cardé sur du papier ou sur la main, ces supports ne sont pas brûlés (Böttger). Le coton-poudre agit d'une manière très brisante dans les espaces clos, comme les fusils et les canons.

COTON A COLLODION (COLLOXYLINE) (910)

C'est un coton moins nitré (V. plus haut *cellulose tri- et tétranitriques*), très soluble dans le mélange d'alcool et d'éther, cette solution laissant après évaporation une *pellicule cohérente*; on l'emploie en *chirurgie* pour l'occlusion des plaies, en *photographie* comme support *transparent* des images négatives. Le *collodion chirurgical* se prépare (911) en faisant digérer pendant vingt-quatre heures 53 parties de coton avec 400 parties d'acide azotique de densité 1,38 et 1.000 parties d'acide sulfurique de densité 1,83, laissant égoutter pendant vingt-quatre heures, lavant, etc., puis dissolvant 2 parties de ce coton à collodion dans 42 parties d'éther et 6 parties d'alcool à 90-91°. Münder (912 a) fait digérer 100 parties de coton pendant six heures à 20-21° dans un mélange de 550 grammes d'acide sulfurique de densité 1,83 et 550 grammes d'acide nitrique de densité 1,465; 1,5 partie de coton-poudre ainsi obtenu fournit 100 parties de collodion très épais.

L'addition au collodion de 1/49 d'huile de ricin rend ces pellicules extensibles (*collodion élastique*).

Pour la préparation du *coton à collodion photographique*, on a donné de nombreuses recettes, par exemple la suivante: on plonge pendant cinq minutes 1 partie de coton dans un mélange de 4 parties de *nitre* et 6 parties d'*acide sulfurique concentré*; on lave, on sèche, etc. (912). La recette suivante due à Münder (912 a) fournit un *collodion photographique parfaitement limpide*, si l'on a soin de s'y conformer littéralement: on chauffe à 66°

1.395 gr., acide sulfurique, de densité 1,83,
840 gr., acide azotique, de densité 1,40;

et on y plonge rapidement et en une seule fois 53 grammes de coton. Après cinq minutes exactement, on jette le coton nitré dans un grand vase plein d'eau, et on lave soigneusement.

A la solution de coton nitré dans l'éther alcoolique, on ajoute des *bromures* et *iodures*, notamment ceux de *cadmium*, etc.; si la solution n'est pas alors parfaitement limpide, on laisse déposer pendant longtemps, et l'on décante, ou bien on filtre à l'abri

de l'air, et l'on obtient ainsi un *collodion photographique* parfaitement transparent.

Sous le nom de *celluloïde*, on emploie, comme succédané de l'ivoire, de la corne, pour faire des objets d'ornementation, des instruments, le revêtement du linge artificiel américain, etc., du coton-poudre auquel on mélange les substances les plus diverses : le *camphre*, aussi l'*argile*, le *sulfate d'aluminium*, le *chlorure de zinc* (V., par exemple, [913]), etc., et qu'on travaille à l'état de substance plastique. Lorsqu'on se sert d'objets de cette matière, il convient de ne pas perdre de vue sa *facile inflammabilité*.

II. — Tunicine $nC^6H^{10}O^5$

Syn. : *cellulose animale*.

Substance très voisine de la cellulose, non azotée, qui se rencontre dans les animaux inférieurs (ascidies, tuniciers); d'après C. Schmidt (914), Löwig et Kölliker (915, 916), elle est identique avec la cellulose; d'après Berthelot (917), elle en diffère.

Pour la préparer, on procède comme pour la cellulose végétale, c'est-à-dire qu'on traite les animaux, par exemple, *Phallusia mamillaris* par des *dissolvants faibles*, comme les *alcalis* ou les *acides étendus*.

Dissous dans l'*acide sulfurique concentré*, puis additionné d'eau et soumis à l'ébullition, ce corps se transforme en *dextrose cristallisé*; mais cette transformation a lieu plus difficilement que dans le cas de la cellulose végétale (917, 918). (V., deuxième partie, *Cellulose*.)

III. — Paramylon $C^6H^{10}O^5$

Substance intermédiaire entre la cellulose et l'amidon, paraissant se rattacher à la série du dextrose; se rencontre en très petites particules, ressemblant aux grains d'amidon de blé, dans certains infusoires (*Euglena viridis*). Gottlieb (1175) après avoir retiré de l'eau les euglènes, les séparait du sable par décantation, les lavait à l'eau, à l'alcool, aux acides étendus, qui n'ont pas d'action, puis extrayait du résidu le *paramylon* au moyen

d'une lessive de potasse étendue, et reprécipitait celui-ci à l'état gélatineux au moyen d'un acide étendu.

Le *paramylon* est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, même à l'ébullition ; il se dissout dans la *lessive de potasse*. La *diastase* n'a pas d'action sur lui ; l'*acide chlorhydrique concentré* le dissout et, si l'on fait bouillir après addition d'eau, on obtient un glucose fermentescible.

L'*iode* ne produit *aucune coloration*.

L'*acide azotique* fournit de l'*acide dextronique* (*gluconique*, V. ce mot) (1176), et finalement de l'*acide oxalique*.

F. — Substances qu'on doit ranger à la suite de la cellulose.
Lignine, etc.

I. — Lignine, etc.

La *cellulose* se trouve souvent mélangée ou combinée (dans les mucilages végétaux) avec d'autres hydrates de carbone ; ainsi qu'on l'a dit, dès que les organes des plantes ne sont pas tout à fait mous et jeunes, elle apparaît en général mélangée ou combinée avec d'autres substances qu'on embrasse ordinairement sous le nom de *matières incrustantes* ou de *lignine*. Il en est toujours ainsi dans le *bois* et dans les *cellules lignifiées*, dans lesquelles la paroi cellulaire n'est pas simple, mince, membraneuse, mais revêtue de couches hétérogènes, disposées régulièrement sur celle-ci, parfois avec des ouvertures ménagées à travers ces revêtements, ou bien encore dans lesquelles les parois cellulaires sont tellement épaissies que la cavité intérieure est réduite presque à rien (cellules pierreuses ; V., plus haut, p. 224).

On connaît, en outre, un certain nombre de substances cellulosiques, qui ont été déterminées surtout au point de vue botanique, sous les noms de *liège* ou *subérine*, *cutose*, *cutine*, *pollénine*, *médulline*, etc. ; l'espace dont nous disposons ne permet pas d'y insister davantage (V. aussi *Liège*, p. 241).

Si l'on traite, comme on l'a indiqué plus haut, les parties des végétaux par les acides ou les alcalis étendus, il reste la substance appelée par Henneberg (862) *fibres brutes* (*Rohfaser*), qui

renferme plus de carbone que la cellulose; on peut, suivant König (873), la considérer comme un mélange (ou une combinaison) de cellulose et de lignine, la première de ces substances renfermant 44,4 0/0 de carbone et la seconde 55,5 0/0. Comme l'ont annoncé Henneberg et Dragendorff (919), la substance considérée comme « lignine » pourrait souvent être plus riche en carbone et surtout n'être qu'un mélange (V. aussi [882 a]).

Fremy et Terreil (920) pensaient que le bois est formé de trois substances, la *cuticule ligneuse*, la *substance cellulosique* et la *matière incrustante*, et ils ont cherché, par l'emploi de divers réactifs, à résoudre le bois en ses principes constituants isolés. D'après Fremy, si l'on fait macérer avec l'acide sulfurique assez concentré ($\text{SO}^1\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ou $\text{SO}^1\text{H}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$), la fibre brute extraite du bois, il resterait indissoute la *cuticule ligneuse* ou *substance cuticulaire*. D'autre part, par l'emploi de l'eau de chlore, il reste insoluble la *matière cellulosique* et, si l'on défalque de la masse totale de fibres employées, les poids obtenus pour ces deux substances, la différence doit être la *matière incrustante*.

La *matière cellulosique* serait formée de deux principes : la *vasculose* (921) et la *fibrose*.

J. Erdmann (922) croyait que, si l'on fait bouillir avec des acides très étendus, etc., de la sciure de bois ou bien des *concrétions pierreuses des poires*, substances qu'il appelle *glycolignose* et *glycodrupose*, il s'engendre, dans des rapports déterminés, trois groupes distincts dont l'un fournit de la *cellulose*, le second fournit des *glucoses*, et le troisième est un groupe « aromatique » appartenant à la série du benzène, et que, si l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, le groupe *glucosique* se sépare, tandis qu'il reste du *lignose* ou du *drupose*, lesquels, traités eux-mêmes par la *potasse en fusion*, fournissent des *produits aromatiques*. Bente (923), ayant répété ces expériences, a trouvé qu'en aucun cas on n'observe des proportions déterminées dans les produits qui prennent naissance, et que le glycolignose, etc., ne sont que des mélanges.

De longues recherches ont été faites, en outre, sur la *lignine* par Dragendorff (1083), et par une série de collaborateurs, comme Stackmann, Schuppe, Koroll, Grüning, Leppig, Libo-

rius, Treffner (V. les thèses en question, Université de Dorpat), Koch (V. *Gomme de bois*, p. 223).

Dragendorff épuise les organes végétaux ou les bois successivement par l'eau, la lessive de soude très étendue, et l'acide chlorhydrique à 10/0, et considère le résidu de ces opérations comme un mélange de *lignine* et de *cellulose*. Lorsqu'on a fait macérer ce résidu avec 100 centimètres cubes d'eau de chlore pour 1 gramme de substance, la *lignine* se dissout, et il reste la *cellulose*, en sorte qu'on obtient la *lignine* par différence.

On doit faire ici deux observations : d'abord la *gomme de bois* (V. ce mot), qui est aussi attaquée par l'eau de chlore, sera comptée comme *lignine* ; puis, la *cellulose* n'est pas du tout absolument inattaquable par l'eau de chlore (1087).

En fait, les résultats sont peu satisfaisants.

Le produit extrait du bois et aussi des végétaux les plus divers par la lessive de soude à 10/0, ou moins encore, a été désigné sous le nom d'*acide métabique* par Dragendorff, Schuppe (1084), Wieler (1085).

Du reste, Dragendorff (1086) émet l'opinion que les substances qui se distinguent de la cellulose par une solubilité plus grande, comme l'hydrocellulose, la pararabine, l'acide métabique, l'acide arabe, etc., constituent une série continue dont les termes offrent une cohésion décroissante et une résistance décroissante vis-à-vis des dissolvants (peut-être l'étude des glucoses qui résultent de l'hydrolyse de ces substances fournirait-elle un moyen de diagnose plus facile à employer que ceux qu'on connaît aujourd'hui [Tollens]).

La *lignine* et aussi toutes les substances renfermant de la lignine ou des *substances incrustantes*, notamment le *bois*, montrent quelques belles *réactions* (924) :

Le *sulfate d'aniline* fait naître une belle coloration jaune.

La *phloroglucine* dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré développe une *belle coloration rouge* (Wiesner [924]).

Le *phénol* et l'*acide chlorhydrique* colorent en *bleu* sous l'influence de la lumière ; cette dernière réaction est occasionnée par la présence de *coniférine*.

Au moyen de la *réaction de la phloroglucine*, on peut découvrir la présence de pulpe de bois dans le papier, etc. De la fibre

lignee parfaitement blanchie ou traitée par le *sulfite acide de calcium* (*cellulose au sulfite*) ne montre pas cette réaction.

II. — Liège

Très près de la cellulose vient se placer la *substance du liège*, qui se rencontre en beaucoup d'endroits, et se trouve à l'état le plus abondant dans l'écorce du chêne-liège.

On a regardé comme caractéristique de celle-ci, une matière appelée *subérine* (pour les anciens travaux, V. [924]), qu'il est difficile d'extraire par les dissolvants, et qui, oxydée par l'*acide azotique*, engendre, entre autres produits, des acides *subérique* et *succinique*.

Suivant Höhnel (925) et Kugler (926), les membranes des cellules à liège sont de nature complexe ; à côté de la *cellulose* et de la *lignine*, on y trouve deux principes : la *cérine* et la *subérine*. La *cérine* est $C^{20}H^{32}O$ (926) ; la *subérine* est de nature grasse, et renferme des acides *stéarique* et *phellonique* $C^{22}H^{43}O^3$, elle empêche le passage facile des liquides, au travers du liège, et ne peut être extraite complètement que par la potasse alcoolique.

D'après Siewert (927), la *cérine* est $C^{17}H^{28}O$; elle est désignée, par lui, sous le nom d'*alcool phellylique* ; avec elle, se trouvent encore l'*acide décacrylique*, l'*eulysine* et l'*acide corticique*.

Pour la bibliographie spéciale, V. (926).

G. — Appendice aux saccharo-colloïdes

Corps pectiques

Dans le jus et dans la pulpe des fruits mûrs, ainsi que dans la pulpe des *carottes*, des *betteraves*, et autres, de diverses racines, etc., on trouve une série de substances *formant gelées*, en partie solubles, en partie insolubles, qui ressemblent beaucoup aux hydrates de carbone considérés, mais s'en éloignent, particulièrement d'après les analyses de Mulder, Fremy (928), Chodnew (929), par une *moindre teneur en hydrogène vis-à-vis de l'oxygène*.

Ceci n'aurait rien en soi et pour soi d'in vraisemblable, car les combinaisons, dites non saturées, comme les composés vinyliques, allyliques (929 a) et styroliques, ont une tendance à engendrer des produits de polymérisation amorphes. Cependant, ceci est devenu actuellement invraisemblable, parce qu'un des principaux représentants des corps pectiques, l'*acide métapectique*, d'après Scheibler (V. ce mot), possède sûrement 2 atomes d'hydrogène pour 1 atome d'oxygène et est identique avec l'*acide arabe*, et aussi parce que, lors de nouvelles analyses de corps pectiques, R. W. Bauer (930) a trouvé tantôt moins, tantôt autant d'hydrogène que dans les hydrates de carbone, que, de plus, Martin (931), au sujet de l'*acide arabe* de la gomme de cerisier, qui, d'après les précédentes recherches, renfermait moins d'hydrogène qu'il n'en faut pour un hydrate de carbone, y a trouvé, au contraire, un excès de ce corps, et aussi que, dans beaucoup d'autres hydrates de carbone, par exemple, les mucilages des coings, des graines de lin, etc., les chiffres trouvés antérieurement, et annonçant un *déficit en hydrogène* (932), n'ont pas été confirmés par les recherches ultérieures (V. *Mucilage de coing*). Une partie des recherches antérieures a été effectuée, d'ailleurs, sur les combinaisons plombiques des substances en question, et peut-être les matières pectiques étudiées se trouvaient-elles souillées de substances étrangères, moins hydrogénées (tannin, etc.). Voyez plus loin les travaux de Pumarède et Figuié; ces auteurs croient que la *pectine* et la *cellulose* posséderaient à l'origine la même composition (933).

Reichardt (933 a) s'exprime à ce sujet d'une manière très nette : il regarde les *substances pectiques* comme des *hydrates de carbone* de nature gélatineuse. En sorte que la séparation des substances pectiques d'avec les hydrates de carbone pourrait ne plus subsister; pour me conformer à l'usage général, j'ai maintenu, provisoirement, cette séparation, et cette circonstance doit être en partie attribuée à ce que, aux dépens de quelques substances pectiques, il s'engendre de l'arabinose, de formule $C^5H^{10}O^5$, qui possède la composition centésimale, mais non la formule des glucoses, ce qui montre que bien des corps pectiques doivent posséder des formules, dans lesquelles le nombre d'atomes de carbone n'est pas divisible par 6.

I. — PECTOSE

Fremy (928) a appelé *pectose* une substance gélatineuse, insoluble dans l'eau, qui, associée à la cellulose, constitue la substance molle de la pulpe des fruits (pommes, poires), des carottes, des betteraves, etc. Cette substance devient soluble sous l'influence des acides étendus, des alcalis étendus, ou du lait de chaux, ou encore sous celle d'un ferment, qui agit lors de la maturation des fruits, la *pectase*; elle se convertit alors en *pectine* ou en *acide pectique*. La pectose, mélangée de cellulose (pulpe des betteraves, des pommes, etc.), possède, suivant Chodnew (934), la composition des hydrates de carbone, soit $C^{38}H^{41}O^{22}$, en sorte que, suivant Chodnew, on n'aurait, dans ces mélanges, que peu de pectine. Suivant Stüde (935), c'est la *chaux* contenue dans la pulpe des betteraves, qui est la cause de l'insolubilité de la matière pectique; cependant, d'après les travaux de Fremy, ceci ne saurait avoir lieu, parce que l'acide chlorhydrique *froid*, qui enlève cependant la chaux, ne dissout pas la matière pectique, tandis qu'à *chaud* cette dissolution se produit aisément.

II. — PECTINE

Braconnot, puis Mulder, Fremy et surtout Chodnew, ont trouvé que le jus des pommes et poires mûres qui, comme on sait, fournit après ébullition une gelée, dépose des *flocons*, lorsqu'après l'avoir fait bouillir on l'additionne d'alcool et d'acide chlorhydrique, et ils ont appelé ce dépôt *pectine*.

La composition de la pectine sèche, exempte de cendres, est de 40 à 44 0/0 de carbone, 3,5 à 3,8 0/0 d'hydrogène, 50,2 à 54,5 0/0 d'oxygène, ce qui ne répond pas à celle d'un hydrate de carbone, mais, suivant Fremy, à la formule $C^{32}H^{48}O^{32}$, suivant Chodnew, à la formule $C^{14}H^{21}O^{12}$ (ou $C^{28}H^{42}O^{24}$).

Bouillie avec l'eau, la *pectine* qui, d'après Fremy, est $C^{32}H^{48}O^{32}$, se convertit en *parapectine* $C^{32}H^{46}O^{31}$; puis, sous l'influence des bases, celle-ci passe à l'état de *métapectine* $C^{32}H^{46}O^{31}$, et dans le cas où les bases sont employées en quantité un peu plus forte, il s'engendre simultanément de l'*acide parapectique*.

Lorsqu'on fait macérer de la *pulpe de betteraves* avec de l'acide chlorhydrique, on obtient, suivant Chodnew, de l'*acide pecteux* qui répond, suivant ce chimiste, à la formule $C^{28}H^{42}O^{23}$, et suivant Fremy, à la formule $C^8H^{14}O^9$, c'est-à-dire de toute façon, qu'il renferme moins d'hydrogène qu'il n'en faut pour faire un hydrate de carbone.

Suivant Reichardt (936), au contraire, on obtient par ce même traitement, un hydrate de carbone, la *pararabine* (V. ce mot), et ce corps traité par le lait de chaux, se transforme en un autre corps, offrant aussi la composition d'un hydrate de carbone, l'*acide arabique* ou *métapectique*.

Suivant Stüde (933), l'action des acides sur les acides métapectiques se borne à leur enlever la chaux, et à convertir la substance pectique en *acide pectique* soluble. Stüde a aussi préparé la *pectine* en faisant bouillir avec l'eau la pulpe de betteraves, précipitant la solution par le sous-acétate de plomb, décomposant le précipité par l'acide sulfhydrique, enfin précipitant par l'alcool la solution après l'avoir concentrée.

Bauer (930) a, par contre, étudié la pectine des pommes et des poires, et il a parfois trouvé, d'ailleurs, des chiffres qui s'approchent des précédents; cependant, lorsqu'on avait bien réussi à éliminer les substances minérales, on a trouvé plusieurs fois les nombres correspondants à un hydrate de carbone.

En tous cas, les recherches antérieures sur la pectine ne sont pas à l'abri de toute critique.

III. — ACIDES PECTIQUES

L'*acide pectique* $C^{32}H^{44}O^{30}$ suivant Fremy (938), $C^{42}H^{60}O^{44}$ suivant Regnault (937), $C^{42}H^{60}O^{40}$ suivant Mulder (939), $C^{14}H^{22}O^{14}$ suivant Chodnew (940), résulte de l'action de la *potasse bouillante* sur la pectine (Fremy) de la pulpe de betteraves épuisée par l'eau (Chodnew). (On aurait pu penser qu'il aurait dû se faire alors de l'*acide métapectique* ou *arabique*, en lequel l'acide pectique doit se transformer sous l'influence des alcalis [Tollens].) Comme produit intermédiaire, il se ferait de l'*acide pectosique* $C^{32}H^{46}O^{31}$ (938).

Suivant Fremy, si l'on traite la pulpe de betteraves par l'*acide*

chlorhydrique faible, puis par pas trop de carbonate de sodium, il se fait aussi de l'acide pectique, tandis que, si l'alcali est employé en excès, l'acide pectique se changerait en *acide métapectique* (V. p. 213).

L'acide pectique engendre des sels amorphes, par exemple le sel d'argent (937), dont un certain nombre ont été décrits par Chodnew et qui répondent à la formule $C^{14}H^{20}O^{14}M^2$.

Bouilli longtemps avec de l'eau, l'acide pectique se transforme en *acide parapectique* $C^{24}H^{34}O^{23}$ ou $C^{32}H^{44}O^{30}$, et celui-ci sous l'influence des alcalis se change lui-même en *acide métapectique*.

Fremy (941) assigne à ce dernier la formule $C^8H^{10}O^7$ ou $C^8H^{14}O^9$, et le décrit comme *optiquement inactif*, tandis que l'acide métapectique de Scheibler (942) extrait des betteraves est, en général, *lévogyre*, et celui de la gomme arabique, tantôt *lévogyre*, tantôt *dextrogyre*.

L'acide métapectique se précipite de ses solutions aqueuses sous forme de gelée, si l'on ajoute un acide, en présence d'alcool (V. *Acide arabique*).

Sur l'acide *perpectique* $C^{28}H^{38}O^{27}$, V. Chodnew, p. 379. Chauffés à 200°, la *pectine* et ses dérivés se transforment, d'après Fremy, en *acide pyropectique* $C^{14}H^{18}O^9$.

Dans le tableau suivant, nous résumons les formules admises par Fremy et par Chodnew :

	Fremy (943)	Chodnew (944)
Pectine.		
Parapectine. }	$C^{32}H^{48}O^{32}$	$C^{28}H^{42}O^{24}$
Métapectine. }		
Acide pectosique	$C^{32}H^{46}O^{31}$	»
Acide pectique.	$C^{32}H^{44}O^{30}$	»
Acide parapectique. . .	$C^{24}H^{34}O^{23}$	$C^{14}H^{20}O^{13}$ ou $C^{14}H^{22}O^{14}$
Acide métapectique. . .	$C^8H^{14}O^9$	»
Acide pecteux.	»	$C^{28}H^{42}O^{25}$
Acide perpectique. . . .	»	$C^{28}H^{38}O^{27}$
Acide pyropectique. . .	$C^{14}H^{18}O^9$	»

En ce qui concerne la transformation de ces substances en glucoses, il y a divergence complète entre les auteurs. Tandis que Chodnew affirme que les corps pectiques, chauffés avec des

acides étendus se transforment en glucoses, Stüde (935) le nie formellement. Il est, du reste, bien établi que l'*acide métapectique* (arabique) qui résulte des autres corps pectiques, chauffé avec des acides engendre nettement de l'*arabinose*, lequel réduit la liqueur de Fehling et possède la composition d'un hydrate de carbone (quoique avec la formule $C^5H^{10}O^5$).

D'autres *corps pectiques*, c'est-à-dire des principes gélatineux ou mucilagineux des plantes, renfermant moins d'hydrogène que n'en exige la formule d'un hydrate de carbone, ont été extraits de l'écorce et des capsules du *marronnier d'Inde* par Rochleder (945), des fruits du *lilas*, des *gousses jaunes*, c'est-à-dire des fruits du *Gardenia grandiflora*, des capres, par Rochleder et Hlasiwetz (946), associés à de l'acide rutique, de la capucine (*Tropæolum majus*) par Rochleder (947), de la *racine de gentiane* par Poumarède et Figuier (933); ces corps résulteraient encore de l'action de l'*acide azotique* sur le *bois*, de la décomposition lente du coton-poudre; la *bassorine* de la gomme adragante a été aussi classée parmi les substances pectiques.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, il est à souhaiter que les recherches antérieures soient recommencées. Le plus simple serait, en tous cas, de classer ces corps au nombre des « gommages » ou des « mucilages végétaux », c'est-à-dire de les envisager comme des « saccharo-colloïdes ».

Une substance très voisine des *matières pectiques* a été décrite sous le nom d'*algine* et obtenue industriellement à l'état non absolument pur, par Stanford (930 a), en partant des *algues*, particulièrement des *laminaires*.

IV. — Substances voisines des glucoses, rangées antérieurement parmi les glucoses, mais qui ne possèdent pas exactement la composition de ceux-ci, ou qui, pour d'autres raisons, ne peuvent être placées parmi les vrais hydrates de carbone.

Près des hydrates de carbone viennent se joindre quelques substances que, jusqu'à présent, on envisageait presque toujours comme des *glucoses*, en leur donnant la formule $C^6H^{12}O^6$, et qui possèdent, en fait, quelques-unes des propriétés des glu-

cozes, mais auxquelles font cependant défaut d'autres réactions caractéristiques de ces corps.

En ce qui concerne l'une de ces substances, l'*arabinose*, on a fait voir tout récemment qu'elle possède, il est vrai, une constitution analogue, mais qu'elle n'appartient pas à la série à six atomes de carbone, étant $C^5H^{10}O^5$. Quant à l'*inosite*, $C^6H^{12}O^6$, dont l'admission au nombre des vrais hydrates de carbone (glucoses) avait été déjà antérieurement mise en doute, on a montré récemment qu'elle appartient aux *produits d'addition du benzène*, et l'on peut en dire autant de la *quercite*.

A. — SUBSTANCES QUI RENFERMENT L'HYDROGÈNE ET L'OXYGÈNE
DANS LES MÊMES RAPPORTS QUE L'EAU

I. — *Arabinose* $C^5H^{10}O^5$ (anciennement, $C^6H^{12}O^6$)

Syn : *pectinose, sucre d'arabine, sucre de pectine*.

Ce corps a été d'abord préparé à l'état de pureté par Scheibler (948), qui faisait bouillir avec de l'acide sulfurique de l'*acide mé-tapectique* extrait par la chaux de la pulpe de betteraves; puis, il a été obtenu de même en partant de la *gomme arabique*. V. aussi Claësson (949).

Il a été obtenu par Sachsse et Martin (950), puis récemment par Bauer (951) et Kiliani (952) en partant de la gomme de cerisier, et aussi par von Sandersleben (953), au moyen de la gomme adragante. Le β -arabinose de O'Sullivan (954), $[\alpha]_D = 111^\circ$, est vraisemblablement de l'arabinose.

Guérin (954 a) avait déjà tiré de la gomme arabique une substance en grains cristallins, non fermentescible.

Pour le préparer, on emploie soit les sortes de *gomme arabique*, qui, traitées par l'*acide azotique*, fournissent peu d'*acide mucique* (949), soit, ce qui est préférable, d'après Bauer, de la *gomme de cerisier*. Suivant les observations de Kiliani (952) (que je puis confirmer), 1 kilogramme de *gomme de cerisier* est chauffé pendant dix-huit heures au bain-marie, avec 8 litres d'*acide sulfurique* à 20/0; puis, on neutralise par la baryte (ou le carbonate de baryum), on réduit à un petit volume par évaporation, alors on ajoute de l'alcool à 96°, on décante pour séparer de la

gomme, on distille, on reprend le résidu par l'alcool, et on tire de la solution alcoolique un sirop qui fournit graduellement de l'*arabinose*. Les extraits faits à l'ébullition sentent toujours le *furfurol* et montrent la réaction rouge avec l'acétate d'aniline (Stone et Tollens).

J'ai souvent observé qu'il est difficile d'obtenir de bonnes cristallisations, et d'obtenir des nombres exacts pour $[\alpha]_D$, si l'on n'a pas fait des cristallisations répétées avec décoloration parfaite par le *noir animal*.

L'*arabinose* est certainement distinct du *galactose* (948, 955) (V. *Galactose*).

L'*arabinose* cristallise en jolis prismes (948, 955, 956), possède un pouvoir rotatoire plus fort que celui du *galactose*: $[\alpha]_D = 104^{\circ},4-105^{\circ},4$ (949, 955). Le point de fusion est 160° (948, 958). Il fournit, avec le réactif de Fischer, la *phénylarabinosazone* $C^{17}H^{20}Az^4O^3$, fusible à $157-158^{\circ}$ (948 b, 957).

Suivant Scheibler (948) et von Lippmann (955), l'*arabinose* ne fermente pas au contact de la levure; tout au plus fermente-t-elle très lentement et incomplètement (Stone et Tollens).

Avec l'*acide azotique*, on n'obtient pas d'*acide mucique*, mais au contraire de l'*acide oxalique*.

Avec le brome et l'*oxyde d'argent*, on obtient de l'*acide arabinique* (951) qui, suivant les anciennes opinions, était $C^6H^{10}O^6$ (ou $C^6H^{12}O^7 - H^2O$), mais qui, suivant Kiliani (957), est au contraire $C^5H^{10}O^6$, fournit des sels $C^5H^9O^6M$, et peut cristalliser isolément à l'état de lactone $C^5H^8O^5$.

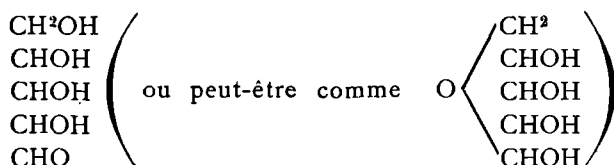
Avec l'*acide cyanhydrique* à 60-70 0/0, l'*arabinose* fournit un produit d'addition ou *cyanhydrate*, qui, traité par l'*acide chlorhydrique*, engendre d'abord une *amide* cristallisée $C^6H^{13}AzO^6$, puis alors de l'*acide arabinose-carbonique* $C^6H^{12}O^7$, ou plutôt la lactone difficilement cristallisable de celui-ci, $C^6H^{10}O^6$. Cette dernière fond à $145-150^{\circ}$; $[\alpha]_D = -54^{\circ},8$.

Celle-ci, traitée par l'*acide iodhydrique*, se transforme en la lactone de l'*acide oxycaproïque*, puis en *acide caproïque normal* (hexanoïque).

L'*acide arabinose-carbonique* possède donc la même constitution que celle qui est attribuée à l'*acide gluconique*: il n'est cependant pas identique avec ce dernier, car, traité par l'*acide nitrique*, il ne se transforme point en *acide saccharique*, mais en

la dilactone $C^6H^6O^6$ d'un acide $C^6H^{10}O^8$, isomère de l'acide saccharique, appelé par Kiliiani *acide métasaccharique* (1179).

Ces travaux montrent qu'on doit envisager l'*arabinose* comme :



Avec l'*amalgame de sodium*, l'*arabinose* engendre, suivant Scheibler (959) et Kiliiani (960), un corps ressemblant beaucoup à la sorbite, mais cristallisant à l'état anhydre, fusible à 102°, qui est l'*arabite*.

Chauffé avec les acides étendus, l'*arabinose* se décompose aisément en fournissant beaucoup de *furfurol* (Stone et Tollens [957 a, 1169]) et des *matières humiques*. On n'a pu signaler dans ce mélange la présence d'*acide lévulique*, et l'observation de Conrad et Guthzeit (938) à ce sujet est sans valeur, l'acide produit n'ayant pas été isolé, mais seulement titré (d'après des recherches préliminaires, je suis porté à croire qu'il se fait un autre acide cristallisé).

L'*arabinose* se comporte donc autrement que le *dextrose*, etc., et n'est *pas un vrai glucose*.

Avec la *chaux*, il forme un sel calcique précipitable par l'alcool.

II. — Cérasinose $C^6H^{12}O^5$ ou $C^6H^{10}O^5$

S'engendre lorsqu'on fait bouillir pendant peu de temps de la *gomme de cerisier* avec 1/10 partie d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'eau; on élimine l'acide sulfurique, on évapore, etc., on précipite par l'alcool à la façon habituelle; s'obtient ainsi en cristaux fragiles, qui se décomposent à 100° en brunissant; $[\alpha]_D = 89^{\circ},09$ (Sachsse et Martin).

Chauffé avec des acides ou gardé longtemps, le *cérasinose* se transforme en *arabinose* qui lui ressemble singulièrement (Martin [950]).

III. — Méthylénitane, Formose, Aldéhyde méthylique polymérisée

Obtenu par Boutlerow (961) en chauffant avec de l'eau de chaux des solutions d'*oxyméthylène*. Il se fait alors, en même temps que du formiate de calcium, une substance sirupeuse ou gommeuse, qu'après concentration de la liqueur on sépare du formiate par l'alcool absolu; cette substance *réduit la liqueur de Fehling*, mais est *optiquement inactive et non fermentescible*. Pour la composition, Boutlerow a trouvé des nombres qui l'ont conduit à la formule $C^7H^{14}O^6$, mais dont quelques-uns, cependant, s'accordent avec un mélange de $C^{12}H^{22}O^{11}$ et de $C^6H^{10}O^5$.

Tollens a étendu les recherches de Boutlerow (962). La condensation des solutions d'aldéhyde méthylique se fait aussi bien avec la *baryte* qu'avec la *chaux*: à la température de 50-60°, les liqueurs jaunissent et déposent bientôt des précipités floconneux, brun jaunâtre. Si l'on précipite la baryte et qu'on concentre, on obtient un sirop ou une gomme de composition $C^6H^{10}O^5$, qui possède donc la composition d'un hydrate de carbone, et en tout cas la propriété de *réduire la liqueur de Fehling*, en ne réduisant toutefois que quatre fois moins d'oxyde cuivreux que ne le font les glucoses; cette substance n'est certes pas un glucose, car elle n'est ni optiquement active, ni fermentescible; chauffée avec des acides chlorhydrique ou sulfurique, elle ne fournit *pas d'acide lévulique*, mais chauffée avec de l'acide sulfurique, elle engendre, au contraire, un peu d'*acide lactique*.

Dans ces derniers temps, O. Löw (963) a répété les recherches de Boutlerow en se servant de la *chaux* à froid, et il a obtenu un sirop de saveur sucrée, de formule $C^6H^{12}O^6$ ou $C^6H^{10}O^5$, qu'il regarde comme un vrai glucose et qu'il nomme *formose*. D'après Löw, le *formose réduit la liqueur de Fehling* à la façon du dextrose, il donne les *réactions générales des aldéhydes* ou des *glucoses*, telles que les *colorations* avec l' α -naphthol et les acides, avec l'*acide picrique* et la *sonde*, la *décoloration des solutions d'indigo* en présence de la *soude*, etc.

Par l'action du *zinc* ou de l'*étain*, on obtient une substance analogue appelée par Löw « *pseudoformose* » (963 b).

Suivant Löw, ces deux « *formoses* », traités par la *phénylhydrazine*, fournissent non immédiatement, mais seulement après éva-

poration, une combinaison $C^{18}H^{22}Az^4O^8$ qui se précipite d'abord sous forme d'huile, puis se transforme en cristaux fusibles à 123° .

Le « *formose* », traité par l'*acide azotique*, ne donne ni *acide mucique*, ni *acide oxalique*; avec le *brome*, il fournit des *acides* de nature indéterminée (*acide trioxybutyrique* ?), avec l'*amalgame de sodium*, pas de *glycérine*.

Sous l'action des *schizomycètes*, il se fait de l'*acide lactique*. Si l'on chauffe avec des *acides*, on recueille un peu de *fur-furol* (1184).

Tollens et Wehmer (964) ont répété le travail de Löw sur la condensation avec la *chaux*, et se prononcent nettement contre l'idée que le sirop sucré soit un *glucose* pur, car le soi-disant *formose* ne fournit avec les *acides chlorhydrique* ou *sulfurique* pas de quantités appréciables d'*acide lévulique*, ce qui serait le cas si le *formose* renfermait tant soit peu d'un vrai *glucose*. L'action de la *phénylhydrazine* sur le *formose* mise en avant par Löw n'est pas celle que montrent les *glucoses*, car le dépôt n'a lieu qu'après une longue réaction à chaud et après évaporation du « *formose* », et ce dépôt est, d'après Löw, autrement constitué que la *glucosazone*. Du reste, même en l'absence de tout *formose*, on observe parfois des dépôts lorsqu'on évapore des mélanges de *chlorhydrate* de *phénylhydrazine* et d'*acétate* de *sodium* (Wehmer et Tollens).

Suivant Wehmer (1180), les feuilles qu'on plonge dans une solution de *formose* ne sont pas capables d'en former de l'*amidon*. Suivant Arth. Meyer, ceci n'aurait pas lieu non plus, du reste, avec le *raffinose* (V. p. 8).

On ignore jusqu'à présent si le *formose* renferme des *aldéhydes glycérique* ou *lactique*, du *glycérose*, de l'*érythrose*, ou quelque substance voisine de l'*arabinose*; en tous cas, il ne contient aucun vrai *glucose* qu'on doive ranger à côté du *dextrose* (V. deuxième partie).

Renard a obtenu (965) des sirops *réducteurs* semblables par l'électrolyse des solutions de *dextrose*, de *glycol*, de *mannite*, de *glycérine*, ces corps ont pris sans doute naissance aux dépens de l'*oxyméthylène* formé tout d'abord. Avec la *baryte*, ces produits fournissent des sels, à la façon du « *formose* » de Löw; avec l'*acide sulfhydrique*, on obtient un corps amorphe, circieux $C^6H^{12}S^4O^2 + H^2O$.

IV. — Phénose $C^6H^{12}O^6$

Substance glucosique obtenue par Carius (966) en partant du *benzène*. En faisant agir sur le *benzène* 3 molécules d'*acide hypochloreux*, il y a fixation de ce dernier, par voie d'addition et formation d'une *chlorhydrine* $C^6H^9Cl^3O^3$, qui se saponifie si on la chauffe très modérément en solution à 1 0/0 avec un alcali (le mieux est d'employer le carbonate de sodium); on sépare alors au moyen d'alcool le sel marin formé, etc., et finalement on précipite le *phénose* par l'acétate de plomb ammoniacal. On décompose le précipité par l'acide sulfhydrique, et de la liqueur filtrée on peut tirer le *phénose*, sous forme de gomme solide, possédant, d'après Löw (967), un goût d'abord *sucré*, puis *piquant*. Du reste, Wehmer (968) n'a pas réussi à obtenir une préparation pouvant servir à ses recherches, la substance obtenue s'étant certainement détruite.

Le *phénose* se décompose à 100° et aussi lorsqu'on le chauffe avec des *acides* ou des *alcalis étendus*; en produisant des *corps humiques*, avec les alcalis, il se forme un acide semblable à l'*acide glucique*, donnant des sels amorphes pour la plupart (le sel de plomb est formé de grains cristallins).

L'*acide sulfurique concentré* engendre un acide conjugué.

Avec l'*acide azotique*, il se fait de l'*acide oxalique*.

La *liqueur de Fehling* est réduite lentement à froid, rapidement à chaud.

Le *phénose* ne subit pas les *fermentations alcoolique* ni *lactique*.

Le *phénose* forme un sel avec la *potasse*, d'où, par addition de sous-acétate de plomb, on précipite le sel $C^6H^6O^6Pb^3$.

Il dissout la *chaux*, la *baryte* et le *carbonate de calcium*.

La *trichlorhydrine* du *phénose* indiquée plus haut fond vers 10° ; elle est très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, plus difficilement dans l'eau, mais elle attire aisément l'humidité et tombe en déliquescence.

Par l'*acide iodhydrique*, on obtient de l'*iodure de β -hexyle* (iodo-2-hexane) et un *hexylène* bouillant à $68-72^\circ$.

V. — Inosite $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$

Syn. : *phaséomannite*, *nucite*.

Substance très répandue dans le règne végétal et peut-être aussi dans le règne animal, offrant la composition d'un hydrate de carbone, mais dont cependant les propriétés ne s'accordent pas avec celles des hydrates de carbone, de telle sorte que (comme l'avait déjà fait Marchand [969] en 1850), Wehmer (970) et moi, nous avons élevé depuis quelque temps des doutes au sujet du classement de l'inosite au nombre des hydrates de carbone ; ces vues ont été confirmées d'une manière éclatante dans ces dernières années par les recherches de Maquenne, en ce sens que l'inosite est un *produit d'addition du benzène* et non un hydrate de carbone.

L'inosite a été découverte par Scheerer dans le *jus de viande* (971) ; trouvée par Sokoloff et autres (972), dans divers organes, et aussi dans les animaux inférieurs (973). Dans l'urine, en cas de *diabète insipide* (974), cependant pas toujours ; aussi dans l'urine des *albuminuriques* (972), ou lorsque l'urine renferme trop d'eau (975) ; l'inosite accompagne encore le dextrose dans le *diabète sucré* (975).

L'inosite ou un corps semblable paraît avoir été isolé en partie par Danilewsky (1186), en parlant des matières albuminoïdes au contact du pancréas.

Vohl (976) a isolé des *haricots verts* une substance qu'il a appelée *phaséomannite* (de *phaseolus*), laquelle s'est montrée identique avec l'inosite, et, plus tard, on a trouvé l'inosite dans une foule de végétaux : pois, germes de pommes de terre, asperges, champignons, etc. ; V. particulièrement Marmé (977). Dans les feuilles de frêne, dans les jeunes feuilles de vigne (978), (50 kilogrammes de feuilles fournissent 1^{er},6 d'inosite), les feuilles de noyer (979, 982) (cette inosite a été décrite d'abord comme *nucite*), la sève de la vigne au printemps (980), le jus de raisin (981), toujours accompagnée de glucoses. En un mot, on a tiré l'inosite des végétaux les plus divers, entre autres aussi des pampres et des haricots germés (Fick et Kobert [981 a]).

Pour préparer l'inosite en partant de la *viande*, de l'*urine*, de

la *cervelle* et aussi des *végétaux* indiqués, on utilise la propriété qu'a l'inosite de ne pas précipiter par l'acétate ou le sous-acétate de plomb, mais bien par l'*acétate de plomb ammoniacal*; les extraits aqueux sont donc débarrassés par le *sous-acétate de plomb* des autres substances que précipite ce réactif; puis, la liqueur filtrée est précipitée par l'*acétate de plomb* et un peu d'*ammoniaque*. Ce deuxième précipité renfermant toute l'inosite est décomposé par l'acide sulfhydrique; la liqueur filtrée, évaporée, puis additionnée d'alcool avec un peu d'éther, l'*inosite* cristallise (977).

Les haricots verts, ayant été bouillis une fois avec un peu d'eau, sont soumis à la presse, et le jus évaporé est additionné d'un peu d'alcool; il se dépose peu à peu des *cristaux d'inosite* qu'on purifie par recristallisation (976).

Maquenne (982) a retiré des *feuilles de noyer* près de 0,3 0/0 d'inosite; pour extraire et purifier celle-ci, il utilise la résistance de l'inosite vis-à-vis de l'acide azotique, laquelle est bien plus grande que celle des sucres.

Grands cristaux, transparents, clinorhombiques, perdant facilement leur eau de cristallisation à l'air avec efflorescence, de même à 100°. Si l'on chauffe l'inosite très prudemment, de petites quantités se subliment sans altération (984). Fusible à 218°. Dans l'acide acétique, l'inosite cristallise anhydre.

Elle se dissout à 10°,5 dans 16 parties d'eau; à 12°, dans 10 parties; à 24°, dans 6 parties; l'alcool dissout l'inosite d'autant plus difficilement qu'il est plus concentré.

L'inosite diffère des glucoses en ce sens qu'elle est *très résistante*, aussi bien vis-à-vis des acides que des bases; avec les *acides*, elle n'engendre *pas d'acide lévulique* (985); avec les *alcalis*, elle ne se colore *pas en jaune*, et elle ne *réduit pas* davantage les *solutions alcalines de cuivre*.

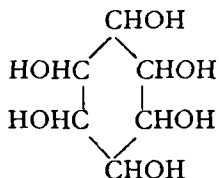
Chauffée avec de l'*acide oxalique*, l'*inosite* décompose celui-ci en acides formique et carbonique (1181).

L'inosite est *optiquement inactive*, et *incapable de subir la fermentation alcoolique*; mais elle subit la *fermentation lactique* au contact de la craie et du fromage; il se fait alors, suivant Vohl (986), de l'*acide lactique ordinaire (éthylidéno-lactique)*, tandis que, d'après Hilger (981), il se ferait, au contraire, de l'*acide éthyléno-lactique*, transformable par oxydation en acide malonique.

Maquenne a fait voir que l'inosite doit être comptée parmi

les *composés benzéniques*, car il a pu en tirer des *dérivés aromatiques*. Ainsi l'*acide iodhydrique* à 170° fournit du benzène, du phénol et du triiodophénol; mais c'est surtout l'action de l'*acide azotique* qui est décisive. Traitée par l'*acide azotique*, l'inosite engendre des substances colorables en orangé (V. *Réaction de Scheerer*), et Maquenne a pu retirer de ces produits la *tétroxyquinone* de Nietzki et Benckiser (987) $C^6H^4O^6$, puis l'*acide rhodizonique* $C^6H^2O^6$, la *perquinone*, *triquinoylbenzène* de Nietzki et Benckiser ou *acide oxycarboxylique* de Lerch (987 a) $C^6H^{16}O^{14}$ ou $C^6O^6 + 8H^2O$, et enfin l'*acide croconique* $C^5H^2O^5$.

D'après cela, on peut attribuer à l'*inosite* la structure



ou une structure analogue.

RECHERCHE QUALITATIVE DE L'INOSITE

L'inosite n'offre *pas* les *réactions des glucoses*.

Si l'on évapore sur un couvercle de porcelaine une parcelle d'inosite avec un peu d'*acide azotique étendu*, qu'on ajoute un peu d'*ammoniaque* et de *chlorure de calcium*, puis qu'on évapore de nouveau, il reste une masse colorée en rougeâtre (Scheerer). Suivant Seidel (1091), la réaction est plus belle si, après évaporation avec du chlorure d'ammonium ou de l'acétate de sodium, on ajoute du chlorure de baryum et qu'on abandonne le tout à lui-même. Suivant Gallois, on ajoute, à la solution d'inosite concentrée jusqu'à ce qu'elle ne forme plus que quelques gouttes, une goutte d'une solution d'*azotate mercurique*; il se fait un précipité, qui, si l'on chauffe, se colore en rose foncé et se décolore par refroidissement. Il ne faut pas qu'il y ait d'albuminates dans le mélange (974). La réaction de Scheerer repose sur la formation de *perquinone* et ses produits de décomposition (V. plus haut).

COMPOSÉS DE L'INOSITE

Suivant Cloetta, l'inosite fournit, par le *sous-acétate de plomb* et l'*ammoniaque*, un sel basique, d'abord gélatineux, puis semblable à de l'empois, $2C^6H^{12}O^6 \cdot 5PbO$, qui sert à la séparation de l'inosite (972).

Traitée par l'*acide azotique* et l'*acide sulfurique concentrés*, l'inosite est nitrée; de la masse précipitée par l'eau, on peut extraire des *éthers nitriques*: l'*inosite hexanitrique* $C^6H^6(AzO^3)^6$, et l'*inosite trinitrique* $C^6H^9(AzO^3)^3$, sous forme cristallisée. Le premier de ces composés est explosif (988).

Chauffée avec de l'*anhydride acétique* et un peu de *chlorure de zinc*, l'inosite fournit l'*inosite hexacétique* $C^6H^6(C^2H^3O^2)^6$, cristaux fusibles à 211° (1182); avec le *chlorure de benzoyle*, elle donne l'*inosite hexabenzoylique* $C^6H^6(C^7H^5O^2)^6$, cristaux fusibles à 258° , et aussi des produits intermédiaires.

Le *chlorure phosphoreux* ne réagit pas; le *chlorure phosphorique* réagit à 150° , le *bromure phosphorique* à une plus basse température; on n'a pu retirer de produits définis de ces réactions, ni y reconnaître la présence de l'*hexachlorure de benzène*.

Avec le *chlorure de sodium*, on n'obtient pas de combinaison. V. aussi *Combinaisons du dambose*.

V b. — Dambose $C^6H^{12}O^6$ (990) (Inosite)

D'après un travail récemment publié de Maquenne (1182), le « dambose » est parfaitement identique avec l'*inosite*. La *dambonite* et la *bornésite* sont respectivement les *éthers monométhylrique et diméthylrique* de l'*inosite*.

Girard a obtenu des cristaux de *dambonite* (V. *Dict. de Ladenburg*, t. IV, p. 463) en évaporant l'eau dans laquelle on avait pétri, pour le travailler industriellement, du *caoutchouc du Gabon* (n'dambo), ou bien encore en évaporant du *suc de caoutchouc brut*. La *dambonite* $C^8H^{16}O^6 + 3H^2O$ a été reconnue pour être l'*éther diméthylrique du dambose* $C^6H^{12}O^6$, car, chauffée avec de l'*acide iodhydrique* à 110° , elle fournit de l'*iodure de méthyle* et du *dambose*.

De même, lorsqu'on évapore l'eau qui a servi au travail du *caoutchouc de Bornéo*, on obtient la *bornésite* cristallisée $C^7H^{14}O^6$, laquelle, traitée par l'*acide iodhydrique*, se dédouble en *iodure de méthyle* et en *dambose*, et est donc le *dambose monométhylrique* (992) (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 446).

Le *dambose* $C^6H^{12}O^6$ (inosite) forme, suivant Girard, des cristaux blancs, fusibles à 230° (218° [1182]) avec décomposition; il est optiquement inactif et, du reste, peu susceptible de réagir, car ni la *lessive de potasse*, ni la *liqueur de Fehling*, n'ont d'action sur lui. Le *brome* agit à 180° , le *perchlorure de phosphore* à 150° , ce dernier fournit une substance à odeur camphrée. L'*acide azotique* fournit de l'*acide oxalique*, et les substances obtenues par Maquenne en partant de l'inosite.

Les *acides azotique* et *sulfurique concentrés* fournissent un *composé nitré explosif* (991):

L'*acide sulfurique concentré* donne de l'*acide dambose-sulfurique* qui fournit des sels de baryum et de plomb (V. les formules de Girard) et qui réduit la *liqueur de Fehling*.

Avec l'*acétate de plomb ammoniacal*, il se fait du *dambose plombique* $C^6H^{10}O^6Pb, PbO$, et avec une *solution de baryte* dans l'alcool méthylique, du *dambose barytique* $C^6H^{12}O^6, BaO$.

La *matézite* $C^9H^{17}O^9, CH^3$ et le *matéxodambose* $C^9H^{16}O^9$ ont été extraits par Girard du *caoutchouc* de Madagascar (appelé là-bas *matéza roritina*); ils ressemblent beaucoup à la *bornésite* et au *dambose*, possèdent les mêmes relations mutuelles; l'*acide iodhydrique* fournit du *matéxodambose* en partant de la *matézite*. Le *matéxodambose* est faiblement dextrogyre ($[\alpha]_D = 6^\circ$) et fond à 235° ; la *matézite* est plus fortement dextrogyre ($[\alpha]_D = 79^\circ$) et fond à 181° .

VI. — Scyllite $C^{11}H^{12}O^6$

Substance qui paraît voisine de l'*inosite*, extraite par Frerichs et Städeler (989) au moyen de l'alcool, des reins et du foie du chien de mer (*Scyllium canicula*), de la raie, et autres *poissons cartilagineux*. Prismes à saveur faiblement sucrée, moins solubles dans l'eau que l'inosite, insolubles dans l'alcool absolu, cristallisant plus facilement que l'inosite.

Très stable vis-à-vis des *acides* et des *alcalis*, n'offre pas les

réactions des sucres, mais *non* plus celles de l'inosite. Forme avec le *sousacétate de plomb* un précipité gélatineux, mais *pas d'éther nitrique* avec l'*acide azotique* de densité 1,3.

VII. — Quercine $C^6H^{12}O^6$

Corps très analogue à l'inosite, extrait par Vincent et Delachanal (1092) des eaux-mères de la quercite (p. 261).

La *quercine* cristallise avec de l'eau en grands prismes, très effloescents, et stables seulement à froid. La quercine cristallise anhydre en prismes clinorhombiques fusibles à 340° et solubles dans 60 parties d'eau. On n'a pas signalé de pouvoir rotatoire.

Avec l'*anhydride acétique*, il se fait de la *quercine hexacétique* $C^6H^6(C^2H^3O^2)^6$, longs cristaux fusibles à 301°.

La *quercine*, traitée par l'*acide azotique*, puis par le *chlorure de calcium*, fournit la réaction donnée par Scheerer pour l'inosite.

La *quercine* se distingue de l'inosite par son point de fusion élevé et sa faible solubilité dans l'eau.

VIII. — Bergénine, ou Bergénite, $C^6H^8O^4$

Sous ce nom, on a décrit une substance cristallisée, réduisant la liqueur de Fehling, extraite par Garreau et Machelart des saxifrages (988 b). Sa composition est celle d'un glucose moins $2H^2O$.

B. — SUBSTANCES QUI RENFERMENT PLUS D'HYDROGÈNE QUE N'EN EXIGE LA FORMULE D'UN HYDRATE DE CARBONE

a. — *Substances qui se rapprochent des glucoses par leurs propriétés, mais qui, cependant, renferment en moins 1 atome d'oxygène.*

I. — Isodulcite $C^6H^{12}O^5 + H^2O$

Syn. : *rhamnodulcite*, *sucré d'héspéridine*, *rhamnose* (1183).

L'*isodulcite* (1) s'engendre par voie d'hydrolyse, lorsqu'on traite par l'acide sulfurique étendu le quercitrin (1003, 1005) et

(1) V, deuxième partie, *Rhamnose* (Tra.f.)

la xanthorhamnine (1004); il se fait alors simultanément de la quercétine ou de la rhamnétine (1003). Au moyen d'alcool, on se débarrasse des impuretés qui empêchent la cristallisation. Anciennement, on l'avait optiquement inactive (1006) et sans doute moins pure.

De la *naringine*, glucoside des oranges vertes (« chinois ») et des fleurs d'oranger (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 483), on extrait par hydrolyse, au moyen de l'*acide sulfurique étendu*, de l'*isodulcite* (1007), qu'on avait décrite antérieurement sous le nom de *sucre d'hespéridine* (1008). Il se fait en même temps du *dextrose*; du moins Will (1009) a obtenu par la *phénylhydrazine* un mélange d'osazones d'où, au moyen de l'acétone, on peut retirer la *phénylisodulcitate* soluble dans ce liquide; il reste alors un résidu de *phénylglucosazone* fondant à 204°.

Rayman (1009 a) a tiré une grande quantité d'*isodulcite* d'un produit secondaire de l'industrie de l'écorce de quercitron, produit vendu sous le nom de *résine de quercitron*.

L'*isodulcite* forme de beaux cristaux brillants, à saveur sucrée, $C^6H^{12}O^5 + H^2O$. Séchée doucement, elle perd H^2O et fond à 90°, 9-93° (Hlasiwetz et Pfaundler ont trouvé 105-110°). Pour la forme cristalline, V. (1010).

La liqueur de Fehling est réduite à peu près comme dans le cas du dextrose: 1 centimètre cube de cette liqueur vaut 0^{gr},00522-0^{gr},00549 d'*isodulcite*; V. aussi (1183). Les solutions mercuriques alcalines sont aussi réduites; l'*isodulcite* montre en tout les réactions des glucoses, ainsi elle donne également avec l' α -naphtol et l'acide sulfurique une coloration violet bleu (1009 a).

100 parties d'eau dissolvent 56,3 parties d'*isodulcite* à 18°, et 69,97 parties à 30°. Densité à 20° (par rapport à l'eau à 4°), 1,4708 (1009 a).

Dextrogyre: $[\alpha]_D = 8^\circ, 1-9^\circ, 4$. Les solutions alcooliques offrent une rotation moindre, ou même sont lévogyres (1183).

L'*isodulcite* ne fermente pas au contact de la levure.

L'*isodulcite* fournit, suivant Will (1009), et E. Fischer et Tafel (1011), avec la *phénylhydrazine*, une *phénylosazone* $C^{18}H^{22}Az^4O^3$, fusible à 180°, plus soluble dans l'acétone que la phényldextrosazone. Suivant Rayman (1009 a), ce corps est $C^{30}H^{32}Az^4O^7$ et fond à 171°.

Avec l'aniline, il se fait une *isodulcité aniline* cristallisée $C^6H^{12}O^4.AzC^6H^3$, fondant à 118° (1183).

Une *solution alcoolique d'isodulcité*, additionnée d'*éthylate de sodium*, précipite de l'*isodulcité sodique* $C^6H^{12}O^6Na^2$ ou $C^6H^{12}O^5.Na^2O$ (1012).

Avec l'oxyde d'argent, l'*isodulcité* engendre, suivant Herzig, de l'aldéhyde éthylique et de l'*acide acétique* (1012 a, 1183) ; il y a donc lieu d'admettre un groupe méthyle dans l'*isodulcité*.

Oxydée par l'*acide azotique*, l'*isodulcité* fournit, d'après Malin (1013), de l'*acide isodulcétique* $C^6H^{10}O^6$, soit $C^6H^8O^8 + H^2O$?

Avec l'*acide azotique concentré* et l'*acide sulfurique*, on obtient une *isodulcité trinitrique*.

En chauffant l'*isodulcité* avec de l'*acide chlorhydrique étendu*, Rayman (1009 a) n'a pas obtenu d'*acide lévulique*, mais beaucoup de *substances humiques* et d'*acide formique*.

Par l'*amalgame de sodium*, on obtient un sirop.

L'action du *chlorure de benzoyle* engendre un mélange d'*éthers tri- et tétrabenzoylique* ; celle de l'*anhydride acétique* et de l'*acétate de sodium* fournit une *isodulcité tétracétique* $C^6H^8O(C^2H^3O^2)^4$, sous forme de masse résineuse (1009 a).

L'*isodulcité* possède la constitution des glucoses, cependant elle renferme en moins un atome d'oxygène.

b. — *Substances qui se rapprochent de l'inosite, par leurs propriétés, mais qui cependant renferment 1 atome d'oxygène en moins.*

II. — Quercite $C^6H^{12}O^5$

Syn. : *sucre de glands.*

Corps isomère avec l'*isodulcité*, très voisin de l'*inosite* et possédant la composition de l'*inosite* avec un groupe hydroxyle en moins, c'est-à-dire peut-être alcool pentatomique dérivé de l'*hexahydrobenzène* C^6H^{12} , soit $C^6H^7(OH)^5$; peut-être, du reste, possède-t-il aussi un groupe méthyle.

Préparé déjà depuis longtemps en partant des glands, par Braconnot (993) et aussi par Dessaignes (994), il a été dans ces derniers temps étudié de très près par Homann (995) et par Prunier (996), ce qui a permis d'établir sa constitution. Pour le

préparer, on épuise les *glands* par l'eau; l'extrait est bouilli avec de la *chaux*, filtré, neutralisé, additionné de levure, afin d'éliminer les sucres fermentescibles, et lorsque la fermentation est terminée, on évapore et on laisse cristalliser la *quercite*.

La *quercite* forme des cristaux solubles dans 8 à 10 parties d'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, le benzène, etc., fusibles à 222°. Elle est dextrogyre: $[\alpha]_D = +24^{\circ},27$. Chauffée dans le vide, elle laisse distiller d'abord de l'*ether quercitique* $C^1H^{22}O^9$, puis de la *quercitane* $C^6H^{16}O^4$ (V. plus bas), enfin de la *quinone*, de l'*hydroquinone*, du *pyrogallol*, etc.

La *quercite* est indifférente vis-à-vis des lessives alcalines et de la liqueur de Fehling.

Fondue avec de la *potasse*, la *quercite* fournit de l'*hydroquinone*, de la *quinone*, etc., aussi des *acides oxalique* et *malonique* (996).

Chauffée avec de l'*acide iodhydrique*, la *quercite* engendre du *benzène*, du *phénol*, du *pyrogallol*, et aussi de l'*iodure d'hexyle*, de l'*hexylène*, etc.

L'*acide bromhydrique* donne des *produits aromatiques* (996).

La *quercite* est inattaquable par les *acides minéraux étendus*.

L'*acide sulfurique concentré* fournit de l'*acide quercite-sulfurique* (V. plus bas) (993).

La *quercite* chauffée à 100° avec de l'*acide chlorhydrique fumant* paraît résister à ce traitement; si l'on emploie de l'*acide saturé* à 0°, et qu'on chauffe à 125-140°, il se forme, surtout après un chauffage prolongé, une série de *chlorhydrines* (996) (V. plus bas) et aussi des dérivés de la *quercitane* (V. plus bas).

L'*acide azotique oxyde* en formant de l'*acide oxalique*; il ne s'engendre pas d'*acide mucique*.

D'après Rayman (1009 a), la *quercite*, traitée par l'*iode* et la *potasse*, donne naissance à beaucoup d'*iodoforme*.

COMBINAISONS DE LA QUERCITE

L'*acétate de plomb ammoniacal* précipite la *quercite* sous forme de sel de plomb. Avec la *baryte*, on obtient une *quercite barytique* gommeuse $2C^6H^{10}O^5 \cdot BaO + 2H^2O$ (997).

Avec l'*acide chlorhydrique*, on obtient les *chlorhydrines* suivantes (996) :

Quercite monochlorhydrique $C^6H^{11}O^4Cl$. Cristaux fusibles à 198-200°;

Quercite trichlorhydrique $C^6H^9O^2Cl^3$. Cristaux fusibles à 135°;

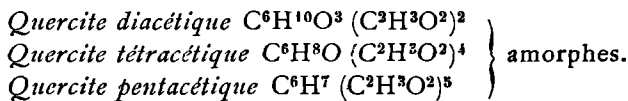
Quercite pentachlorhydrique $C^6H^7Cl^5$. Cristaux fusibles à 102°, solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène.

La *quercite monobromhydrique* $C^6H^{11}O^4Br$ s'obtient en cristaux d'une manière semblable, au moyen de l'acide bromhydrique.

L'*acide quercite-sulfurique* (998) est assez stable et cristallise, de même que ses sels. Chauffé avec de l'eau à 120°, il se décompose et donne un corps cristallisé en aiguilles qui n'est pas de la quercite.

L'*acide azotique concentré*, additionné d'acide sulfurique, forme de la *quercite pentanitrique* (995) $C^6H^7(AzO^3)^5$, masse amorphe, explosive, qui, traitée par le sulfure d'ammonium, régénère la quercite (997).

Chauffée huit à dix heures, ou plus longtemps, à 120-150° avec de l'anhydride acétique, la quercite engendre un pentacétate et, si l'action est moins prolongée, d'autres acétates :



Avec le cyanate de phényle à 165°, la quercite donne de la *quercite pentaphénylcarbamique* (1189) $C^6H^7(CO^2.AzH.C^6H^5)^5$, masse amorphe, soluble dans le benzène, fusible à 120-140°.

De même avec les *acides butyrique, tartrique, benzoïque et stéarique*, la quercite fournit les éthers correspondants (999, 1000), on a, par exemple, les *quercites mono-, tri- et pentabutyriques*.

Sous les noms d'*éther quercitique* et de *quercitane*, Prunier décrit deux corps qui prennent naissance lorsqu'on chauffe la quercite dans le vide à 240° (V. plus haut).

L'*éther quercitique* $C^{12}H^{22}O^9$ est fusible à 228-230°, sublimable; la *quercitane* $C^6H^{10}O^4$ est amorphe, hygroscopique, *dextrogyre*. Cette dernière s'obtient plus aisément en partant de la *quercitane monochlorhydrique*, produit accessoire de la réaction de l'*acide chlorhydrique* sur la quercite. Il paraît y avoir une *quercitane acétique*.

III. — *Pinite* C⁶H¹²O⁵

Substance de saveur sucrée, analogue à la quercite, trouvée par Berthelot (1001) dans une manne exsudée par le *Pinus Lambertiana* de Californie. Elle se rencontre dans les eaux mères de la cristallisation de la coniférine (1002).

On obtient la *pinite* au moyen de l'alcool, du noir animal, etc., sous forme de cristaux sucrés, durs, craquant sous la dent, fusibles au-dessus de 150°. Chauffée dans le vide un peu au-dessus de 300°, elle se détruit à peine. Fortement dextrogyre : $[\alpha]_D = 58^{\circ},6$. La *pinite* ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après ébullition avec les acides, elle ne fermente pas avec la levure.

Elle fournit des éthers avec quelques acides organiques (999); avec l'acide sulfurique, elle donne un acide conjugué.

Avec l'iodure de phosphore, on obtient une matière huileuse possédant l'odeur de l'acétone, du phénol et de l'aldéhyde salicylique.

Par l'acétate de plomb ammoniacal, on précipite une *pinite* plombique C⁶H¹²O⁵.2PbO.

L'acide chlorhydrique est sans action à la température de 100°.

IV. — *Sennite* C⁶H¹²O⁵

Syn. : *cathartomannite*.

Substance qui accompagne l'acide cathartique dans les feuilles de *séné*, qui doit être rangée à la suite de l'isodulcite et qui possède une saveur presque aussi sucrée que celle du saccharose.

Obtenue assez pure et avec une autre formule par Dragendorff et Kubly (1089), moins pure par Keussler (1090), pure et en plus grande quantité par Seidel (1091).

On épuise par l'eau les feuilles de *séné*, on évapore l'extrait, on purifie par l'alcool, etc., et on enlève par l'oxyde de plomb l'acide cathartique, etc.; on précipite le plomb par l'acide sulfhydrique et, après avoir évaporé à consistance sirupeuse, on abandonne le tout pendant longtemps, dans un dessiccateur chargé de chaux vive; la *sennite* cristallise.

Cristaux fusibles à 185°,6, solubles dans 1,75 partie d'eau,

47 parties d'alcool à 90°, 440 parties d'alcool absolu ; soluble aussi dans l'alcool méthylique.

Dans les solutions à 15 0/0 environ, $[\alpha]_D = 65^\circ, 22$. La sennite ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Évaporée avec de l'acide azotique, puis avec de l'ammoniaque, de l'acétate de sodium et du chlorure de calcium ou de baryum, la sennite fournit une coloration rougeâtre.

L'acide azotique ne produit pas d'acide mucique.

On obtient la sennite calcique $C^6H^{10}O^5Ca$, la sennite barytique $C^6H^{10}O^5Ba$, la sennite plombique $C^6H^{10}O^5Pb$, en mélangeant des solutions des bases respectives, avec une solution alcoolique de sennite. L'anhydride carbonique ne précipite pas complètement la chaux du sel calcique.

Par l'anhydride acétique à 120°, on obtient une sennite pentacétique $C^6H^7(C^2H^3O^2)^5$, amorphe.

Les acides azotique et sulfurique engendrent une sennite pentanitrique $C^6H^7(AzO^3)^5$, amorphe, détonante.

V. — Quinovite $C^6H^{12}O^4$

Syn : *sucre de quinova*.

Substance de saveur douce, puis fortement amère, qui s'engendre lorsqu'on hydrolyse par les acides étendus les α - et β -quinovines (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 451) et que Hlasiwetz a considérée comme $C^6H^{12}O^5$ (mannitane). Suivant Liebermann et Giesel (1187), sa composition est $C^6H^{12}O^4$, et, d'après eux, ainsi que d'après Oudemans (1187), il convient d'abandonner le nom de *sucre de quinova*.

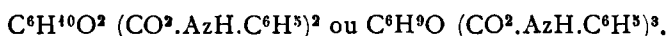
La quinovite est amorphe ; on peut la distiller sans altération lorsqu'on opère sur de petites quantités. Elle bout vers 300°.

La quinovite est dextrogyre : $[\alpha]_D = 78^\circ, 4$; elle réduit la liqueur de Fehling, elle ne fermente pas au contact de la levure.

Avec l'acide azotique, elle donne de l'acide oxalique.

La quinovite triacétique $C^6H^9O(C^2H^3O^2)^3$ se forme lorsqu'on traite la quinovite à 160° par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium. Cristallisée, fond à 46-47°, bout à 303°.

Par le *cyanate de phényle* (1188), il se fait de la *quinovite* di- ou *triphénylcarbamique*



V. — Mannite et Isomères

ALCOOLS HEXATOMIQUES DE LA FORMULE $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$

Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction aux *Hydrates de Carbone*, les *mannites* doivent être considérées comme des alcools hexatomiques $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$, avec position normale des atomes de carbone, soit :



On peut *passer des mannites aux hydrates de carbone et inversement*; ainsi, l'on peut faire du *lévulose (mannitose)* avec de la *mannite* et, inversement, faire de la *mannite* en partant du *lévulose* ou du *dextrose*, ou de la *dulcite* en partant du *galactose*, par voie d'hydrogénation, comme on l'a déjà dit; de même, il s'engendre de la *mannite* dans la *fermentation visqueuse*.

Quelques-uns des alcools pentatomiques $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5$ (par exemple, *pinite?*, *isodulcite*) offrent la composition d'*anhydrides des mannites*; cependant, on ne connaît pas de relations entre ces corps et les mannites.

I. — Mannite $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$

Syn. : *sucré de manne*.

La *mannite* a été d'abord trouvée par Prout dans la *manne* qui exsude du frêne à manne, et par lui préparée sous forme

de fines aiguilles (1014). (D'autres drogues, connues sous le nom de mannes, renferment souvent d'autres substances; ainsi la manne du Sinaï contient du *saccharose* et des *glucoses*) (1015). (V. aussi *Mélitose* et *Méléxitose*.)

Depuis, on a rencontré la *mannite* dans beaucoup d'autres végétaux (1014) : racines, feuilles, tiges, et aussi dans les champignons et les algues. A ce point de vue, on l'a signalée dans la fausse oronge (*Agaricus muscarius*) (1016), dans l'*Agaricus integer*, qui contient en mannite jusqu'à 20 0/0 de sa substance sèche (1017), etc.; on peut remarquer encore sa présence dans quelques algues marines, comme la *Laminaria saccharina* (1018) qui, lorsqu'on la dessèche, s'incruste de petites aiguilles.

On a trouvé de la *mannite* dans l'*urine des chiens*, surtout après qu'on a administré à ceux-ci de la morphine (1018 a).

Dans les *fermentations lactique* et *mucilagineuse* du saccharose et du dextrose, il s'engendre, entre autres substances, de la *mannite*; ainsi, on la trouve, comme produit accessoire de la *préparation de l'acide lactique* (1019 a), ou dans le *jus de betterave* devenu visqueux (1019), ou parfois dans le *vin*. On l'a rencontrée aussi dans le *cidre* (1020).

Le *dextrose*, et aussi le *lévulose* (V. ces mots), traités par l'*amalgame de sodium*, engendrent de la *mannite*, et des recherches précises ont fait voir que c'est bien la même mannite qui s'engendre dans les deux cas (1021). L'*acide gluconique*, après une réaction prolongée de l'amalgame de sodium, engendre de la mannite (1022); il n'en serait cependant pas ainsi, d'après Herzfeld (1022 a).

Pour *préparer* la mannite, on utilise, en outre des champignons indiqués et des *laminaires* (on peut avoir ces derniers en aussi grande quantité qu'on veut), la *manne en larmes*, qu'on fait bouillir avec l'alcool, qu'on filtre et qu'on fait recristalliser plusieurs fois, après décoloration par le noir.

La *mannite* constitue de belles aiguilles ou prismes fusibles à 165-166°, et de densité 1,485-1,489 (par rapport à l'eau à 4°) (1023).

La *mannite*, si toutefois elle est optiquement active, n'est que très faiblement lévogyre : $[\alpha]_D = -0^{\circ},03$ (1024); mais, si l'on ajoute de l'*acide borique*, des *borates* ou des *paratungstates*, elle devient *dextrogyre*, tandis qu'en présence d'autres substances, comme les alcalis, elle devient *lévogyre*.

La *mannite* se dissout à la température ordinaire dans 6 parties d'eau, on observe un abaissement de température. A 16°, 100 parties d'eau dissolvent 16 parties de mannite (1026).

Chauffée à son point de fusion, la *mannite* se sublime en petite quantité sans altération. Si l'on opère sur de plus grandes quantités, on obtient des anhydrides (V. plus bas).

La *mannite* est inaltérable à l'air; traitée par l'*ozone* ou bien par la *mousse de platine* au contact de l'air, elle forme, suivant Gorup-Besanez, du *mannitose* (293) (*lévulose* [294]) (V. plus bas) et de l'*acide mannitique* $C^6H^{12}O^7$ (peut-être *acide gluconique*?).

Au contact de l'*acide azotique*, la mannite s'oxyde en formant des *acides saccharique, racémique* (1027), *tartrique*, qui passent ensuite à l'état d'*acide oxalique*. La formation d'*acide mucique* qui a été parfois signalée, provient d'impuretés de la manne (peut-être d'un mélange de *dulcite*, Tollens).

D'autres *substances oxydantes*, telles que le *permanganate de potassium* (1038 a), et aussi le *bioxyde de manganèse* ou le *chromate de potassium* en présence d'*acide sulfurique*, engendrent de l'*acide carbonique*, l'*acide formique*, puis des *produits à odeur piquante*, un peu d'*acide tartrique*, et aussi le corps appelé *mannitose* par Gorup-Besanez et qui, d'après Dafert (294), est du *lévulose*.

Enfin, il s'engendre en même temps, suivant E. Fischer (1030 a) une autre substance qui fournit un *dérivé phénylhydrazinique*, presque incolore $C^{12}H^{18}Az^2O^8$, fusible à 188° et qu'on a provisoirement appelée *isomannitose* (1).

On avait signalé un *acide dioxy-isocitrique* (1028), qui ne posséderait pas une structure normale, et d'après lequel on devrait conclure en attribuant à la mannite une structure semblable; mais, d'après des recherches récentes, ce produit ne prend pas naissance (1029).

Chauffée avec l'*ammoniaque*, la *mannite* engendre des dérivés bruns *azotés* (1030).

Distillée avec la *chaux*, elle fournit de la *métacétone* ou des produits semblables (1047).

Avec un mélange d'*acides azotique et sulfurique concentrés*, il se fait de la *nitromannite* (V. plus bas).

(1) V., du reste, deuxième partie, *Mannite et Mannose*, pour les produits d'oxydation de la mannite (*Trad.*).

L'*iodure de phosphore* distillé avec la mannite fournit un mélange de liquides huileux iodifères, parmi lesquels on remarque l'*iodure de méthylène* (1031), car on peut en tirer de l'oxyméthylène.

L'*acide iodhydrique* fournit du β -*iodure d'hexyle* (1032) : on distille 1 partie de mannite avec 12,5 parties d'acide iodhydrique de densité 1,26, en ajoutant de temps à autre un peu de phosphore, et opérant dans un courant d'anhydride carbonique; 96 grammes de mannite fournissent 83 grammes d'iodure (V. aussi Domac) (1191). Le β -iodure d'hexyle possédant une structure normale (c'est l'*ether iodhydrique du méthyl-normalbutylcarbinol*, iodo-2-hexane $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CHI}.\text{CH}^3$), la mannite doit posséder, elle aussi, la *structure normale*.

Les *acides phosphorique* ou *sulfurique* fournissent des acides conjugués; il en est de même de l'*acide chlorosulfurique* et de l'*acide borique* (V. plus bas).

L'*acide chlorhydrique* fournit des *chlorhydrines*. (V. plus bas).

Le *perchlorure de phosphore* fournit une *mannito-tétrachlorhexine* huileuse $\text{C}^6\text{H}^6\text{Cl}^4$ (1033) (V. plus bas).

Suivant Berthelot et autres, les *acides organiques* fournissent, avec la mannite fonctionnant comme alcool hexatomique, différents *ethers* (V. plus bas); du reste, ceux-ci dérivent en partie d'un *anhydride de la mannite*.

L'*acide formique*, et aussi l'*acide oxalique*, qui, chauffé, se décompose en donnant de l'*acide formique*, fournissent l'*ether formique de la mannitane*, qui se dédouble ensuite en formant une huile épaisse, bouillant dans le vide à 157°, de composition $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$ (Henninger) (1034). En outre, Fauconnier a obtenu un corps bouillant à 107-109°, sous la pression ordinaire (1035).

Distillée avec 2 molécules de *sel ammoniac*, la mannite fournit une base bouillant à 170°, la *mannitine* $\text{C}^6\text{H}^8\text{Az}^2$ (1036), soluble dans l'éther et dans l'alcool, vénéneuse à haute dose; 2 kil. de mannite donnent 15 grammes de cette base.

La mannite est très soluble dans l'*aniline* (1037).

En chauffant à 200-240° de la mannite avec de l'*aniline* ou du *chlorhydrate d'aniline*, il se fait de l' α -*naphtylamine* et d'autres bases, et aussi des résines (1038).

La mannite n'offre aucune des *réactions des glucoses*; elle ne réagit après une courte ébullition, ni sur les *lessives alcalines*, ni

sur la *liqueur de Fehling*; si l'on prolonge longtemps le contact, surtout à chaud, avec de la liqueur de Fehling, ou avec de l'oxyde cuivrique et de la chaux, il se sépare de l'oxyde cuivreux (Bodenbender [1038 a]).

Au contact de la craie et des *tissus organiques* les plus divers, et aussi avec la *levure* et le *fromage blanc*, la *mannite* fermente, suivant Berthelot, et engendre de l'alcool, des *acides lactique* et *butyrique*, et aussi d'autres produits; au contact du tissu du testicule, il se forme aussi un peu d'un glucose (*lévulose?*) (296, 296 a). V. aussi A. Brown (1039).

COMBINAISONS AVEC LES BASES

Les *solutions de mannite* s'emparent de la *chaux*, de la *baryte*, de la *strontiane* (Ubal dini [1039 a], Hirzel [1040]); l'alcool précipite des liqueurs filtrées les combinaisons en question: ce sont des corps amorphes, aisément décomposables, par l'*acide carbonique*, par exemple.

Mannites barytiques $C^6H^{14}O^6 \cdot 2BaO$ et $C^6H^{14}O^6 \cdot 2BaO + 5H^2O$ (1039 a) et encore $2C^6H^{14}O^6 \cdot BaO$ (1040).

Mannites strontianiques $2C^6H^{14}O^6 \cdot SrO$ et $2C^6H^{14}O^6 \cdot SrO + 8H^2O$ (1039 a), et encore $4C^6H^{14}O^6 \cdot SrO$ (1040).

Mannites calciques $C^6H^{14}O^6 \cdot CaO$ et $C^6H^{14}O^6 \cdot CaO + 2H^2O$, — $2C^6H^{14}O^6 \cdot CaO$, — $C^6H^{14}O^6 \cdot 3CaO$ (1039 a), — $4C^6H^{14}O^6 \cdot 3CaO$ (1040). — Les résultats obtenus par les deux chimistes sont assez différents d'après cela.

Chauffées, ces substances deviennent rouge brique, puis se charbonnent (1041).

Mannite potassique (à 25,1 0/0 de potasse) et *mannite sodique* (à 21,6 0/0 de soude); ces corps se précipitent lorsqu'on ajoute de l'alcool à des solutions de mannite dans les lessives de potasse ou de soude (1041).

D'après des recherches récentes, il ne paraît pas exister de combinaisons de la *mannite* avec le *sel marin*.

Mannite plombique $C^6H^{10}O^6Pb^2$ (1047), s'obtient lorsqu'on précipite une solution de mannite par l'acétate de plomb ammoniacal (1180).

Mannito-azotate de plomb $C^6H^8O^6Pb^1(AzO^3)^2 + 2H^2O$, obtenu par Smolka (1042), lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de *mannite* et d'*azotate de plomb*; poudre qui détone par l'action de la chaleur.

Comme le sucre, la glycérine, l'acide tartrique, etc., la *mannite* empêche les précipitations des sels métalliques par un excès d'alcali; on peut donc remplacer l'acide tartrique par la *mannite* dans la préparation de la liqueur de Fehling (1082).

AUTRES COMBINAISONS DE LA MANNITE

Chlorhydrines, etc. — *Mannite dichlorhydrique* $C^6H^{12}O^4Cl^2$ (1044, 1045). — On chauffe 1 partie de *mannite* avec 10 parties d'*acide chlorhydrique* saturé à 0°; il s'engendre une *dichlorhydrine de la mannite*, qui, dans le dessiccateur à acide sulfurique et à chaux, cristallise à la longue en petites tables. Fusible à 174°; $[\alpha]_D = -3^{\circ},5-3^{\circ},9$.

L'eau chaude la dédouble en *mannitane monochlorhydrique* (V. ce mot).

Berthelot a trouvé une *dichlorhydrine* d'une autre composition.

Par les *acides azotique* et *sulfurique*, elle fournit une *mannite dichlorhydrique-tétranitrique* $C^6H^8Cl^2(AzO^3)^4$, fines aiguilles détonantes, fusibles à 143°.

Avec l'*amalgame de sodium*, la *mannite dichlorhydrique* perd HCl, en fournissant de la *mannitane monochlorhydrique*, puis du β -*mannide* (V. ce mot) (1045).

Mannite dibromhydrique $C^6H^{12}O^4Br^2$, s'engendre au moyen de l'*acide bromhydrique*, et se décompose à la façon de la *chlorhydrine*. Fusible avec décomposition à 178°.

Traitée par les *acides azotique* et *sulfurique*, elle fournit une *mannite dibromhydrique-tétranitrique* $C^6H^8Br^2(AzO^3)^4$, longues aiguilles, fusibles à 140°.

b. Éthers acides :

Acide mannite-disulfurique $C^6H^{12}O^4(SO^4H)^2$.

Acide mannite-trisulfurique $C^6H^{11}O^3(SO^4H)^3$.

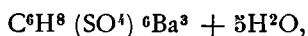
Ces acides prennent naissance lorsqu'on mélange de la man-

nite avec de l'*acide sulfurique concentré*; suivant Knop et Schnerdmann (1046), il se fait de l'*acide trisulfurique*, tandis que, d'après Favre (1047) et Berthelot, il s'engendrerait de l'*acide disulfurique*. Ces acides sont solubles dans l'eau, fournissent une série de sels amorphes ou cristallisés et, sous l'influence de l'eau, se décomposent, en leurs éléments, avec élévation de température.

Acide mannite-tétrasulfurique $C^6H^{10}O^2(SO^4H)^4$.

Acide mannite-hexasulfurique $C^6H^8(SO^4H)^6$ (1048).

Si l'on mélange de la mannite avec de l'*acide chlorosulfurique* et qu'on décompose avec beaucoup de soin ce mélange par l'eau glacée, on obtient l'*acide hexasulfurique*, qui fournit des sels très solubles, parmi lesquels le *sel de baryum* :



offre la propriété d'être précipité par l'alcool, sous forme d'une huile, qui se transforme ensuite en une modification grossièrement cristallisée, tout à fait insoluble dans l'eau. Cet acide est dextrogyre : $[\alpha]_D = 24-25^\circ$.

Si l'on procède avec moins de prudence, lors de la dilution et de la neutralisation du mélange primitif, on obtient l'*acide tétrasulfurique*, qui fournit, en tous cas, des sels amorphes et est faiblement dextrogyre : $[\alpha]_D = 9^\circ$.

Acides mannite-boriques (1049). — Si l'on chauffe pendant sept à huit heures à 150° de la mannite avec de l'*acide borique hydraté*, il se dégage de l'eau, et il se fait divers composés amorphes.

Acide mannite-tartrique $C^{30}H^{36}O^{35}$. — Acide hexatomique, amorphe, se produisant lorsqu'on chauffe ensemble de la mannite et de l'acide tartrique; saturé par la chaux ou la magnésie, il produit des sels difficilement solubles. (Berthelot [1057, 1192]).

c. *Éthers*. — *Mannite hexanitrique* $C^6H^8(AzO^3)^6$.

Connue depuis longtemps sous le nom de *nitromannite*, et recommandée pour le chargement des capsules fulminantes, etc. (V., entre autres, 1050). S'engendre lorsqu'on traite la mannite par l'*acide azotique* de densité 1,5 et l'*acide sulfurique concentré*,

qu'on ajoute un excès d'eau, et qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Aiguilles blanches, fusibles à 68-72°.

Détone lorsqu'on la chauffe; détone violemment sous le choc du marteau, à la façon du fulminate de mercure. Sur sa vitesse d'explosion, V. (1051).

La *nitromannite* est dextrogyre : $[\alpha]_D = 40-42^\circ$ (1052).

Il existe aussi des *nitromannites moins nitrées* (1053).

Traitée par le *sulfure d'ammonium*, la nitromannite régénère la *mannite* (1054).

Éthers des acides organiques :

L'*ether formique* $C^6H^{12}O^1(CHO^3)^2$ (?) semble prendre naissance lorsqu'on chauffe la *mannite* avec de l'*acide oxalique* (1054 a) (V. aussi plus haut).

Éthers acétiques. — La *mannite* et l'*anhydride acétique* (1055) fournissent, en outre des *mannitane mono-* et *tétracétique*, un peu d'une

Mannite hexacétique $C^6H^8(C^2H^3O^3)^6$ cristallisée, fusible à 400°. Ce corps s'engendre plus vite et plus facilement si l'on ajoute un peu de chlorure de zinc (1056). Fusible à 420°.

Traitée par le *cyanate de phényle* (1188), la *mannite* donne de la *mannite penta-phénylcarbamique* $C^6H^9O(CO^2.AzH.C^6H^5)^5$, fusible à 250-260°.

Un grand nombre d'*éthers* de la *mannite*, ou aussi de la *mannitane* (V. plus bas), ont été préparés par Berthelot (1057), avec les acides organiques les plus variés, *acides butyrique, palmitique, stéarique, oléique, benzoïque, quinovique, tartrique*. Ce sont, pour la plupart, des substances amorphes sirupeuses, provenant du remplacement, dans 1 molécule de *mannite*, de 1, 2 ou 3 hydroxyles par des radicaux acides; ces corps, traités par l'eau ou les alcalis, se dédoublent en *acide correspondant* et en *mannitane* (V. plus bas), laquelle régénère souvent de la *mannite*. (Pour plus de détail, voir les mémoires originaux.)

d. Anhydrides de la mannite. — Si l'on chauffe de la *mannite* seule, particulièrement dans le vide ou même avec de l'eau, à une haute température, il y a élimination d'eau et formation d'*anhydrides*; ceux-ci se forment toujours (notamment la *mannitane*) lorsque l'on chauffe la *mannite* avec des acides. Aussi se forme-t-il toujours, en outre des *éthers* de la *mannite*, plus haut

décrits, des éthers des *anhydrides de la mannite* (V. *Mannitane*) et lorsqu'on décompose les *éthers de la mannite* on obtient toujours le *premier anhydride de la mannite* (*mannitane*).

Ces corps avaient été obtenus antérieurement par Berthelot notamment, sous forme de produits amorphes, sirupeux ou gommeux ; cependant, dans ces derniers temps, divers auteurs, surtout Bouchardat (1057 a) et Fauconnier (1058) les ont préparés sous forme cristalline, en sorte que plus de lumière a été apportée sur ces questions.

Nous devons nous borner ici à un court exposé des anhydrides cristallisés et à de simples indications au sujet des substances amorphes.

On peut citer :

α. *Éther mannitique* (C⁶H¹²O⁵)₂O, s'obtient lorsqu'on chauffe de la *mannite* avec de l'eau à 180°. Masse résineuse jaune, à saveur sucrée et amère à la fois : [α]_D = — 5°,6.

β. *Premier anhydride. Mono-anhydro-mannite. Mannitane* C⁶H¹²O⁵.

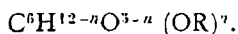
Obtenue depuis longtemps par Berthelot, étudiée de nouveau par G. Bouchardat (1057 a) et par Vignon (1059).

Sur le mode de formation (V. plus haut). Le plus simple est de chauffer pendant une heure et demie la *mannite* avec le quart de son poids d'eau à 295°.

Gomme amorphe, neutre, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, *cristallisant* après quelques mois d'exposition à l'air sec. *Lévogyre* ; on a pour les cristaux : [α]_D = — 24-25°.

Avec l'acide *formique*, elle donne les mêmes produits que la *mannite* (1060).

Comme la *mannite*, la *mannitane* engendre aussi des *éthers*, et une partie de ces derniers prennent naissance directement avec perte d'eau, lorsqu'on traite la *mannite* par les acides correspondants. C'est ainsi que, suivant Berthelot, Bouchardat, Grange, van Bemmelen et autres, on prépare les *éthers de la mannitane*, formés par les *acides acétique, butyrique, stéarique, succinique, citrique*. Si l'on appelle R un radical acide, ils possèdent la formule générale :



Ainsi :

Mannitane diacétique $C^6H^{10}O^3 (C^2H^3O^2)^2$ (1057 a).

Mannitane tétracétique $C^6H^8O(C^2H^3O^2)^4$, cristallise en aiguilles;
 $[\alpha]_D = + 23^\circ$.

Mannitane monochlorhydrique $C^6H^{11}O^4Cl$.

Mannitane tétranitrique $C^6H^8O(AzO^3)^4$ (1059), amorphe ;
 $[\alpha]_D = + 53^\circ,3$, etc.

γ. *Deuxième anhydride. Di-anhydromannite. Mannide* $C^6H^{10}O^4$.
Isomannide.

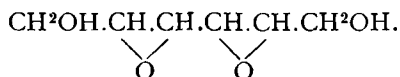
Obtenu antérieurement à l'état amorphe par Berthelot (1061) ; préparé à l'état cristallisé par Fauconnier (1058) et décrit par lui sous le nom d'*isomannide* ; préparé encore par Alekhine (1058).

Suivant Fauconnier, on chauffe 200 grammes de mannite au réfrigérant ascendant pendant vingt-quatre heures avec 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré ; au bout de vingt-quatre heures, on distille dans le vide au bain-marie. Il reste un sirop brun qui dépose peu à peu des cristaux de *mannitane* qu'on sépare de l'eau mère au moyen de l'alcool. La solution évaporée, puis distillée dans le vide fournit un produit cristallisé bouillant à 176° sous la pression de 3 millimètres, que, par cristallisation, on peut obtenir en grands cristaux.

Il est très soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool méthylique ou éthylique, insoluble dans l'éther, *dextrogyre* : $[\alpha]_D = 91^\circ,4$; les solutions alcooliques ou méthylalcooliques ont une rotation plus forte. Fusible à 187° .

Il ne s'altère pas au contact de l'eau ; chauffé longtemps avec de l'acide chlorhydrique (solution saturée à 0°), il fournit de la *mannite dichlorhydrique* fondant à 174° (V. plus haut). Ni le brome, ni l'hydrogène naissant n'agissent sur lui.

Avec différents acides et aussi avec le perchlorure de phosphore, il s'engendre des combinaisons dans lesquelles 2OH sont remplacés par des résidus d'acides. Fauconnier pense que le *mannide* (*isomannide*) a pour formule :



Mannide dichlorhydrique $C^6H^8O^2Cl^2$.

Se forme lorsqu'on traite le *mannide* par le perchlorure de

phosphore. Fond à 49°, bout à 143° sous la pression 43 millimètres ; odeur et saveur piquantes. Il est très stable.

On ne sait pas si le *mannito-tétrachlorhexine* $C^6H^6Cl^4$, liquide huileux, obtenu par Bell (1033) dans la réaction du perchlorure de phosphore sur la *mannite* et la *dulcite* se rattache au *mannide*.

Mannide acétique $C^6H^9O^3.C^2H^3O^2$.

Mannide diacétique $C^6H^8O^2 (C^2H^3O^2)^2$.

Le premier, huile bouillant dans le vide à 185-187°, s'engendre par l'action du chlorure d'acétyle sur l'isomannide ; le second formé par celle de l'anhydride acétique sur l'isomannide, est une huile épaisse bouillant à 197-198°.

Mannide diformique $C^6H^8O^2 (CHO^2)^2$. — Se produit lorsqu'on chauffe de l'isomannide avec de l'acide formique. Petites tables fusibles à 115°, bouillant dans le vide à 166°.

Mannide méthylque $C^6H^9O^1.CH^3$.

Mannide éthylique $C^6H^9O^1.C^2H^5$ (Fauconnier [1058]).

Ces éthers du *mannide* se produisent lorsqu'on chauffe cette substance à 125-150° avec de l'iodure de méthyle ou d'éthyle. L'éther méthylque bout dans le vide à 174°, et forme des cristaux fusibles à 44-45°, l'éther éthylique est liquide.

Geuther (1062) croit avoir trouvé dans l'acide butyrique de fermentation commercial, un éther du *mannide* $(C^6H^9O^3)^2O$ ou $C^{12}H^{18}O^7$, lequel s'était déposé en flocons.

Un autre *mannide*, le β -*mannide* a été obtenu par Sivoloboff (1045), en traitant la *mannite dichlorhydrique* par l'amalgame de sodium (V. plus haut). Cristaux prismatiques fusibles à 119°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Se sublime sans altération dans le vide à 200-210° ; $[\alpha]_D = 94^\circ$.

Une substance cristallisée en aiguilles, extraite par Rochleder des feuilles de l'*Abies pectinata*, l'*abiétite* $C^6H^8O^3$, est très analogue à la mannite ; elle offre la composition d'un anhydride de la mannite encore plus anhydre que la mannitane et le mannide (1046 b).

II. — Dulcite $C^6H^{14}O^6$

Syn : *dulcose, dulcine, mélampyrite, mélampyrine, évonymite.*

Alcool hexatomique analogue à la mannite et isomère avec elle, extrait pour la première fois et étudié par Laurent (1063),

puis par Jacquelin (1064), enfin par Berthelot (1065), en partant d'une *manne à dulcité* de Madagascar. D'après Gilmer (1069), sont identiques avec la *dulcité*, la *mélampyrite* ou *mélampyrine* obtenue par Hünefeld (1066) et par Eichler (1067) en partant du *Mclampyrum nemorosum* et autres végétaux, et aussi l'*évonymite* tirée par Kubel (1068) de l'*Evonymus europæus*.

On peut obtenir artificiellement la *dulcité* en traitant le *sucre de lait* ou le *galactose* par l'*amalgame de sodium* (366).

Pour *préparer* la *dulcité*, on fait recristalliser la *manne à dulcité* dans l'alcool, et l'on obtient 72 0/0 de *dulcité* pure (1069).

Si l'on veut partir des autres substance végétales, on l'obtient en faisant bouillir les jus, déféquant avec la chaux ou l'acétate de plomb, etc., évaporant; la *dulcité* cristallise.

Prismes souvent réunis en croûtes, fusibles à 186°, très solubles dans l'eau bouillante, solubles à froid dans 20 à 25 parties d'eau.

La *dulcité* ressemble beaucoup à la mannite et se comporte à peu près de la même manière vis-à-vis des réactifs, notamment de l'*acide iodhydrique*; il se fait alors le même β -*iodure d'hexyle* (1069, 1070). La *dulcité* possède donc, comme la mannite, une chaîne de 6 atomes de carbone disposés *normalement*. Cependant, vis-à-vis de l'*acide azotique*, elle se comporte autrement (V. plus bas).

Chauffée très prudemment, la *dulcité* paraît, comme la mannite, se sublimer en partie.

Chauffée plus fort et progressivement, elle perd de l'eau en formant un anhydride non cristallisé, la *dulcitane*, lequel, traité par l'eau et la *baryte* ou même par l'eau seule, régénère lentement la *dulcité* (1071), et qui possède un pouvoir rotatoire très faible (si toutefois il en possède un).

La *dulcité* est aussi *résistante* que la mannite, vis-à-vis de la *potasse*, de la *liqueur de Fehling*, etc.

Traitée par le permanganate de potassium, la *dulcité* fournit un glucose inactif (1071 a).

L'*acide azotique* engendre de l'*acide mucique* (13,4 0/0) (1063, 1072), ce qui démontre les relations de la *dulcité* avec le *galactose*; il se fait aussi de l'*acide racémique* et un *glucose*. Fischer et Tafel (1030 a, 1073) ont tiré du liquide d'oxydation une *phénylosazone* semblable aux *phénylglucosazones*.

A la suite de certaines *fermentations* au contact de la *craie* et du *fromage blanc*, la dulcité fournit jusqu'à 20 0/0 d'alcool. Au contact du tissu du testicule, elle fournit un *glucose* (1039).

Avec la *baryte*, la dulcité donne une *dulcité barytique* $C^6H^{14}O^6.BaO + 7H^2O$, qui, séchée sur l'acide sulfurique, donne $C^6H^{14}O^6.BaO + 3,5H^2O$ (Laurent).

La *dulcité* est précipitée par l'*acétate de plomb ammoniacal*.

On a décrit diverses combinaisons plombiques et cuivriques (1068, 1066).

La dulcité (mélampyre) se combine aussi avec d'autres bases; ainsi on a le sel cuivrique $C^6H^{14}O^6.3CuO + 0,5H^2O$ (1066).

a. Ethers, chlorhydrines, etc., et éthers acides de la dulcité. — Avec les *acides azotique* et *sulfurique* très concentrés, il se fait une *dulcité hexanitrique* $C^6H^8 (AzO^3)^6$, que Béchamp (1074) a appelée *trinitrodulcité*.

Aiguilles fusibles à 68-72°, détonantes, fournissant par décomposition spontanée la *dulcité tétranitrique* $C^6H^{10}O^2 (AzO^3)^4$.

Avec l'*acide sulfurique*, il se fait des acides conjugués; il paraît exister un *acide dulcité-trisulfurique* $C^6H^9O^3 (SO^4H)^3$, qui fournit un sel de baryum.

Suivant Claësson, il se fait par l'*acide chlorosulfurique* des *acides dulcitane-sulfuriques* (V. plus bas).

La dulcité, traitée par les *acides chlorhydrique* ou *bromhydrique* et aussi par les *acides organiques*, engendre des *éthers* qui, comme cela se passe pour la mannite, dérivent tantôt de la *dulcité*, tantôt de la *dulcité* moins H^2O , c'est-à-dire de la *dulcitane*; ces composés ont été étudiés par Berthelot et notamment par G. Bouchardat (1074 a) (V. plus bas).

Il existe aussi des produits d'addition (1074 a):

Dulcité et acide chlorhydrique (bromhydrique ou iodhydrique)
 $C^6H^{14}O^6.HCl + 3H^2O$, — $C^6H^{14}O^6.HBr + 3H^2O$, — $C^6H^{14}O^6.HI + 3H^2O$, corps cristallisés, aisément décomposables avec départ d'hydracide.

Dulcité dichlorhydrique $C^6H^{12}O^4Cl^2$; tables insolubles dans l'eau.

Dulcité dibromhydrique $C^6H^{12}O^4Br^2$, cristallisés.

Dulcité chlorobromhydrique $C^6H^{12}O^4ClBr$.

Les trois combinaisons étant dissoutes dans l'*acide azotique*

fumant et l'*acide sulfurique*, engendrent leurs *éthers tétranitriques*.

Dulcité dichlorhydrique-tétranitrique $C^6H^8Cl^2(AzO^3)^4$.

Dulcité dibromhydrique-tétranitrique $C^6H^8Br^2(AzO^3)^4$.

Dulcité chlorobromhydrique-tétranitrique $C^6H^8ClBr(AzO^3)^4$,
et aussi des *éthers* moins nitrés; tous ces corps sont cristallisés.

Acétates :

La *dulcité*, chauffée avec de l'*anhydride acétique*, avec du *chlorure d'acétyle*, ou même de l'*acide acétique cristallisable*, engendre divers *acétates* ou *éthers chlorhydro-acétiques*.

Dulcité diacétique $C^6H^{12}O^4(C^2H^3O^2)^2$, lamelles; $[\alpha]_D = + 0,8$.

Dulcité pentacétique $C^6H^9O(C^2H^3O^2)^3$, aiguilles fusibles à 163°.

Dulcité hexacétique $C^6H^8(C^2H^3O^2)^6$, lamelles fusibles à 171°.

Dulcité monochlorhydrique - pentacétique $C^6H^8Cl(C^2H^3O^2)^5$.
Fusible vers 160° avec décomposition.

Le *chlorure de benzoyle* forme avec la *dulcité* des *benzoates*.

Dulcité tétrabenzoylique $C^6H^{10}O^2(C^7H^5O^2)^4$, masse résineuse.

Dulcité hexabenzoylique $C^6H^8(C^7H^5O^2)^6$, cristaux fusibles à 147°.

La *dulcité* forme avec le *cyanate de phényle* (1188) de la *dulcité pentaphénylcarbamique* $C^6H^9O(CO^2.AzH.C^6H^5)^5$, fusible à 250-252°.

b. *Éthers, chlorhydrines, etc., et éthers acides de la dulcitane*. —
L'*acide chlorosulfurique* engendre un

Acide dulcitane-pentasulfurique $C^6H^9O(SO^3H)^5$, donnant un
sel de baryum pulvérulent (1075).

Berthelot (1076) a préparé et décrit des *éthers* formés par
l'*acide azotique* et par des *acides organiques*, tels que *butyrique*,
stéarique, *benzoylique*, *tartrique*.

G. Bouchardat a décrit les suivants :

Dulcitane diacétique $C^6H^{10}O^3(C^2H^3O^2)^2$. — Liquide épais :
 $[\alpha]_D = + 1^{\circ},52$.

Dulcitane tétracétique $C^6H^8O(C^2H^3O^2)^4$. — Résineuse :
 $[\alpha]_D = + 6^{\circ},52$.

Dulcitane tétrabenzoylique $C^6H^8O(C^7H^5O^2)^4$.

Parmi les *chlorhydrines, etc., de la dulcitane*, on a décrit les
suivantes :

Dulcitane monochlorhydrique $C^6H^{11}O^1Cl$. — Aiguilles fusibles
à 90°.

Traité par l'*acide chlorhydrique*, ce corps se transforme en *dulcite dichlorhydrique* et, par les *acides azotique* et *sulfurique*, en *dulcitane monochlorhydrique-tétranitrique* $C^6H^7Cl(AzO^1)^4$.

Dulcitane monobromhydrique $C^6H^{11}O^1Br$. — Aiguilles fusibles à 143° (ce chiffre s'applique peut-être à la dibromhydrique).
Forme un *produit nitré*.

Dulcitane tétrabromhydrique $C^6H^8OBr^4$; liquide.

La *dulcitamine* $C^6H^{15}O^1Az$ s'engendre lorsqu'on décompose par l'*ammoniaque* divers *éthers chlorhydriques*, etc., de la *dulcite* ou de la *dulcitane*, notamment lorsqu'on chauffe la *dulcitane monochlorhydrique* avec de l'*ammoniaque alcoolique*. Base énergique, amorphe.

Son *chlorhydrate* forme des aiguilles; son *chloroplatinate* $(C^6H^{15}O^1Az, HCl)^2PtCl^4$ cristallise en longues aiguilles.

III. — Perséite $C^6H^{14}O^6$

Substance confondue antérieurement avec la *mannite*, extraite des graines de *Laurus persea*, récemment étudiée à nouveau par Müntz et Marcano (1077). Les graines en question renferment 6 à 8 0/0 de *perséite*.

On l'obtient par un épuisement à l'alcool. Ce sont de fines aiguilles fusibles à $182^\circ,5-184^\circ$, qui (différence avec la *dulcite* qui fond à la même température), oxydées par l'*acide azotique*, ne fournissent *pas d'acide mucique*, mais de l'*acide oxalique*.

Vers 250° , il se fait un *anhydride* comparable à la *mannitané*.

Par les *acides azotique* et *sulfurique*, il s'engendre un *éther trinitrique* explosif.

IV. — Sorbite $C^6H^{14}O^6 + 0,5H^2O$

Obtenue, *au lieu de sorbose* ou *sorbine* (V. p. 97), par J. Bous-singault (1078), en partant du *jus de baies de sorbier*, soit frais, soit fermenté; voyez aussi Vincent (1078 a). La *sorbite* forme des solutions sirupeuses et cristallise lentement en mamelons et fines aiguilles. Chauffée, elle fond et se déshydrate lentement. Anhydre, elle fond à 110° .

Elle est *optiquement inactive* et *ne réduit pas la liqueur de Fehling*.

Traitée par l'*acide azotique*, elle ne donne *pas d'acide mucique*. Avec l'*acide sulfurique concentré*, elle fournit un *acide conjugué*, qui donne un sel de baryum soluble.

Distillée avec de l'*acide oxalique*, elle engendre un *éther formique* (1078 a).

V. — Arabite $C^6H^{12}O^5$?

Suivant Scheibler (1079) et Kiliani (1080), l'*arabinose*, traitée par l'*amalgame de sodium*, donne naissance à un corps cristallisant anhydre, analogue à la sorbite; fusible à 102° ; ce produit est l'*alcool pentatomique* (ou hexatomique), suivant la formule prise pour l'*arabinose* $C^6H^{12}O^5$ (ou ancienne formule $C^6H^{14}O^6$), correspondant à l'*arabinose*.

L'*arabite* offre une saveur sucrée, elle est *optiquement inactive* et sans action sur la *liqueur de Fehling*.

Si, lors de la réaction de l'*amalgame de sodium* sur l'*arabinose*, on n'a pas soin de saturer de temps en temps la liqueur par de l'*acide sulfurique*, il se forme un acide « organique » (1081).

VI. — Appendice

A. — TABLEAU DES QUANTITÉS EN MILLIGRAMMES DES DIFFÉRENTS SUCRES QUI, SUIVANT SOXHLET, CORRESPONDENT A 1 CENTIMÈTRE CUBE DES DISSOLUTIONS ALCALINES DE SELS MÉTALLIQUES, LORSQUE LES SUCRES SONT EN SOLUTION A 1 0/0 ET QUE LES SOLUTIONS DES SELS MÉTALLIQUES SONT EMPLOYÉES SANS ÊTRE ÉTENDUES.

Sucres.	Liqueur de Fehling.	Liqueur de Knapp.	Liqueur de Sachsse.
Dextrose	4,753	2,010	3,305
Lévilose	5,144	1,970	2,225
Sucre interverti..	4,941	1,990	2,660
Galactose.....	5,110	2,420	4,420
Lactose.....	6,757	3,100	4,660
Lactose interverti..		2,230	3,880
Maltose	7,780	3,150	5,060

B. — TABLEAU DES POINTS DE FUSION, DÉTERMINÉS JUSQU'À CE JOUR, DES DÉRIVÉS PHÉNYLHYDRAZINIQUES DES SUCRES ET DES SUBSTANCES ANALOGUES (V., pour plus de détails, les monographies de ces substances).

a. — *Phénylglucosazones de composition* $C^{18}H^{22}Az^4O^4$

Sucres.	Points de fusion.	Observations sur les solubilités
Dextrose	204-205°	
Lévulose (mannitose).	204-205°	
Galactose	193-194° (182°)	
Sorbose.....	162-164°	} Plus soluble dans l'alcool chaud que ses isomères.
Xylose.....	160°	
α -Acrose.....	204-205°	
β -Acrose.....	148°	} Plus soluble dans l'éther que l'osazone de l' α -acrose.

b. — *Osazones d'autres compositions*

Sucres.	Formules.	Points de fusion.
Formose.....	$C^{18}H^{22}Az^4O^3$	122-123°
Isodulcite.....	$C^{18}H^{22}Az^4O^3$ ($C^{30}H^{32}Az^4O^7$)	180° (171°)
Arabinose.....	$C^{17}H^{20}Az^4O^3$	157-158°
Érythrose.....	$C^{16}H^{18}Az^4O^3$	155-167°
Glycérose.....	$C^{15}H^{16}Az^4O$	131°
Lactose.....	$C^{21}H^{32}Az^4O^9$	200°
<i>Id.</i> (anhydride de l'osazone).....	$C^{24}H^{30}Az^4O^8$	223-224°
Maltose.....	$C^{24}H^{30}Az^4O^8$	190-191° (206°)
Acide glucuronique.	(V. plus bas)	114-115°

c. — *Combinaisons hydraziniques incolores (hydrazones)*

Sucres.	Formules.	Points de fusion.
Dextrose	$C^{12}H^{18}Az^2O^5$	144-145°
Galactose	$C^{12}H^{18}Az^2O^5$	158°
Isomannitose.	$C^{12}H^{18}Az^2O^5$	188° (1030 a, 1103)
Isodulcite....	$C^{12}H^{18}Az^2O^4$	159°
Lactose	$C^{18}H^{22}Az^2O^{10}$	

DEUXIÈME SECTION

SACCHARINES

ET ACIDES DÉRIVÉS DES HYDRATES DE CARBONE

Substances renfermant six atomes de carbone, voisines des hydrates de carbone, et le plus souvent obtenues en partant de ceux-ci, qui ne sont cependant pas neutres comme eux, mais ou bien sont de vrais acides par elles-mêmes, ou bien se changent en acides par fixation d'eau.

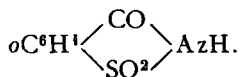
A. — Saccharines

Lactones d'acides pentatomiques et monobasiques

Sous le nom de *saccharines* et d'*acides sacchariniques*, on désigne des corps qui possèdent la composition des hydrates de carbone et qui s'engendrent par l'action des bases sur les glucoses. Il se fait, dans ces conditions, des sels des *acides sacchariniques* $C^6H^{12}O^6$ et, lorsqu'on a éliminé le métal et évaporé le liquide, il cristallise des *saccharines* $C^6H^{10}O^5$. Les *saccharines* sont les *anhydrides*, ou plus exactement les *lactones* des *acides sacchariniques*.

Il est à peine besoin de dire que ces *saccharines* proprement dites n'ont absolument rien de commun avec la « *saccharine* » ou *pseudosaccharine* (1) de Remsen, Fahlberg, List, employée pour sucrer; ce dernier corps est un *acide anhydro-ortho-sul-*;

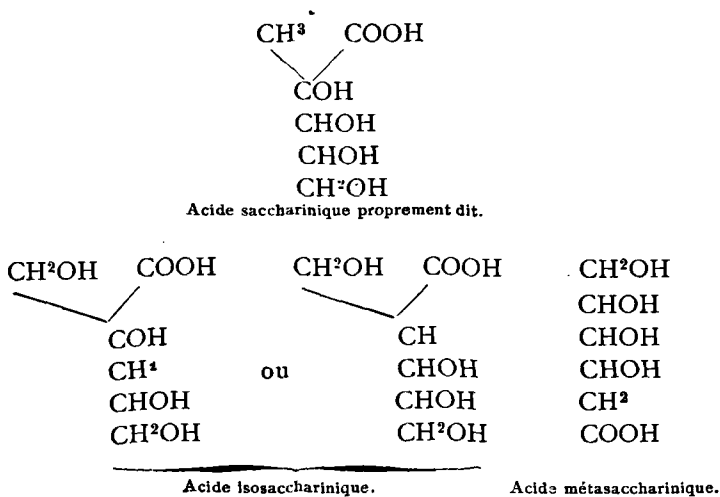
famine-benzoïque, amide (imide) benzoïque-sulfonique, ou sulfide benzoïque



La constitution des *acides sacchariniques* est connue d'une manière assez précise, surtout à la suite des recherches de Kiliani, qui a réussi à transformer ces produits en substances de la série grasse dont la composition est connue.

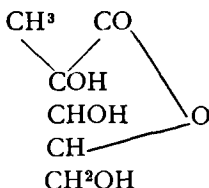
Les acides sacchariniques sont à la fois alcools tétratômiques et acides monobasiques, ils possèdent la formule $\text{C}^5\text{H}^7(\text{OH})^4\text{CO}.\text{OH}$. Les 6 atomes de carbone sont disposés normalement dans la *métasaccharine*, tandis que, dans la *saccharine* proprement dite et dans l'*isosaccharine*, 1 atome de carbone se trouve joint dans la position α à une chaîne normale en C^5 .

Suivant une grande vraisemblance, on a pour les acides sacchariniques les formules de structure suivantes, ou d'analogues :



Il y a lieu de remarquer, à ce propos, que la place du carboxyle, ainsi que celle du groupe H^2 , n'est pas déterminée avec une certitude absolue.

Les *saccharines* sont les *lactones des acides sacchariniques* ; ainsi, si l'on admet que la lactone possède une structure en γ , la *saccharine* proprement dite pourrait être :



I. — **Saccharine** proprement dite $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$, et **Acide saccharinique** proprement dit $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$

La *saccharine* a été retirée par Peligot (2) des produits de la réaction de la chaux sur le dextrose ou le lévulose, et étudiée par lui, puis par Scheibler (3), Liebermann et Kiliani (4). Scheibler a établi la formule de la *saccharine* et montré qu'il se fait d'abord du *saccharinate de calcium*, qui, par perte de chaux, engendre de la *saccharine*; Liebermann et Scheibler, puis Kiliani, ont élucidé la structure intime de la *saccharine*; von Lippmann (5) a trouvé de la *saccharine* dans les produits de l'osmose des mélasses de betteraves, qui proviennent, comme on sait, du jus sucré qui a été préalablement traité par la *chaux*.

Suivant Peligot et Scheibler, on fait bouillir des solutions de dextrose, de lévulose ou de sucre interverti avec de la chaux, jusqu'à ce que la masse devienne brune et tout à fait trouble; on filtre, on élimine l'excès de chaux par les acides carbonique et oxalique, on filtre et l'on évapore; au bout de quelques jours ou de quelques semaines, la *saccharine* cristallise.

Kiliani dissout 1 kilogramme de sucre brut interverti dans 9 litres d'eau, ajoute 100 grammes de chaux éteinte, et, après quatorze jours, encore 400 grammes de chaux éteinte; il abandonne la matière à elle-même pendant deux mois environ, en ayant soin d'agiter fréquemment, puis termine la préparation comme il a été dit plus haut; on peut obtenir ainsi 100 grammes environ de *saccharine*.

Le sel calcique de l'*acide saccharinique*, qui prend naissance dans la réaction, ne peut être isolé du liquide brut à cause de sa consistance gommeuse.

La *saccharine* constitue de grands prismes rhombiques (6) fusibles à 160-161°. Elle est un peu volatile sous l'action de la chaleur (7). 1 partie de saccharine se dissout dans 7,66 parties d'eau froide et dans une bien moins grande quantité d'eau chaude. Les solutions sont fortement *dextrogyres* $[\alpha]_D = 93^{\circ},5-93^{\circ},8$. On peut l'extraire de ses solutions aqueuses en agitant celles-ci avec de l'éther (8). Sa saveur n'est pas sucrée (von Lippmann), et elle n'est pas fermentescible. Traitée par l'*amalgame de sodium*, la *saccharine* fixe de l'*hydrogène* (9). Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Vis-à-vis des réactifs oxydants tels que l'*acide azotique*, la saccharine se montre plus stable que les glucoses, en sorte que, suivant Peligot et von Lippmann, on peut la débarrasser des glucoses qui l'accompagnent, en se servant de l'action destructive de l'*acide azotique*.

Avec l'*oxyde d'argent* (8) et aussi avec le permanganate de potassium (2), il se fait, en outre, des acides carbonique, formique, glycolique, etc., de l'*acide acétique*, ce qui, suivant Kiliani, prouve la présence d'un groupe méthyle dans la *saccharine*.

Par l'action de l'*acide azotique*, on obtient de la *saccharone* (V. plus bas).

D'après Liebermann et Scheibler (10) et aussi Kiliani (11), la *saccharine* traitée par l'*acide iodhydrique* au réfrigérant ascendant, fournit de l'*α-méthylvalérolactone* (appelée antérieurement saccharone par Scheibler), et celle-ci, traitée par l'*acide iodhydrique* à 200°, donne de l'*acide α-méthylvalérianique* (méthylpropylacétique ou méthyl-2-pentanoïque).

D'après Hermann et Tollens (12) la *saccharine* traitée par l'*acide chlorhydrique* ne donne point d'*acide lévulique* ; par la *potasse* en fusion, elle donne de l'*acide lactique* ; par l'*iode* et la *soude*, un peu d'*iodoforme*.

Avec le *cyanate de phényle*, on obtient à 165° la *saccharine tétraphénylcarbamique* $C^6H^6O (CO^2.AzH.C^6H^5)^4$ ou $C^6H^7O^2 (CO^2.AzH.C^6H^5)^3$, $CAzOC^6H^5$ (13). Cristaux fusibles à 230-240°, décomposables lorsqu'on les chauffe avec de la baryte.

Scheibler (14) a obtenu une *saccharine acétique*, sous forme d'huile épaisse.

Avec les bases, la *saccharine* se combine en donnant, non ses propres sels, mais ceux de l'*acide saccharinique* (V. plus bas) ;

elle est précipitée par le *sous-acétate de plomb ammoniacal* (2).

La *saccharine* traitée par les *alcalis* ou les *terres alcalines* donne des *saccharinates*; même au contact de l'eau seule, surtout à la longue ou après ébullition, il se fait en partie de l'*acide saccharinique*: il y a alors rupture de la liaison lactonique.

L'ACIDE SACCHARINIQUE $C^6H^{12}O^6$ ne peut être isolé à l'état libre, parce qu'il n'existe qu'à l'état de sels ou en solution; si l'on évapore celle-ci, il y a perte d'eau et cristallisation de *saccharine*.

Saccharinate de potassium $C^6H^{10}O^6K$. — Grandes lames clinorhombiques.

Saccharinate de sodium. — Amorphe, lévogyre: $[\alpha]_D = -17^{\circ},2(3)$.

Saccharinate de calcium $(C^6H^{10}O^6)^2Ca$. — Gommeux et friable: $[\alpha]_D = -5^{\circ},7$.

Saccharinate de zinc $(C^6H^{10}O^6)^2Zn$. — Amorphe.

Saccharinate de cuivre $(C^6H^{10}O^6)^2Cu + 4H^2O$. — Cristaux qui se déshydratent à 120° .

Chauffée longtemps à une douce chaleur avec de l'*acide azotique*, la *saccharine* fournit de grands cristaux de:

SACCHARONE $C^6H^8O^6 + H^2O$ (4). — Acide lactonique monobasique, lévogyre; $[\alpha]_D = -6^{\circ},1$. La substance desséchée fond à $145-156^{\circ}$ en se décomposant.

Saccharone sodique $C^6H^7O^6Na$. — Cristaux incolores, cristallisant aussi avec de l'eau, $C^6H^7O^6Na + H^2O$.

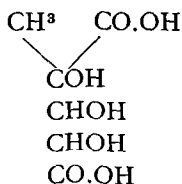
Saccharone ammonique $C^6H^7O^6AzH^4$. — Cristallisée.

Saccharone cuivrique, amorphe.

Les *solutions de saccharone* ne sont pas précipitées par l'azotate d'argent, mais bien par le *sous-acétate de plomb*.

Sous l'influence des alcalis, des terres ou même de leurs carbonates, la *saccharone* se convertit en *acide saccharonique* $C^6H^{10}O^7$.

Celui-ci, traité par l'oxyde d'argent, engendre encore de l'*acide acétique*; c'est un acide bibasique et pentatomique:



Saccharonate de sodium $C^6H^8O^7Na^2$, difficilement cristallisable.

Saccharonate d'ammonium $C^6H^8O^7(AzH^4)^2$, cristallisable.

Saccharonate de calcium $C^6H^8O^7Ca$, amorphe, très soluble.

Saccharonate d'argent $C^6H^8O^7Ag^2$, se précipite des solutions des autres sels par l'azotate d'argent.

Les *saccharonates de cuivre* et de *plomb* sont amorphes, le premier est soluble le second s'obtient sous forme de précipité en partant des sels de plomb.

La *saccharone* (16), traitée par l'*acide iodhydrique*, donne les acides $C^6H^8O^4$ et $C^6H^{10}O^4$, ce dernier est l'*acide α -méthylglutarique* (méthyl-2-pentane-dioïque).

II. — Isosaccharine $C^6H^{10}O^5$

Syn. : *maltosaccharine*, *acide maltique* (V. plus bas).

Préparée par Cuisinier (15), en partant du sirop de malt ou du sucre de lait, et par Kiliani (16) en traitant le sucre de lait par la chaux.

Le *galactose* ne fournit pas d'*isosaccharine* (15).

D'après les recherches de Kiliani, confirmées par celles de Wehmer et Tollens (18), on dissout 1 kilogramme de lactose dans 9 litres d'eau, on ajoute 450 grammes de chaux éteinte et on abandonne le mélange à lui-même pendant six semaines, en ayant soin d'agiter; le liquide brun rouge étant décanté, saturé par les acides carbonique ou oxalique, filtré et évaporé de manière à former 2 litres environ, il se dépose à l'état de poudre de l'*isosaccharinate* de calcium (150 à 180 grammes) qu'on filtre, qu'on lave et qu'on débarrasse de sa chaux par l'acide oxalique. Par évaporation, on obtient une belle cristallisation radiée d'*isosaccharine*, qu'il est facile de purifier.

L'*isosaccharine* se dissout aisément dans l'eau, les alcools méthylique ou éthylique, la glycérine, un peu dans l'éther.

Elle est dextrogyre : $[\alpha]_D = 61^{\circ},6-61^{\circ},9$ (17), 63° (15).

Comme la saccharine, elle n'est attaquée, ni par la liqueur de Fehling, ni par la levure.

Elle fond à 92° (18), 93° (15); chauffée plus fort, elle se montre un peu volatile.

L'acide chlorhydrique n'a pas d'action et ne fournit pas d'acide lévulique (17, 18).

D'après Kiliani, l'oxyde d'argent ne fournit pas de trace d'acide acétique.

L'acide azotique (16) donne de l'acide dioxypropényltricarbo-
nique $C^6H^8O^8$, ou plutôt son acide-lactone $C^6H^6O^7$, qui fournit
un sel de calcium $(C^6H^7O^8)_2Ca$, amorphe, peu soluble, et aussi
des sels de baryum, de strontium et de plomb, de propriétés sem-
blables, et qui, traité par l'acide iodhydrique, se convertit avec
dégagement d'anhydride carbonique, en acide glutarique
(pentane-dioïque) $C^5H^8O^4$.

Traité par l'acide iodhydrique, l'isosaccharine, comme la sac-
charine, donne de l' α -m'ethylalérolactone $C^6H^{10}O^3$, liquide
bouillant à 202° , et de l'acide α -méthylalérianique $C^6H^{12}O^2$ (mé-
thylpropylacétique); il se fait encore une lactone fusible à 137° ,
donnant avec les bases les sels d'un acide $C^6H^{12}O^3$, et un
autre corps cristallisé.

Avec le cyanate de phényle, il se fait, suivant Tessmer (13), de
l'isosaccharine tétra-phénylcarbamique $C^6H^6O(CO^2.AzH.C^6H^5)^4$,
poudre fusible à 181° , qui correspond au dérivé analogue de la
saccharine.

Traité par la chaux, l'isosaccharine donne un sel pulvérulent,
l'isosaccharinate de calcium $(C^6H^{11}O^6)_2Ca$ (18) (d'après Cuisinier,
 $C^{12}H^{20}O^{10}.CaO + H^2O$), soluble dans 100-123 parties d'eau
(V. plus haut). Ce sel avait déjà été obtenu par Dubrunfaut (19)
et décrit par lui comme sel d'un acide maltique.

L'isosaccharinate de sodium est lévogyre.

III. — Métasaccharine $C^6H^{10}O^5$

Obtenue par Kiliani (20), dans la préparation de l'isosaccha-
rine, au moyen du lactose et de la chaux, après filtration de
l'isosaccharinate de calcium, lorsqu'on abandonne la liqueur à
elle-même pendant plusieurs mois (dans des recherches faites par
Tollens et Wehmer, il ne s'est rien déposé). Il se dépose alors
en masses ondulées, du métasaccharinate de calcium, que l'on
fait recristalliser de l'eau chaude, et qu'on décompose par l'acide
oxalique; la métasaccharine cristallise de la liqueur filtrée.

Cristaux facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, fusibles à 141-142°.

La *métasaccharine* est lévogyre : $[\alpha]_D = -48,4$, en solution à 70/0 environ.

La *métasaccharine* offre une réaction neutre, cependant elle forme avec les bases des sels neutres de l'*acide métasaccharinique*.

Avec l'*acide azotique*, la *métasaccharine* engendre, d'après Kiliani, l'*acide trioxyadipique normal* $C^6H^{10}O^7$, acide bibasique qui donne des sels en beaux cristaux.

Par l'*acide iodhydrique*, on obtient la *caprolactone normale* (hexanolide-1-4) $C^6H^{10}O^2$ et l'*acide caproïque normal* (hexanoïque).

Le *cyanate de phényle* donne une *métasaccharine tétraphényl-carbamique* $C^6H^6O (CO^2.AzH.C^6H^5)^4$, poudre amorphe, fusible à 210° (13).

Métasaccharinate de calcium $(C^6H^{11}O^6)^2Ca + 2H^2O$.

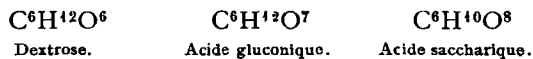
Métasaccharinate de cuivre $(C^6H^{11}O^6)^2Cu + 2H^2O$, mamelons qui se déposent de la dissolution verte du carbonate de cuivre, dans une solution de métasaccharine.

Métasaccharinate de plomb, sirop cristallisable.

B. — Acides et leurs Lactones

Des glucoses, on peut dériver divers acides qui sont tous plus riches en oxygène que les glucoses, et qui procèdent de ceux-ci par oxydation.

Par une oxydation ménagée (au moyen de brome et de l'oxyde d'argent), on obtient l'*acide gluconique* monobasique et ses isomères ; par une oxydation plus énergique (au moyen de l'acide azotique), on arrive à l'*acide saccharique* bibasique et à ses isomères, par exemple, on a :



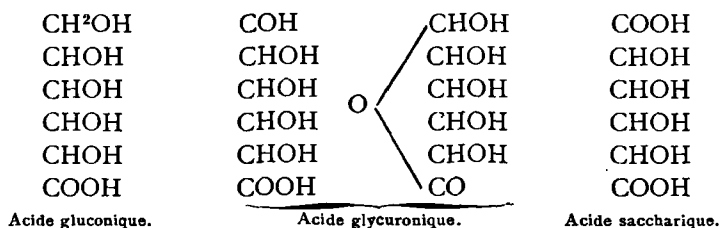
il existe de même la série analogue : galactose, acide galactonique, acide mucique.

Si l'on admet dans le dextrose, la présence d'un groupe aldé-

hydrique COH, celui-ci s'oxyde à l'état de CO.OH dans l'acide gluconique, et s'il y a encore oxydation d'un autre groupe CH²OH du dextrose ou de l'acide gluconique, pour former CO.OH, il se forme ainsi l'acide saccharique bibasique.

En outre des acides gluconique et saccharique, il existe encore l'acide glycuronique C⁶H¹⁰O⁷, qui constitue un terme intermédiaire entre les deux acides précédents et qui se transforme par oxydation en acide saccharique. On n'est pas encore sûr de l'avoir obtenu artificiellement en partant du dextrose, mais il se forme toutefois vraisemblablement dans l'organisme par suite de phénomènes d'oxydation.

On doit le considérer comme de l'acide gluconique dans lequel le groupe CH²OH s'est transformé en COH, c'est-à-dire comme l'aldéhyde-acide de l'acide saccharique; à moins qu'on ne préfère lui assigner une formule analogue à celle qui a été proposée par Tollens pour les glucoses :



De même que pour les glucoses, on connaît aussi plusieurs isomères des acides gluconique et saccharique; on doit leur donner à tous la formule de structure indiquée plus haut, parce qu'ils possèdent une disposition normale des atomes de carbone, qu'ils ne peuvent guère renfermer l'hydrogène et l'oxygène autrement disposés que dans les formules précédentes, et aussi qu'ils fournissent des dérivés, non plus isomères, mais bien identiques, lorsqu'on cherche à préparer les produits qui en dérivent par perte d'eau ou d'anhydride carbonique, ou encore par l'action du perchlorure de phosphore, etc.

Quelle est la nature de ces isoméries? On n'en sait rien. La cause n'en paraît pas être analogue à celle des isoméries qui ont lieu, par exemple, dans les acides tartrique et racémique, car d'après les vues actuelles, les acides sacchariques connus ne

possèdent pas des formules plus élevées que $C^6H^{10}O^8$; la polymérisation paraît donc être exclue.

Vraisemblablement, l'isomérisation provient de l'arrangement différent des divers atomes autour des atomes de carbone, comme l'admettent Van't Hoff et Le Bel, et aussi récemment Wislicenus (21) pour expliquer divers cas d'isomérisation (V. p. 14 et deuxième partie).

Par l'arrangement différent des groupes carboxyles dans les acides sacchariques, on peut, par exemple, expliquer ce fait, que l'acide mucique n'a pas de tendances à former un anhydride, tandis que l'acide saccharique se transforme très aisément en un acide-lactone.

a. — ACIDES HEXATOMIQUES ET MONOBASIQUES $C^6H^{12}O^7$
ET LEURS LACTONES $C^6H^{10}O^6$, ACIDE GLUCONIQUE ET SES ISOMÈRES

I. — Acide gluconique $C^6H^{12}O^7$

Syn : *acide glyconique, acide dextronique, acide glycogénique* (V. aussi *Acide mannitique*, p. 267, 298).

Préparé par Hlasiwetz et Habermann (22) en traitant le *dextrose* par le *chlore*, puis par l'*oxyde d'argent*. On fait agir pendant huit à dix jours le chlore gazeux sur des *solutions* étendues de *dextrose*, on déplace ensuite le chlore par un courant d'air, puis on ajoute de l'oxyde d'argent jusqu'à neutralisation, on filtre, on traite par l'acide sulfhydrique, on sature par le carbonate de calcium et l'on évapore.

On transforme le sel de calcium en sel de plomb, et de ce dernier on retire l'acide libre.

De la *dextrine* (23) et de l'*amidon* (24), ainsi que du *paramylum*, Habermann, en opérant d'une manière analogue, mais cependant en faisant réagir le brome, a obtenu un acide cristallisé qu'il a décrit sous le nom d'*acide dextronique* et qui, d'après Herzfeld (31), ne diffère pas de l'acide gluconique.

Griesshammer (30), en traitant le *saccharose* par le *brome*, a obtenu de l'*acide gluconique*, qu'il a retiré sous forme de sel de zinc, en ajoutant du carbonate de zinc et de l'alcool, soit directement, soit après élimination préalable de l'acide bromhy-

drique par l'oxyde de plomb. L'acide ainsi obtenu paraît être plus pur que celui qui a été préparé par Hlasiwetz et Habermann.

Kiliani (25) employait d'abord 25 grammes de dextrose, 175 centimètres cubes d'eau et 67 grammes de brome, plus tard cependant parties égales de dextrose et de brome. Après disparition du brome liquide, on chauffe doucement au bain-marie en insufflant un courant d'anhydride carbonique, puis à une très douce chaleur on traite par l'oxyde d'argent et par l'acide sulfhydrique; enfin, on sature par le carbonate de calcium. Par évaporation, la solution fournit du *gluconate de calcium*.

Fudakowski (29) a obtenu de l'*acide gluconique* qui n'était pas parfaitement pur, en partant du lactogluose (dextrose), extrait lui-même du lactose.

Dans un important travail, Herzfeld a montré (31) que les acides dérivés de la *dextrine*, du *maltose* et du *dextrose*, sont identiques, et qu'il est indifférent qu'ils aient été préparés au moyen du brome ou du chlore.

Boutroux (32) a obtenu de l'*acide gluconique*, en soumettant le dextrose à la fermentation oxydante du *Mycoderma aceti*.

Chittenden a retiré du glycogène (26) un *acide glycogénique* qui doit être identique avec l'*acide gluconique*; tout au moins les différences sont-elles très faibles.

Hönig (27) décrit, sous le nom d'*acide paragluconique*, un acide ayant la composition de l'acide gluconique qui s'engendre lorsqu'on traite à froid l'acide gluconique par l'acide azotique de densité 1,3, et se distingue de celui-ci par la facile cristallisation de ses sels alcalin et ammoniacal. Peut-être se fait-il encore dans ces circonstances un autre acide isomère.

Du reste, suivant Volpert (28), l'*acide paragluconique* est identique avec l'*acide gluconique* ordinaire, celui-ci fournissant, lui aussi, des sels de potassium et d'ammonium cristallisables dans l'alcool étendu.

L'*acide gluconique* libre se retire de son sel de plomb au moyen de l'acide sulfurique; c'est un sirop cristallisable à la longue, très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et qui, abandonné à lui-même, se transforme partiellement en une *lactone* ou anhydride (34).

Il est dextrogyre. Ses sels, additionnés d'une quantité équivalente d'acide sulfurique, présentent $[\alpha]_D = 4^{\circ},8-5^{\circ},8$, en solution à 2 0/0 environ (31).

L'acide gluconique et les gluconates, contrairement à beaucoup d'indications anciennes, ne réagissent pas sur la liqueur de Fehling (33).

L'oxyde d'argent oxyde, d'après Kiliani, l'acide gluconique et le transforme en acide glycolique.

L'acide azotique l'oxyde en formant des acides saccharique, cassonique (c'est un acide amorphe, $C^3H^6O^7$, dont les sels sont amorphes) (V. Saccharose, p. 128), tartrique, racémique, oxalique (27).

Le brome donne des acides bromacétique, oxalique et du bromoforme (23).

L'amalgame de sodium est sans influence (Herzfeld contrairement à von Wachtel).

L'acide iodhydrique et le phosphore donnent, suivant Kiliani et Kleemann (34), de la caprolactone normale et de l'acide caproïque normal, ce qui démontre, de nouveau, que l'acide gluconique et, par suite, aussi le dextrose, possèdent un arrangement normal de leurs atomes de carbone.

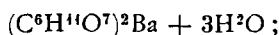
L'acide gluconique est un acide monobasique (Fittig [35]); il peut fournir aussi, cependant, en qualité d'acide-alcool polyatomique, des « sels basiques » dimétalliques (36).

Les sels alcalins cristallisent difficilement dans l'eau, plus facilement dans l'alcool étendu.

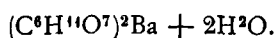
Le sel de potassium forme des aiguilles $C^6H^{11}O^7K + 3H^2O$ (30) et le sel d'ammonium, des lamelles. Griesshammer (30) a décrit un sel basique, cristallisé en aiguilles.

Le sel neutre de calcium est, suivant Griesshammer et aussi Habermann (23), $(C^6H^{11}O^7)_2Ca + 2H^2O$; d'après Herzfeld (31) et Volpert (28); après quatorze jours passés dans le dessiccateur à acide sulfurique, il ne renferme plus que 1 molécule d'eau; d'après Kiliani, il est anhydre ou presque anhydre; Chittenden a obtenu, en partant du glycogène, un sel anhydre: 100 parties d'eau dissolvent 3,3-3,7 parties de gluconate de calcium à 15°.

Le sel de baryum est, d'après Herzfeld et Kiliani,



d'après Habermann, ce sel (dextronate de baryum) cristallise avec $4\text{H}_2\text{O}$. Placé longtemps dans le dessiccateur à chlorure de calcium, il perd de l'eau ; Griesshammer a trouvé :



Pour la forme cristalline, V. Luedecke (31).

Hlasiwetz (36) a préparé des *sels basiques*, aisément décomposables, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7\text{Ca}$ et $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7\text{Ba}$ (V. aussi Chittenden, [26]); Herzfeld (31) a obtenu le sel $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

Le *sel d'argent* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7\text{Ag}$ se précipite d'une solution alcoolique (30).

Le *sel de plomb* $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7)^2\text{Pb}$ est précipité par l'alcool d'une solution de carbonate de plomb dans l'acide gluconique (30).

Le *sous-acétate de plomb* précipite du gluconate de calcium, le sel basique $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7\text{Pb}$ (Hlasiwetz et Habermann, Chittenden).

Le *sel de cadmium* $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7)^2\text{Cd}$ est amorphe et se précipite, par addition d'alcool à sa solution aqueuse (22).

Sel de manganèse $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7)^2\text{Mn}$ (Chittenden); aiguilles microscopiques.

Sel de cobalt $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7)^2\text{Co}$, amorphe; peut aussi cristalliser en fines aiguilles, qui, séchées à 100° , retiennent 1 molécule d'eau.

Sel de zinc $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^7)^2\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{O}$, soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool (30).

Le *gluconate d'éthyle* (22) s'obtient en traitant par l'acide sulfurique la combinaison qu'il forme avec le chlorure de calcium, et épuisant par l'alcool et l'éther; il forme des aiguilles ressemblant à la wavellite (Hlasiwetz et Habermann). Cet éther donne, avec le chlorure de calcium, une combinaison :

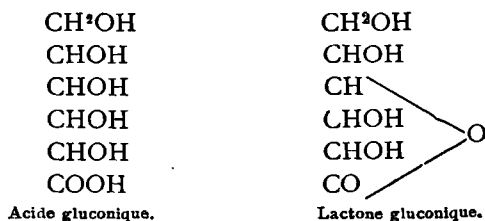


qui s'obtient lorsqu'on sature de gaz acide chlorhydrique une solution alcoolique de gluconate de calcium.

Traité par le *chlorure d'acétyle*, l'éther gluconique fixe cinq groupes acétyles et donne un

Gluconate d'éthyle pentacétique $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2.\text{C}^2\text{H}^5 (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^5$. — Houppes cristallines très solubles dans l'éther et dans l'alcool, fusibles à $103^\circ, 5$.

La structure de l'*acide gluconique* et de sa lactone s'expriment par les formules suivantes, si l'on admet pour celle-ci la déshydratation en γ :



II. — Acide galactonique $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^7$ et Lactone galactonique $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6$

Syn. : *acide lactonique*, *acide isodiglycoléthylénique*.

Cet acide correspond à l'*acide gluconique* ; on le prépare par le brome et l'oxyde d'argent, à l'aide du lactose, de la gomme arabique, ou du galactose, en opérant comme pour préparer l'acide gluconique en partant du dextrose.

Barth et Hlasiwetz (37) l'ont obtenu pour la première fois, et ils ont retiré du sel de cadmium l'*acide libre* en aiguilles cristallines, $2\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^7 + \text{H}^2\text{O}$, qui perdent de l'eau à 100° et se transforment en $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6$, c'est-à-dire la *lactone de l'acide galactonique*. Ils avaient appelé cet acide, *acide isodiglycoléthylénique*.

Suivant Kiliani (38), on laisse réagir pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps, 1 partie de lactose (sucre de lait), 7-8 parties d'eau, et 2 parties de brome, on chauffe alors doucement au bain-marie et, après refroidissement, on traite par l'oxyde d'argent. Il vaut encore mieux intervertir d'abord le lactose en le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu (39). Finalement, après avoir enlevé tout l'argent de la liqueur filtrée, on fait bouillir celle-ci avec du carbonate de cadmium, ce qui fournit le *sel de cadmium*. 100 grammes de lactose donnent 50 grammes de galactonate de cadmium.

Le galactose se transforme presque quantitativement en acide galactonique.

Suivant Kiliani (39), les cristaux qui prennent naissance les premiers sont de l'*acide galactonique libre* $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^7$, qui, chauffé

à 95-100°, se transforme en *lactone* $C^6H^{10}O^6$, substance gommeuse, à peine acide encore.

L'*acide galactonique* a été aussi préparé par Bauer (40).

Il ne réagit pas sur la liqueur de Fehling (41).

L'*oxyde d'argent* l'oxyde pour former de l'*acide glycolique* ; réaction un peu plus difficile qu'avec l'acide gluconique.

L'*acide azotique* fournit, entre autres produits, de l'*acide mucique*.

L'*acide iodhydrique* le transforme en *caprolactone* normale (39).

Le *perchlorure de phosphore* agit vivement sur le sel calcique.

L'*acide galactonique* est *dextrogyre* ; il précipite par l'acétate de plomb ammoniacal.

Sel de potassium. — Des solutions alcooliques de l'acide et de potasse fournissent un précipité glutineux.

Sel de sodium $C^6H^{11}O^7Na + 2H^2O$. — Houppes de fines aiguilles.

Sel d'ammonium $C^6H^{11}O^7AzH^4$. — Grands cristaux transparents qui se colorent en jaune à 106°.

Sel de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + 5H^2O$ (on trouve aussi la formule $(C^6H^9O^6)^2Ca + 7HO$). — Cristaux brillants, qui perdent 4 molécules d'eau à 100°, et laissent le sel $(C^6H^9O^6)^2Ca$ (37) à 140° avec coloration jaune et décomposition (42). Il paraît exister aussi un hydrate à $2,5H^2O$.

Sel de cadmium $(C^6H^{11}O^7)^2Cd + 4H^2O$ et $(C^6H^{11}O^7)^2Cd + H^2O$. — Le premier cristallise en aiguilles groupées en faisceaux, par évaporation des solutions à froid ; le second cristallise en aiguilles, lorsqu'on laisse refroidir des solutions saturées à chaud. Si l'on chauffe à 140°, il reste $(C^6H^9O^6)^2Cd$, ou une matière un peu plus fortement déshydratée.

Sel de plomb $(C^6H^{11}O^7)^2Pb^2 \cdot 3PbO$. — Sel basique obtenu au moyen de l'acétate de plomb ammoniacal.

Les sels de *cuivre* et d'*argent* sont amorphes : ce dernier peut être précipité des solutions concentrées, sous forme de gelée très décomposable.

III. — Acide arabinose-carbonique $C^6H^{12}O^7$

Acide isomère de l'*acide gluconique*, préparé par Kiliani (43) en partant de l'*arabinose* et de l'*acide cyanhydrique*.

Molécules égales d'arabinose et d'eau sont additionnées de 1 molécule d'acide cyanhydrique en solution à 60-70 0/0. Au bout de huit jours, on voit se déposer en fines aiguilles l'*amide de l'acide arabinose-carbonique*, laquelle, bouillie avec de l'eau de baryte, fournit de l'*arabinose-carbonate de baryum*, d'où l'on peut tirer l'acide libre ou sa lactone. On peut encore décomposer l'amide par l'acide chlorhydrique.

D'une solution de l'acide libre, on retire à l'état cristallisé la *lactone arabinose-carbonique* $C^6H^{10}O^6$.

Aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, se ramollissant à 143-150°. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = - 54^{\circ},8$, en solution à 10 0/0 environ.

Sel de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$, amorphe, prend aisément l'état gélatineux.

Sel de baryum, amorphe.

L'*acide iodhydrique* transforme l'*acide arabinose-carbonique* en *caprolactone normale*; puis, il se fait un peu d'*acide caproïque normal* (hexanoïque).

L'acide azotique l'oxyde en formant un acide isomère de l'acide saccharique, l'*acide métasaccharique* (V. ce mot), qui cristallise avec perte de $2H^2O$, sous forme de *di-lactone* $C^6H^6O^6$ (V. plus bas).

Amide arabinose-carbonique $C^6H^{11}O^6.AzH^2$. — V. plus haut. Fines aiguilles, aisément solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool ou dans l'éther. Ce corps jaunit à 130°, se décompose à 160°. Les *alcalis* et aussi l'*acide chlorhydrique* le décomposent sous l'action de la chaleur en *acide arabinose-carbonique* et *ammoniaque*.

La formation de l'*acide arabinose-carbonique* $C^6H^{12}O^7$ ne peut s'expliquer que si l'on donne à l'arabinose la formule $C^5H^{10}O^5$.

IV. — Acide mannitique $C^6H^{12}O^7$ (1)

Acide incristallisable, en tous cas très voisin de l'acide gluconique obtenu par Gorup-Besanez (44), en même temps que du *mannitose* (V. *Lévulose*), par *oxydation* de la *mannite* au moyen de la *mousse de platine*.

(1) Sur les *acides arabinose-carbonique* et *mannitique*, V., deuxième partie, respectivement *Acides l- et d-mannoniques* (Trad.).

On triture 20 à 30 grammes de *mannite* avec le double de son poids de mousse de platine, on humecte avec de l'eau, et l'on abandonne la masse à l'air pendant trois semaines, en ayant soin de la maintenir humide, on reprend par l'eau, on précipite l'acide mannitique par l'acétate de plomb, et l'on décompose le précipité par l'acide sulfhydrique.

L'*acide mannitique* libre est gommeux; il décompose les carbonates, il précipite le sous-acétate de plomb, l'eau de baryte en excès, les solutions ammoniacales des sels de cuivre; il *réduit* à une douce chaleur les *sels d'argent*, ainsi que les *solutions alcalines des sels de cuivre*.

Les sels offrent comme les gluconates la composition $C^6H^{11}O^7R$, mais ils sont amorphes ou, tout au plus, formés de granules microcristallins.

Sel de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$. — S'obtient lorsqu'on fait bouillir l'acide avec du carbonate de calcium, et qu'on précipite la solution par l'alcool. Poudre blanche terreuse.

Sels de plomb. — On obtient le sel $(C^6H^{11}O^7)^2Pb$, lorsqu'on fait bouillir l'acide mannitique avec de l'oxyde de plomb, et qu'on filtre la solution chaude. Il s'engendre aussi toujours des sels basiques résineux.

Sel d'argent $C^6H^{11}O^7Ag$. — Précipité cailleboté, obtenu en traitant les sels neutres par l'azotate d'argent; il doit être lavé et séché rapidement.

Sels de cuivre. — Le sel neutre $(C^6H^{11}O^7)^2Cu$ s'engendre difficilement au moyen de l'acide mannitique et du carbonate de cuivre. Il existe aussi des sels cuivriques de composition différente.

On n'a pu obtenir de mannitates d'autres métaux.

Appendice aux Acides gluconiques

Acide arabonique $C^6H^{10}O^6$

En traitant l'*arabinose* en présence de l'eau par le double de son poids de *brome*, puis par l'*oxyde d'argent*, Bauer (43) a obtenu (comme on obtient de l'acide gluconique avec le dextrose et de l'acide galactonique avec le galactose) l'*acide arabonique*, pour

lequel il a trouvé, dans ses sels, la formule $C^6H^{12}O^7$ et. à l'état libre, la formule d'une lactone $C^6H^{10}O^6$. Bauer s'est servi, pour l'isoler, du sel de plomb cristallisable, et a, de plus, étudié les sels de cadmium et de calcium.

Kiliani (46) a préparé d'une manière semblable l'acide arabonique, il a trouvé cependant que sa formule n'est pas $C^6H^{12}O^7$ ni $C^6H^{10}O^6$, mais bien $C^5H^9O^6$, et que sa lactone est vraisemblablement $C^5H^8O^5$; partant de ces formules, il a fixé celle de l'*arabinose* (V. ce mot).

L'*acide arabonique* est, d'après cela, un *acide tétroxyvalérianique*.

L'*acide arabonique*, ou la solution de sa lactone, est sans action sur la liqueur de Fehling.

Sel de baryum $(C^5H^9O^6)^2Ba$. — Se prépare au moyen de l'acide arabonique et de carbonate de baryum. Masse cristalline radiée ou lamelles microscopiques allongées.

Sel de calcium $(C^5H^9O^6)^2Ca + 5H^2O$ ou, d'après Bauer,



Sel de strontium $(C^5H^9O^6)^2Sr + 5H^2O$. — Croûtes brillantes formées de prismes (47).

b. — ACIDES HEXATOMIQUES ET BIBASIQUES, $C^6H^{10}O^8$, ET LEURS LACTONES, $C^6H^8O^7$ ET $C^6H^6O^6$. — ACIDE SACCHARIQUE ET SES ISOMÈRES.

I. — Acide saccharique $C^6H^{10}O^8$, et Lactone saccharique $C^6H^8O^7$

Syn. : *acidum saccharicum* (Döbereiner [50 c]). Les noms suivants sont tombés en désuétude : *acide hydroxalique* (Guérin-Varry) et *acide métatartrique* (Erdmann).

Obtenu déjà par Scheele (48) sous forme de sirop, par l'action de l'acide azotique sur diverses substances, il a été appelé par lui *acide saccharique*; divers chimistes l'ont pris longtemps pour de l'*acide malique*, jusqu'à ce que Döbereiner (V. Erdmann [59]), Guérin-Varry (49) et autres aient prouvé leur non-identité. Plus tard, l'acide saccharique a été étudié par Erdmann (59) (qui le prenait pour de l'acide métatartrique), Hess, Liebig, Thaulow (66),

et particulièrement Heintz (50); tout récemment, Sohst et Tollens (51) l'ont obtenu cristallisé, à l'état de *lactone-acide*.

L'*acide saccharique* se distingue de son isomère, l'acide mucique, particulièrement par son extrême solubilité dans l'eau, et la faculté qu'il a de fournir un *acide-lactone*, tandis que ses produits de décomposition sont les mêmes que ceux qu'on obtient en partant de l'acide mucique.

On obtient l'*acide saccharique* par oxydation de nombreux hydrates de carbone et particulièrement de tous ceux qu'on sait donner par hydrolyse du *dextrose*; on l'obtient donc du *dextrose* (52), de l'*amidon* (49, 51), du *saccharose*, du *lactose* (53) (en même temps que de l'acide mucique), et aussi de la gomme arabique (49 b) et de la pararabine (54). La formation d'*acide saccharique* est vraisemblablement un indice de la présence de groupes de *dextrose* dans les hydrates de carbone en question, car ni le lévulose (55), ni le sorbose (vraisemblablement), ni le galactose ne donnent d'*acide saccharique*, lorsqu'on les traite par l'acide azotique (56).

On obtient encore de l'*acide saccharique* lorsqu'on traite l'*acide gluconique* par l'acide azotique (57); c'est encore un produit accessoire de la réaction du brome sur le *dextrose* ou le *maltose* (V. *Acide gluconique*) (58).

Pour le *préparer*, on employait anciennement le plus souvent le *saccharose*, et à ce sujet des recettes détaillées ont été données par Scheele, Trommsdorff, et surtout Heintz (50).

Le sirop qui reste après évaporation de l'acide azotique sur du sucre, et renfermant un peu d'acide oxalique, etc., est neutralisé par la *potasse*, puis additionné d'un excès d'*acide acétique*; au bout d'un temps plus ou moins long, il se fait une cristallisation de *saccharate acide de potassium*, qui sert de point de départ pour la préparation des autres dérivés. L'eau mère de ce saccharate monopotassique renferme de l'*acide cassonique* $C^3H^6O^7$, qui a été isolé par Siewert (57 a) (selon toute probabilité renfermant encore du sucre).

Suivant Sohst et Tollens (51), il est bien préférable d'employer de l'*amidon* qui, par hydrolyse, ne fournit que du *dextrose* et, par suite, ne donne pas de produits accessoires dérivés des autres glucoses.

On chauffe au bain-marie 100 grammes d'amidon, 100 grammes

d'eau, 500 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,15; on évapore vers 60-70° à consistance sirupeuse, puis on étend d'un égal volume d'eau, on sature à chaud (V. deuxième partie) par le carbonate de potassium desséché, et l'on acidule fortement par l'acide acétique. Il se dépose bientôt du *saccharate acide de potassium* qu'on essore au bout de quelques heures, qu'on débarrasse de son eau mère au moyen de plaques de porcelaine poreuse, et qu'on obtient pur après quelques recristallisations et décoloration par le noir animal; 100 grammes d'amidon ont donné 18-20 grammes de sel sec.

Lorsqu'on a le *saccharate de potassium*, on peut préparer par double décomposition un sel insoluble et ensuite l'acide libre. Heintz et autres se servent de sels de plomb, de baryum ou de cadmium; d'après Sohst et Tollens, le mieux est de préparer le *sel d'argent* et de décomposer celui-ci par l'acide chlorhydrique. Pour cela, après avoir neutralisé par l'ammoniaque la solution de saccharate monopotassique, on ajoute de l'azotate d'argent, on lave à l'eau le précipité devenu grenu, on le décompose par l'acide chlorhydrique, en évitant un excès de celui-ci, on filtre, on évapore, et l'on abandonne à l'air.

Des sirops d'acide saccharique libre, Heintz n'a jamais obtenu de cristaux; Guérin-Varry (49 c) et Erdmann (59) ont vu des cristaux dont la nature n'a pas été élucidée; au contraire, Sohst et Tollens (51) ont parfois obtenu quelques cristaux qui, introduits dans un nouveau sirop, amènent toujours une prompte cristallisation. Les cristaux ainsi obtenus *ne sont pas l'acide* $C^6H^{10}O^8$, *mais l'acide-lactone* $C^6H^8O^7$.

ACIDE-LACTONE SACCHARIQUE $C^6H^8O^7$. — Cristaux montrant au microscope des formes triangulaires ou trapézoïdales, stables à l'air, mais très solubles dans l'eau, avec formation d'un sirop qui recristallise à la longue. L'introduction d'une trace de cristaux favorise la cristallisation. Fond à 130-132°.

Dextrogyre (60); $[\alpha]_D$ est d'abord de + 37°,9, et s'abaisse lentement à + 22°,5. Si l'on dissout du saccharate monoammonique avec la quantité voulue d'acide chlorhydrique, on observe que $[\alpha]_D$ est d'abord de + 8-9° et atteint toujours, au bout de quelques semaines, + 22°,5 (51). On peut déduire de ces faits:

qu'une solution d'acide saccharique ne renferme ni $C^6H^{10}O^8$, ni $C^6H^8O^7$, mais ces deux corps à la fois (51).

L'acide n'agit pas sur la liqueur de Fehling (61); mais il réduit à une douce chaleur les sels d'argent en solution alcaline et les sels d'or.

Chauffé, l'acide-lactone saccharique se décompose en dégageant de l'anhydride carbonique et donnant à la distillation un mélange qui renferme des *acides pyromucique* et *isopyromucique*.

L'acide-lactone saccharique, chauffé longtemps à 100° , perd de l'eau, fond, et se transforme en une substance colorée, amorphe, à réaction encore acide et réduisant la liqueur de Fehling.

Si l'on chauffe en tube scellé à 130° avec de l'acide chlorhydrique, il y a séparation d'anhydride carbonique et d'eau et formation d'acides déhydromucique et pyromucique (acides furfurane-dicarbonique et monocarbonique) en même temps que de l'oxyde de biphénylène; on obtient donc les mêmes substances que fournit l'acide mucique dans les mêmes conditions (51) (V. p. 308).

Sur les produits qui s'engendrent lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique, V. Heintz (64).

L'acide azotique engendre, d'après Hornemann (62 a), des *acides racémique* et *tartrique*, et aussi de l'acide cassonique.

L'acide iodhydrique et le phosphore rouge à $140-150^\circ$, engendrent de l'acide adipique (62).

Le perchlorure de phosphore agissant sur le saccharate monopotassique fournit, d'après Bell (63) et de la Motte (62), du chlorure de chloromuconyle et de l'acide chloromuconique identiques avec les produits de même nom obtenus en partant de l'acide mucique (V. ce mot).

La lactone-acide saccharique soumise à froid à l'essai acidimétrique, joue le rôle d'acide monobasique; cependant, si on la chauffe avec les bases, elle se convertit aussitôt en *acide saccharique* bibasique (51).

On ne connaît pas les sels de la lactone-acide.

SACCHARATES. — V. particulièrement Heintz (64) et aussi Sohst et Tollens (51).

Sels de potassium. Saccharate monopotassique $C^6H^9O^8K$. — Peu soluble dans l'eau (89 parties à 7°), aisément cristallisable en

aiguilles brillantes. Chauffé, il ne fournit pas d'eau, sans se décomposer plus profondément (51). Il se boursoufle fortement à la calcination.

Saccharate dipotassique $C^6H^8O^6K^2$. — Cristallisé, très soluble. Par addition d'acide acétique, il se précipite du sel monopotasique.

Sels de sodium $C^6H^8O^9Na$ et $C^6H^8O^8Na^2$. — Difficilement cristallisables, très solubles.

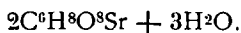
Sels d'ammonium. — Sel acide, $C^6H^9O^8.AzH^4$ (51, 58). Prismes quadrangulaires, ressemblant au sel de potassium correspondant, un peu plus soluble.

Le sel neutre, $C^6H^8O^8(AzH^4)^2$, est gommeux ; chauffé à 136-160°, il fournit à la distillation du pyrrol (65).

Sels de baryum. — Le sel acide est gommeux.

Sel neutre, $C^6H^8O^8Ba$. — Obtenu à froid d'une solution neutre par le chlorure de baryum, il est, comme la plupart des saccharates peu solubles, d'abord floconneux ou cailleboté, puis pulvérulent, et des eaux de lavage se déposent des cristaux. Ces cristaux, aussi bien que le sel cristallin précipité à chaud, sont anhydres, tandis que le sel pulvérulent retient 2,75 (peut-être 3) molécules d'eau (51).

Sels de strontium, ressemblent aux sels de baryum,



Sels de calcium. — Par le chlorure de calcium, on précipite le sel $C^6H^8O^8Ca + H^2O$ (58), qui devient bientôt cristallisé. Fraichement précipité, il se dissout dans l'acide acétique.

Le sel acide est très soluble.

Sel de magnésium $C^6H^8O^8Mg + 3H^2O$. — S'obtient par l'acide-lactone saccharique et la magnésie ; prismes microscopiques (50, 51).

Sels de plomb. — Lorsqu'on mélange des solutions acidulées par l'acide acétique de saccharate acide de potassium et d'acétate de plomb, il se précipite le sel neutre, $C^6H^8O^8Pb$ (Heintz).

Si l'on chauffe avec du sous-acétate de plomb en solution neutre, ou bien si l'on opère dans d'autres conditions, par exemple avec de l'azotate de plomb, on obtient des sels de diverses compositions, et souillés d'un excès de bases ou d'autres

substances, telles que l'acide acétique, l'acide azotique ou la potasse (V., au sujet des grandes discussions qui ont eu lieu sur les résultats trouvés antérieurement, [66]).

Avec le *chlorure de plomb*, on obtient un sel double $C^6H^8O^8Pb + PbCl^2$ (64 b).

Sel de cadmium $C^6H^8O^8Cd$. — Obtenu par double décomposition entre le chlorure de cadmium et une solution de saccharate monopotassique neutralisée par l'ammoniaque, il se précipite à l'état d'abord cailleboté, puis cristallisé. Il existe sous forme de sirop un *sel cadmico-potassique* (67).

Sel d'argent $C^6H^8O^8Ag^2$. — S'obtient en versant un saccharate neutralisé, dans l'azotate d'argent. Si l'on ajoute graduellement l'azotate d'argent à la solution du sel monopotassique neutralisé par l'ammoniaque, le précipité se redissout d'abord, puis persiste et se change bientôt en une poudre cristalline (51).

Sel de cuivre. — Le sel neutre paraît être soluble.

Sel mercurique. — Précipité peu soluble.

Sel de bismuth $C^6H^4O^8Bi^2 + 2H^2O$. — Floconneux, difficile à obtenir avec une composition constante.

Le saccharate monopotassique fournit, avec l'*oxyde d'antimoine*, des combinaisons analogues à l'émétique (68).

Sels de zinc $C^6H^8O^8Zn$ (Thaulow [66]), $C^6H^8O^8Zn + H^2O$ (50) ou $C^6H^8O^8Zn + \frac{1}{2} H^2O$ (Hess [66]), peut-être aussi $C^6H^8O^8Zn + 3H^2O$ (49c). — Cristallins.

Sels ferreux et ferrique (50). — Le premier est gommeux, le second se dédouble aisément en un sel basique. Ils s'obtiennent lorsqu'on dissout, dans l'acide, du fer ou de l'oxyde ferrique.

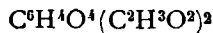
Sel chromique. — Prismes rhombiques.

Saccharate d'éthyle (64) $C^6H^8O^8(C^2H^5)^2$. — S'engendre lorsqu'on traite les saccharates de potassium ou de calcium par l'alcool et l'acide chlorhydrique, mais ne se laisse pas cependant isoler du mélange. Si l'on ajoute à la liqueur du chlorure de calcium, il se fait une combinaison $C^6H^8O^8(C^2H^5)^2 + \frac{1}{2} CaCl^2$, en aiguilles très solubles, qui, pressées, puis additionnées de sulfate de sodium, permettent d'obtenir l'éther saccharique à l'état de pureté, en éliminant d'abord le gypse formé, évaporant, puis reprenant par l'alcool et l'éther. Cristaux radiés, solubles dans l'eau.

Saccharate d'éthyle tétracétique $C^6H^4O^1(C^2H^5)^2(C^2H^3O^2)^1$. —

S'engendre lorsqu'on traite la combinaison précédente, saccharate d'éthyle et chlorure de calcium, par le chlorure d'acétyle. Cristallin, fusible à 61° (67).

Un anhydride de l'acide saccharique diacétylé,



s'obtient en très fines aiguilles, lorsqu'on traite le *saccharate d'éthyle* par le chlorure d'acétyle (67).

Saccharate d'éthylamine $C^6H^8O^8(AzH^3.C^2H^5)_2$. — Sirupeux ; donnant, par distillation sèche, de l'*éthylpyrrol* (65).

Saccharamide, ou *amide saccharique* (69), $C^6H^8O^6(AzH^2)_2$. — On précipite par l'ammoniaque une solution de *saccharate d'éthyle* dans l'éther et l'alcool, et l'on fait recristalliser dans l'eau ; ce corps forme alors de fines lamelles ou de petits prismes.

II. — Acide mucique $C^6H^{10}O^8$

Syn. : *acide lactosaccharique*, *acidum galactosaccharinum*, *acidum mucicum*.

Acide déjà obtenu par Scheele (70), en 1780, par oxydation du *sucre de lait* au moyen de l'*acide azotique*. Depuis cette époque, on l'a retiré de beaucoup d'autres matières, comme les substances mucilagineuses, telles que la gomme arabique, diverses matières pectiques, les mucilages végétaux ; c'est pourquoi le nom d'*acide muqueux* lui a été donné par Fourcroy (71). On l'a encore obtenu en partant du raffinose, du mélitose, de la dulcité, et aussi des substances qui, par voie d'hydrolyse, engendrent du *galactose* ou qui se rattachent à ce sucre ; en fait, le *galactose*, traité par l'acide azotique, engendre plus de 75 0/0 de son poids d'acide mucique. L'*acide galactonique*, préparé en partant du sucre de lait, fournit, par une oxydation ultérieure, de l'*acide mucique*, en sorte qu'on paraît avoir les deux séries suivantes qui se correspondent terme à terme :

Dextrose	Galactose
Acide gluconique	Acide galactonique
Acide saccharique	Acide mucique.

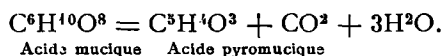
PRÉPARATION. — On part, en général, du *sucre de lait*. Suivant la manière d'opérer, on obtient des rendements très divers. Schwanert (91) a obtenu 30 à 33 0/0 (V. les données très variées à ce sujet [72]). Le meilleur mode d'oxydation est le suivant d'après Kent et Tollens (72); on chauffe dans une capsule au bain-marie, en agitant, 100 grammes de sucre de lait grossièrement pulvérisé, et 1,2 d'acide azotique de densité 1,15, jusqu'à ce que le volume se soit réduit à 200 centimètres cubes environ et que la masse ait pris une consistance épaisse. On malaxe celle-ci avec de l'eau; au bout de quelques jours, on jette l'acide mucique sur un filtre, on le fait bouillir avec de l'eau, et on le lave à l'eau. On obtient ainsi 38 à 40 grammes d'acide mucique, c'est-à-dire deux fois moins qu'en partant du galactose. On n'a jamais obtenu les rendements de 50 à 60 grammes d'acide mucique indiqués par certains auteurs (73).

L'acide mucique est une poudre microcristalline, soluble dans 300 parties d'eau à 14°, dans 80 parties d'eau chaude, dans 60 parties d'eau bouillante (70), à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus soluble dans les lessives alcalines ou l'ammoniaque étendues et aussi dans une solution d'acide borique (68).

Chauffé pas trop brusquement, il fond vers 213°, en se décomposant (72).

Il est optiquement inactif et ne réagit pas sur la liqueur de Fehling.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se carbonise et fournit, d'après Scheele, Schwanert (91), Limpricht (74) et beaucoup d'autres, en même temps que de l'eau, de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, etc., de l'*acide pyromucique* (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 224) et vraisemblablement du *furfurane* et, en outre, de l'*acide isopyromucique* :



Si l'on chauffe à la température la plus basse possible, il se fait aussi de l'*acide déhydromucique* (*furfurane-dicarbonique*) (Klinckhardt [75]).

Si l'on fait bouillir de l'acide mucique avec de l'eau et qu'on évapore cette solution, il reste comme résidu de l'*acide paramucique* (V. plus bas).

L'acide mucique, chauffé avec de l'eau à 180°, se décompose partiellement avec dégagement d'anhydride carbonique et paraît former de l'acide *pyromucique*, du *furfurane*, etc. (72).

Chauffé à une assez haute température avec des *acides chlorhydrique* ou *bromhydrique*, l'acide mucique engendre, avec séparation d'eau et d'anhydride carbonique, des *acides déhydromucique* (*furfurane-dicarbonique*) et *pyromucique* (*furfurane-monocarbo- nique*), ainsi qu'un peu d'*oxyde de biphénylène* (73) :



L'*acide azotique* l'oxyde lentement en donnant des *acides racé- mique* et *oxalique* (Carlet [60]); V. aussi Hornemann (62 a) et Heintz (50).

Le *peroxyde de manganèse* et l'acide sulfurique engendrent de l'*acide formique*.

L'*acide iodique* donne de l'anhydride carbonique (76) et de l'eau.

L'*acide iodhydrique*, chauffé pendant longtemps à 140° avec de l'acide mucique, le réduit à l'état d'*acide adipique* (77).

Chauffé à 200-210°, en tube scellé, avec le double de son poids de *sulfure de baryum*, l'*acide mucique* engendre des *acides α-thiophène-carbonique* et peut-être *thiophène-dicarbonique* (78).

Le *perchlorure de phosphore* agit sur l'acide mucique et engendre des produits renfermant 6 atomes de carbone, qui ont été dési- gnés en partie du nom de « muconiques » et qu'il ne faut pas confondre avec les dérivés de l'acide pyromucique dont les noms renferment pour une partie le terme « muco- » ; ces der- niers ne contiennent que 4 atomes de carbone (V. *Dict. de Laden- burg*, t. IV, p. 225) avec plus d'hydrogène et moins d'oxygène que l'acide furfurane-dicarbonique.

Il s'engendre d'abord, suivant Wichelhaus (79), du

Chlorure de chloromuconyle $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2\text{O}^3.\text{Cl}^2$. — Grands cris- taux quadratiques, engendrant respectivement l'acide, l'éther ou l'amide correspondants.

Acide chloromuconique $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}^4$. — S'engendre, d'après Liès-Bodard (80), Bode (81), Limpricht (82), Delbrück et autres, lorsqu'on chauffe à 120° de l'acide mucique avec du perchlo-

rure de phosphore, et qu'on décompose par l'eau le chlorure formé. On purifie le produit en le dissolvant dans le carbonate de sodium et précipitant par l'acide chlorhydrique.

Longues aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 19 parties d'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, se décomposant en grande partie lorsqu'on les chauffe. Suivant de la Motte (62), ce corps renferme 2 molécules d'eau, qui s'en vont à 100°.

Par l'alcool et l'acide chlorhydrique, on obtient un éther éthylique fusible à 93-96° (63).

Avec l'eau et l'amalgame de sodium, avec le zinc et l'acide chlorhydrique, ou avec le zinc seul, on obtient un acide exempt de chlore, que Liès-Bodard et Bode ont appelé *acide muconique*, mais qu'il est préférable, suivant Limpricht, de nommer *acide hydromuconique*.

Acide hydromuconique $C^6H^8O^4$. — Beaux prismes incolores, fusibles à 195°, peu solubles dans l'eau froide. C'est un acide bibasique, dont les sels sont difficilement cristallisables.

L'éther éthylique est un liquide doué d'une odeur de menthe poivrée (83).

Si l'on fait agir à fond l'amalgame de sodium sur l'acide hydromuconique, il se fait de l'acide adipique (hexane-dioïque) $C^6H^{10}O^4$.

Par l'action du brome, on obtient, suivant le mode opératoire, divers produits qui dérivent de l'acide adipique et ensuite des corps différents des précédents par HBr en moins.

Acide dibromo-adipique $C^6H^8Br^2O^4$. — S'engendre par l'action du brome sur une solution d'acide hydromuconique dans l'acide acétique cristallisable.

Cristaux fusibles à 190°, qui, traités par l'amalgame de sodium, régénèrent l'acide hydromuconique, et avec l'oxyde d'argent fournissent de l'acide muconique $C^6H^6O^4$ (V. p. 310).

Sel de baryum $C^6H^6Br^2O^4Ba + H^2O$, confusément cristallisé.

Lorsqu'on traite l'acide hydromuconique par le brome en solution aqueuse, il se fait, suivant Limpricht, Marquardt, Delbrück un acide dibromo-adipique, fondant plus bas que le précédent, des acides tri- et tétrabromo-adipiques et aussi de l'acide bromo-hydromuconique.

Acide bromo-hydromuconique $C^6H^7BrO^4 + H^2O$. — Prismes fusibles à 183°. Par l'oxyde d'argent, ce corps donne un

Acide oxyhydromuconique. — Difficilement cristallisable, peu fusible.

Sel de baryum $C^6H^2O^5Ba + 2H^2O$. — Précipitable par l'alcool de ses solutions aqueuses.

Acide dibromo-adipique $C^6H^8Br^2O^4$. — Obtenu à un état pas tout à fait pur, sous forme de cristaux fusibles à 115-122°. Ador (84) a préparé un acide de même composition, fusible à 205°. Au contact de l'oxyde d'argent et de l'eau de baryte, il se transforme en :

Acide dioxyadipique $C^6H^{10}O^6$ (acide adipotartrique?). — Sel de baryum, $C^6H^8O^6Ba + 2H^2O$, très soluble, précipitable par l'alcool absolu, à l'état cristallisé.

Acide tribromo-adipique $C^6H^7Br^3O^4$. — Petites aiguilles blanches, fusibles à 177-180°, qui, traitées par l'eau de baryte, se transforment en sel de baryum de l'

Acide trioxyadipique $C^6H^{10}O^7$. — Cristaux prismatiques.

Sel de baryum $C^6H^8O^7Ba + 3/4 H^2O$. — Très soluble dans l'eau, difficilement cristallisable.

Acide tétra bromo-adipique $C^6H^6Br^4O^4$. — Cristaux fusibles à 210-211°.

Acide muconique $C^6H^6O^4$. — (Il ne faut pas le confondre avec l'acide muconique de Liès-Bodard, c'est-à-dire l'acide hydromuconique de Limpricht, $C^6H^8O^4$. V. *Acide hydromuconique*). Obtenu par Limpricht et Delbrück sous forme de grands cristaux, en traitant l'acide dibromo-adipique par l'oxyde d'argent, filtrant pour séparer le bromure d'argent, et concentrant la liqueur. Fusible vers 125°.

Monobasique, lorsque la neutralisation se fait à froid. Bouilli longtemps avec l'eau de baryte, il se dédouble en donnant de l'anhydride carbonique, des acides succinique et acétique, et un acide $C^3H^8O^3$.

Le brome n'a pas d'action.

Il est possible que l'acide muconique soit un acide-lactone. V. aussi (85).

Sel de baryum $(C^6H^5O^4)^2 Ba + 4H^2O$, très soluble.

MUCATES. — V. surtout Hagen (86), Johnson (98), Trommsdorff (93), et aussi Hess (87), Berzélius (88), etc.

Sels de potassium $C^6H^9O^8K + H^2O$ et $C^6H^8O^8K^2 + 1/2 H^2O$.

— Cristallisés tous les deux. Le sel monopotassique chauffé à 180-200° donne de l'*acide pyromucique*, le sel dipotassique de l'*acide déhydromucique* (89). Sur la distillation de ces sels avec de la diphénylamine, voyez (90).

Sels de sodium. — $C^6H^8O^8Na + 7/2 H^2O$, cristallisé. $C^6H^8O^8Na^2 + 9/2 H^2O$ et $C^6H^8O^8Na^2 + 1/2 H^2O$; ce dernier se dépose d'une solution bouillante.

Sel de lithium, aiguilles brillantes, très solubles.

Sels d'ammonium. — $C^6H^8O^8.AzH^4 + H^2O$, s'engendre lors de l'évaporation d'une solution du sel neutre; cristallisé.

$C^6H^8O^8 (AzH^4)^2$, prismes rectangulaires. Il existe aussi des sels intermédiaires, en grands cristaux.

Par distillation du *mucate d'ammonium* (91), on obtient du *pyrrol*, du *paracyanogène* et d'autres substances comme la *carbopyrrolamide* (91), ou « *pyromucamide biamidée* » (99) $C^3H^4AzO.AzH^2$, en lamelles de saveur sucrée, fusibles à 175°; le *pyrrol* s'engendre aussi lorsqu'on chauffe le *mucate d'ammonium* avec de la glycérine (92).

Il ne paraît pas exister de sels doubles ammoniaco-sodiques (51).

Sel de baryum $C^6H^8O^8Ba + 3/2 H^2O$. — S'obtient en précipitant les sels alcalins par le chlorure de baryum; précipité cristallin.

Sel de strontium $C^6H^8O^8Sr + H^2O$ (93). — S'obtient de même.

Sel de calcium $C^6H^8O^8Ca + 3/2 H^2O$. — Ressemble aux précédents; soluble dans l'acide acétique, mais difficilement et seulement lorsque le sel est récemment précipité.

Sel de magnésium $C^6H^8O^8Mg + 2H^2O$. — Analogue aux précédents.

Sel d'argent $C^6H^8O^8Ag^2$. — Précipité caséeux, devenant bientôt cristallin. S'obtient en précipitant un *mucate alcalin* par l'azotate d'argent.

Sel de plomb $C^6H^8O^8Pb + H^2O$. — Précipité grenu obtenu en traitant les solutions neutres ou acides de *mucates* par l'acétate de plomb. Le sous-acétate précipite des sels basiques.

Sel de cuivre $C^6H^8O^8Cu + 1/2 H^2O$. — Précipité bleuâtre.

Sels mercureux et mercurique. — Précipités.

Sel ferreux $C^6H^8O^8Fe + H^2O$. — Précipité blanchâtre.

Sel d'aluminium. — Le sel neutre est un précipité blanc ; le sel acide forme des croûtes cristallines.

Sel chromico-potassique basique $2\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^8\text{K}.\text{Cr}^2\text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. — S'engendre lorsqu'on fait réagir le dichromate de potassium sur l'acide mucique.

Sel d'éthylamine (94) $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8(\text{AzH}^3.\text{C}^2\text{H}^5)^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. — Prismes clinorhombiques transparents qui perdent facilement leur eau. Par distillation sèche, il donne de l'éthylpyrrol, de la diéthylcarbopyrrolamide et un troisième corps cristallisé.

Sel de méthylamine $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8(\text{AzH}^3.\text{CH}^3)^2$. — Anhydre ; fournit par l'action de la chaleur des corps analogues.

Sel d'amylamine $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8(\text{AzH}^3.\text{C}^5\text{H}^{11})^2$. — Se comporte de même.

Sel d'aniline (95) $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8(\text{AzH}^3.\text{C}^6\text{H}^5)$. — Donne du phénylpyrrol, etc.

Sel de paratoluidine (90). — Fournit des corps analogues, notamment du crésylpyrrol.

Avec l'oxyde d'antimoine, les mucates acides de potassium et de sodium fournissent des sels basiques doubles, analogues à l'émétique ; ainsi l'on a $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8\text{Na}.\text{SbO}$ (68).

Mucate de méthyle $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8(\text{CH}^3)^2$ (96). — On dissout à chaud 1 partie d'acide mucique dans 4 parties d'acide sulfurique concentré ; on ajoute alors de l'alcool méthylique, et l'on abandonne le mélange à lui-même. Les cristaux obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'alcool.

Très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool. Il se décompose à 163° avant de fondre.

Mucate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^8(\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — S'obtient de même, fusible à 158° ; se solidifie à 135° ; soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Acide éthylmucique $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^8.\text{C}^2\text{H}^5$ (*acide mucovinique*) (99). — S'engendre par décomposition de l'éther neutre. Aiguilles asbestiformes, fond à 190° , fournit avec l'ammoniaque un sel soluble, qui donne, avec les sels terreux ou métalliques, des précipités insolubles dans l'eau.

Mucate d'éthyle tétracétique $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^8(\text{C}^2\text{H}^5)^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4$. — S'engendre lorsqu'on traite l'éther par le chlorure d'acétyle ; aiguilles fusibles à 177° (97).

Acide amylmucique (98) $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^8.\text{C}^5\text{H}^{11}$. — S'obtient en par-

tant de l'acide mucique et de l'alcool amylique en présence d'acides sulfurique et chlorhydrique. Aiguilles transparentes.

Amide mucique (99), ou *mucamide*, $C^6H^8O^6(AzH^2)^2$. — S'obtient en traitant le *mucate d'éthyle* par l'*ammoniaque*. Cristaux peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, qui brunissent à 200° et fondent à 220°, en continuant à se décomposer.

D'après Malaguti, la solution de l'*acide mucique* dans l'acide sulfurique renfermerait un *acide mucylsulfurique*.

II b. — Acide paramucique $C^6H^{10}O^8$

Cette modification instable de l'acide mucique s'engendre, suivant Malaguti (100), lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse d'acide mucique, il reste un résidu amorphe, qui se dissout dans l'alcool et cristallise par évaporation de celui-ci.

L'acide paramucique se dissout dans 73,6 parties d'eau froide et dans 17,2 parties d'eau bouillante; par refroidissement de ses solutions chaudes, il se dépose des cristaux d'acide mucique ordinaire.

L'acide paramucique fournit des sels qui diffèrent un peu de ceux de l'acide mucique; notamment, ils sont respectivement un peu plus solubles, à l'exception du sel d'ammonium; le sel d'argent renferme 48,7 0/0 d'argent. Les sels d'argent et les sels mercureux sont précipités par l'*acide paramucique* plus lentement que par l'acide mucique.

III. — Acide isosaccharique $C^6H^{10}O^8$

Obtenu par Tiemann et Haarmann (101) en oxydant par l'acide azotique, la glucosamine de la chitine (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 456).

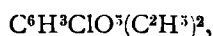
On évapore à consistance sirupeuse 30 grammes de chlorhydrate de glucosamine avec 100 grammes d'acide azotique de densité 1,2; la masse dissoute dans l'eau, saturée par le carbonate de calcium, fournit une solution d'*isosaccharate de calcium* qui cristallise après concentration. En traitant ce sel par l'acide oxalique, on met en liberté l'*acide isosaccharique*. On obtient en

acide cristallisé 10 0/0 du poids de chlorhydrate de glucosamine. Rhombes allongés; fusible à 183°. Dextrogyre : $[\alpha]_D = -46^{\circ},7$.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, l'*acide isosaccharique* se détruit en fournissant, comme dans le cas des acides saccharique et mucique, des *acides d'hydromucique* et *pyromucique* (furfurane-dicarbonique et furfurane-monocarbonique). Il ne se fait alors pas ou presque pas d'acide isopyromucique.

L'*acide iodhydrique* et le phosphore rouge engendrent à 143-150° de l'*acide adipique normal*.

Le *perchlorure de phosphore* donne naissance à de l'*acide hydrochlorofurfurane-dicarbonique* $C^6H^3ClO^3$, aiguilles ne fondant pas encore à 340°, donnant un *éther diéthylique*



fusible à 40°, et se transformant par l'action des alcalis ou celle de la chaleur, en acide furfurane-dicarbonique.

Chauffé avec de l'*acide isosaccharique* à 210°, le *sulfure de baryum* engendre de l'acide pyromucique et un peu d'*acide thiophène- α -carbonique*.

L'*acide isosaccharique* est bibasique.

Sel monopotassique $C^6H^3O^3K + 1/2H^2O$. — Beaux prismes, très solubles dans l'eau (contrairement à ce qui a lieu pour le saccharate).

Sels d'ammonium $C^6H^3O^3AzH^4$ et $C^6H^3O^3(AzH^4)^2$. — Aiguilles.

Sels de calcium $C^6H^3O^3Ca$. — S'obtient en faisant bouillir l'acide avec du carbonate de calcium. Amorphe et très soluble dans l'eau ou bien cristallisé et peu soluble. Le chlorure de calcium ne précipite pas l'*isosaccharate d'ammonium*.

Sels de baryum et de *strontium* $C^6H^3O^3Ba$ et $C^6H^3O^3Sr$. — Anhydres, analogues au sel calcique.

Les *sels de cuivre*, d'*argent* et de *plomb* s'obtiennent en précipitant par les solutions de sels métalliques correspondants, les isosaccharates alcalins neutres.

Sel d'argent $C^6H^3O^3Ag^2$. — Très peu soluble.

Sel de cuivre $C^6H^3O^3Cu$. — Vert clair.

Sel de plomb $C^6H^3O^3Pb + 2H^2O$. — Aiguilles qu'on peut faire recristalliser dans l'eau.

Isosaccharate d'éthyle $C^6H^3O^3(C^2H^5)^2$. — S'obtient en faisant

passer du gaz acide chlorhydrique dans un mélange d'alcool et d'*isosaccharate de calcium* et agitant avec du chloroforme.

Aiguilles fusibles à 73° ; soluble dans l'eau, bouillant à 250° dans le vide ou dans un courant d'anhydride carbonique. Dextrogyre : $[\alpha]_D = 33^{\circ},5$.

Le cyanate de phényle ne réagit point.

Tétracétyl-isosaccharate d'éthyle $C^6H^4O^1(C^2H^5)^2(C^2H^3O^2)^4$. — S'engendre au moyen du chlorure d'acétyle. Aiguilles fusibles à 47°.

Acide tétracétyl-isosaccharique $C^6H^6O^1(C^2H^3O^2)^4 + H^2O$. — Se prépare au moyen de l'acide isosaccharique et du *chlorure d'acétyle*. Aiguilles fusibles à 101°.

Amide et anilide isosacchariques. — Si l'on décompose l'éther diéthylique au moyen de l'*ammoniaque* ou de l'*aniline*, on obtient des dérivés qui renferment 1 molécule d'eau en moins que l'amide et l'anilide isosacchariques, soit $C^6H^6O^3(AzH^2)^2$ et $C^6H^6O^3(AzHC^6H^5)^2$; tous deux sont cristallisés; le premier fond à 226° et est dextrogyre, $[\alpha]_D = + 7^{\circ},2$; le second fond à 231°.

IV. — *Acide métrasaccharique* (102) $C^6H^{10}O^8$, et *Dilactone métrasaccharique*
 $C^6H^6O^6 + 2H^2O$ (1)

Si l'on évapore 1 partie d'*acide arabinose-carbonique* (V. plus haut) avec 1,5 partie d'*acide azotique* de densité 1,2, on obtient un résidu (33 0/0 de l'acide arabinose-carbonique) qui, après recristallisation, fournit des aiguilles de la

Dilactone de l'acide métrasaccharique $C^6H^6O^6 + 2H^2O$. — Subit à 68° la fusion aqueuse; perd son eau dans le vide, et fond alors vers 180°. Soluble dans 8 parties d'eau froide, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Traité par l'*acide iodhydrique*, il paraît former de l'*acide adipique*. La dilactone réduit la *liqueur de Fehling*.

La dilactone métrasaccharique est neutre; mais, au contact des bases, elle fournit des sels de l'*acide métrasaccharique* qui est bibasique.

V., deuxième partie, *Acide l-manosaccharique* (Trad.).

Les sels de *potassium* et de *sodium* sont amorphes et se décomposent avec coloration rouge.

Sel de calcium $C^6H^8O^9Ca + H^2O$. — S'obtient en faisant bouillir la dilactone avec du carbonate de calcium. Sphérolithes microscopiques.

Traitée par l'*ammoniaque*, la *dilactone* fournit des cristaux de *diamide métasaccharique* $C^6H^8O^6(AzH^2)^2$, fusible à 189° avec décomposition, et qui, au contact de la potasse, donne du *métasaccharate de potassium*.

Avec 1 molécule ou 2 molécules de *phénylhydrazine*, la *dilactone* donne des combinaisons cristallisées (hydracides); la première $C^{12}H^{14}Az^2O^6$ est incolore et fond à 191°, la seconde $C^{18}H^{22}Az^4O^6$ est jaune et fond à 212°.

L'*amalgame de sodium* en présence d'acide sulfurique réduit la *dilactone* à l'état de *mannite*, entre autres produits.

V. — Acide parasaccharique $C^6H^{10}O^8$

Obtenu par Habermann (103) en même temps que de la glycyrrhétine par ébullition de la *glycyrrhizine* (V. *Dict.* de Ladenburg, t. IV, p. 472) avec de l'acide sulfurique étendu. Après avoir neutralisé par le carbonate de baryum, on évapore, on précipite à plusieurs reprises le sel de baryum par l'alcool, on décompose par l'acide sulfurique et l'on évapore dans le vide.

L'*acide parasaccharique* est un sirop amorphe, il réduit la liqueur de Fehling. Il forme des sels neutres ou acides, les uns et les autres amorphes.

On a préparé les sels de *potassium*, *baryum*, *calcium*, *cadmium* et *zinc*.

Un autre acide amorphe de composition $C^6H^{10}O^8$ a été obtenu par Przybytek (104), comme produit accessoire de l'oxydation de la *glycérine* par l'*acide azotique*. C'est un liquide épais, insoluble dans l'éther, donnant avec le *baryum*, le *calcium*, l'*argent*, le *plomb*, le *cadmium*, le *zinc*, des sels amorphes, en général insolubles.

c. — ACIDES PENTATOMIQUES, MONOBASIQUES, $C^6H^{10}O^7$
ET LEURS LACTONES, $C^6H^8O^6$

Acide glycuronique (ou glucuronique) $C^6H^{10}O^7$, et Anhydride, ou Lactone glycuronique $C^6H^8O^6$

Acide monobasique obtenu comme produit de dédoublement de diverses matières complexes, élaborées dans l'urine par l'organisme animal. Il possède la propriété de réduire énergiquement la *liqueur de Fehling*. Il constitue un terme intermédiaire entre les acides gluconique et saccharique, V. aussi Baeyer (105) (V. p. 291).

Il a été d'abord retiré par Schmiedeberg et H. Meyer (114) en partant de l'*acide camphoglycuronique*, qui s'extrait lui-même de l'urine des chiens nourris avec du camphre; on fait bouillir cet acide avec de l'acide chlorhydrique étendu, pendant une heure et demie à deux heures, et on laisse cristalliser. La liqueur ayant été agitée avec de l'éther pour enlever le camphérol, etc., est neutralisée par le carbonate de plomb, concentrée; puis, par addition d'alcool, on en précipite le *glycuronate de plomb* qu'on soumet à une recristallisation. En décomposant ce sel par l'acide sulfhydrique ou l'acide sulfurique, on obtient l'*acide glycuronique* libre, dont la solution fournit par évaporation des cristaux de l'*anhydride* ou *lactone*.

Il est possible, comme le pense notamment Flückiger, qu'on trouve dans l'*urine normale* de l'*acide glycuronique*, ou des *combinaisons de l'acide glycuronique*. Ceci semble indiqué, entre autres faits, par la rotation faiblement *lévogyre* observée parfois sur l'urine normale (106), ainsi que par la *formation d'acétone* qui se produit, lorsqu'on distille avec de l'acide sulfurique et du dichromate de potassium, l'urine préalablement concentrée et débarrassée d'urée (107).

L'*acide glycuronique* dérive ordinairement, pour la plus grande partie, des hydrates de carbone de l'alimentation, ainsi que du *glycogène* animal. D'après des recherches de Thierfelder (108) et de von Mering (109), on trouve cependant aussi de l'*acide glycuronique*, et, après absorption de chloral, de l'*acide urochloralique*, même chez les animaux qui ont été privés de

glycogène par le jeûne ou par l'absorption de *phloridzine*, en sorte que, d'après von Mering, l'acide glycuronique doit provenir du dédoublement de l'albumine.

D'après Spiegel (110), Külz (111) et Thierfelder (112), on obtient en plus grande quantité l'acide glycuronique en partant de l'acide *euxanthique*, dont le sel de magnésium constitue la partie essentielle du *jaune indien*, ou *purree*, extrait de l'urine des chameaux. L'eau ou l'acide sulfurique à 2 0/0 dédouble l'acide *euxanthique* avec dépôt d'*euxanthone*, et de la liqueur filtrée on peut retirer la *lactone glycuronique*. D'après Külz et Thierfelder, le mieux est d'opérer l'hydrolyse par l'eau pure dans un autoclave.

L'acide glycuronique a été, en outre, retiré par von Mering (113), concurremment avec l'alcool éthylique trichloré, de l'acide *urochloralique*, qu'on trouve dans l'urine des chiens auxquels on a fait prendre du *chloral* mélangé à la nourriture.

L'acide glycuronique $C^6H^{10}O^7$ est sirupeux ; peut-être cristallise-t-il en aiguilles.

Lactone, ou *anhydride glycuronique* $C^6H^8O^6$. — Cristaux brillants dont la longueur atteint 5 millimètres (115), inaltérables à la lumière, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu, mais, malgré cela, non précipitables par l'alcool. Fusible à 167° (113) ; V. aussi (116).

L'acide glycuronique est *dextrogyre* : $[\alpha]_D = +19^\circ,2-19^\circ,4$ (112). On n'observe pas de birotation. Il réduit les solutions alcalines de cuivre, d'argent ou de bismuth, à peu près dans les mêmes proportions que le dextrose (112) ; il décolore l'*indigo*, etc.

L'acide azotique le transforme en *acide saccharique*.

Le brome oxyde l'acide glycuronique en donnant de l'acide *saccharique* (117).

Distillé avec du *chromate de potassium* et de l'acide sulfurique, il fournit, d'après Flückiger, de l'*acétone* (121).

L'*amalgame de sodium* le réduit (peut-être à l'état d'acide gluconique).

Bouilli avec de l'acide *chlorhydrique* étendu, l'acide glycuronique engendre, en même temps que des *substances humiques*, un acide cristallisé $C^6H^8O^6$, fusible à 197° et réduisant la liqueur de Fehling (112), mais pas d'acide *lévulique*.

Les *alcalis* le détruisent. . .

Sel de potassium $C^6H^9O^7K$. — S'obtient en traitant le sel de baryum par le sulfate de potassium. Aiguilles (112). Dextrogyre : $[\alpha]_D = 21^{\circ},3-21^{\circ},8$.

Sel de sodium, cristallisé.

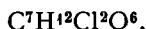
Sel de baryum $(C^6H^9O^7)^2Ba$. — Poudre amorphe, peu agrégée (114, 112). Au moyen de l'eau de baryte, on précipite un *sel de baryum basique*, finement floconneux.

Sel de plomb, cristallisé.

On obtient un composé, *acide glycuronique et phénylhydrazine* (112), lorsqu'on chauffe de l'*acide glycuronique*, ou mieux, du glycuronate de potassium avec du *chlorhydrate de phénylhydrazine* et de l'acétate de sodium. Masse jaune clair, amorphe, fusible à 114-115°, renfermant 2,5 molécules de phénylhydrazine pour 1 molécule d'acide glycuronique.

Benzoate d'acide glycuronique (112). — Précipité visqueux obtenu par le *chlorure de benzoyle* et la lessive de soude.

COMPOSÉS CONJUGUÉS DE L'ACIDE GLYCURONIQUE, ENGENDRANT CELUI-CI PAR VOIE D'HYDROLYSE. — *a. Acide trichloréthylglycuronique*, ou *acide urochloralique*, $C^8H^{11}Cl^3O^7$. — Von Mering et Musculus (118), après avoir donné du chloral à des animaux, ont trouvé dans leur urine un acide fortement lévogyre, réduisant la liqueur de Fehling, et auquel ils ont assigné d'abord la formule



Külz (119, 120), ayant extrait cet acide de l'urine de chiens nourris avec du chloral, en fit une étude approfondie et lui donna la formule $C^8H^{13}Cl^3O^7$; von Mering (113) établit enfin la formule $C^8H^{11}Cl^3O^7$ qui s'accorde mieux que les précédentes avec les produits de dédoublement. V. aussi Falck, Borntäger, Steinauer (cités [119]).

On fait absorber 20 à 25 grammes d'hydrate de chloral, par un chien de 40 kilogrammes; on réunit l'urine sécrétée par celui-ci dans l'espace de quinze à vingt heures, et on évapore à consistance sirupeuse. On agite avec de l'alcool, de l'éther et de l'acide sulfurique, on distille l'éther, qui surnage le liquide; le résidu est neutralisé par l'eau de baryte, et l'on précipite l'*acide urochloralique* par l'*acétate* et le *sous-acétate de plomb*. On décom-

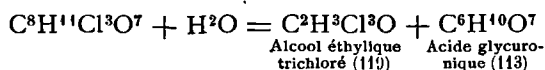
pose les sels de plomb par l'acide sulfhydrique; puis, après avoir préparé une solution aqueuse du sel de baryum, on transforme celui-ci en sel alcalin, par double décomposition avec un sulfate alcalin, et, par addition d'éther à la solution alcoolique du sel alcalin, on obtient ce sel cristallisé.

En traitant le sel de baryum par l'acide sulfurique, on se procure l'acide libre, et celui-ci peut être obtenu en cristaux, si l'on part d'une solution éthérée (120).

Acide urochloralique $C^8H^{11}Cl^3O^7$. — Masse cristalline d'un beau blanc, soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Fusible à 142°. Lévygyre.

L'*acide azotique* l'oxyde en donnant des *acides formique, oxalique, carbonique*.

Les *acides chlorhydrique* ou *sulfurique* étendus produisent un dédoublement hydrolytique, suivant l'équation :



Sel de potassium $C^8H^{10}Cl^3O^7K$. — (Külz [119] avait donné la formule $C^8H^{12}Cl^3O^7K$.) Longues aiguilles blanches, anhydres, lorsqu'on les a chauffées à 110°.

Sel de sodium $C^8H^{10}Cl^3O^7Na$ (119). — Lamelles ou grands cristaux d'un blanc de neige. Lévygyre: $[\alpha]_D = -65^\circ,2$, en solution à 1 0/0 environ. La concentration des solutions ne semble, du reste, pas avoir d'influence sur le pouvoir rotatoire. Ce sel n'a pas d'action hypnotique.

Sel de baryum. — Moins soluble que les sels alcalins, cristallisé a'une manière indistincte.

Sels de calcium, magnésium, zinc, cadmium, cuivre. — Incristallisables ou difficilement cristallisables.

b. Acide trichlorobutylglycuronique, ou acide urobutylchloralique (119, 113), $C^{10}H^{13}Cl^3O^7$.

Analogue à l'*acide urochloralique*; s'extrait comme ce dernier de l'urine des chiens auxquels on a administré du *chloral butylique*. Sirop difficilement cristallisable (120). Ne réduit *pas* la *liqueur de Fehling*.

Sel de potassium $C^{10}H^{14}Cl^3O^7K$. — Aiguilles blanches.

Bouilli avec des acides étendus, l'acide urobitylchloralique se dédouble en alcool butylique trichloré et acide glycuronique.

c. Acide triméthylcarbinol-glycuronique $C^{10}H^{18}O^7$. — Se rencontre dans l'urine des chiens, auxquels on a donné du triméthylcarbinol (alcool butylique tertiaire) et s'obtient sous forme de sel de potassium (122).

Sel de potassium $C^{10}H^{17}O^7K$. — Aiguilles cristallines blanches. *Lévogyre*; ne réduit la liqueur de Fehling qu'après ébullition avec un acide étendu.

d. Acide diméthyléthylcarbinol-glycuronique $C^{11}H^{20}O^7$. — Se trouve chez les lapins, auxquels on a donné de l'alcool amylique tertiaire (diméthyléthylcarbinol ou hydrate d'amylène) (122).

Sel de potassium $C^{11}H^{19}O^7K$. — Analogue aux précédents.

e. Acide camphoglycuronique $C^{16}H^{24}O^8$ (V. *Dict. de Ladenburg*, t. II, p. 462 et t. IV, p. 602) (123, 114).

Se rencontre dans l'urine après absorption de camphre; par voie d'hydrolyse, se dédouble en camphérol et acide glycuronique. *Lévogyre*. Modifications α et β .

Sel de baryum $C^{16}H^{22}O^8Ba + 2H^2O$. — Amorphe, ne cristallisant que très rarement.

Sel d'argent $C^{16}H^{22}O^8Ag$. — Fines aiguilles, renfermant de l'eau de cristallisation. Les autres sels sont amorphes.

L'acide azotique le transforme en acides camphorique, formique, etc.

En même temps que les acides précédents, il s'engendre encore un acide azoté, vraisemblablement l'acide uramidocamphoglycuronique.

f. Acide orthonitrobenzylglycuronique, ou uronitrotoluénique, $C^{13}H^{13}AzO^9$.

D'après Jaffé (124), lorsqu'on administre à un animal de l'orthonitrotoluène liquide, on trouve ensuite dans l'urine, en même temps qu'un peu d'acide orthonitrobenzoïque, une combinaison d'urée et d'acide uronitrotoluénique.

On évapore l'urine en question, on en prépare un extrait alcoolique qui, après évaporation, est débarrassé des matières

étrangères au moyen de l'éther; il se dépose peu à peu de longues aiguilles d'une combinaison :

Urée et acide uronitrotoluénique $C^{13}H^{15}AzO^9 + CH^4Az^2O$. — Fusible à 148-149°, rougit le tournesol, *réduit* les liqueurs alcalines de cuivre, bismuth ou argent; *lévogyre*.

Lorsqu'on traite cet acide par les bases, il s'engendre de l'*urée* et des sels de l'

Acide uronitrotoluénique $C^{13}H^{15}AzO^9$. — Extrait de son sel de baryum, cet acide constitue une masse asbestiforme, *lévogyre* et réductrice. Traité par l'acide sulfurique étendu, il se dédouble suivant l'équation :



g. Acide quinéthonique $C^{14}H^{18}O^9$ (125). — Lorsqu'on administre à un animal du *phénéto* (phénate d'éthyle), cet acide apparaît dans l'urine. Masse blanche, cristalline, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -63^\circ$ environ.

L'*acide sulfurique étendu* le dédouble, en fournissant, selon toute vraisemblance, de l'acide glycuronique.

Sel de potassium, bien cristallisé.

Sel d'argent $C^{14}H^{17}O^9Ag$. — S'obtient en traitant le sel de potassium par l'azotate d'argent.

On obtient un acide analogue, produit dans l'urine consécutivement à l'absorption d'*anisol*.

h. Acide euxanthique, ou *euxanthone-glycuronique*, $C^{19}H^{16}O^{10}$. — Ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, l'*acide euxanthique* (V. *Dict. de Ladenburg*, t. IV, p. 15) extrait du *purree*, matière colorante originaire des Indes, est un composé d'*acide glycuronique* avec l'*euxanthone* $C^{13}H^8O^4$, et se dédouble par voie d'hydrolyse en ses deux constituants. Comme l'a fait voir Külz (131), l'acide euxanthique s'engendre dans l'urine des chiens ou des lapins, lorsqu'on a administré à ces animaux de l'euxanthone.

On a observé qu'après avoir fait absorber beaucoup d'autres substances par des animaux, on voit apparaître dans l'urine de ceux-ci des *produits lévogyres*; V. pour le résumé de cette question (126, 122). Il est vrai qu'on a souvent rencontré

comme produits principaux des substances sulfurées, comme des *acides phénol-sulfonique, phénylmercapturique, etc.*; cependant, en même temps que ces corps, ou combinés avec eux, on a trouvé le plus souvent d'autres corps, possédant des propriétés réductrices, ainsi que celle de faire tourner à *gauche* le plan de polarisation de la lumière; ces substances se rattachent à l'acide glycuronique, et celui-ci provient en partie de leur doublement.

Parmi les corps dont l'absorption engendre des composés de cet ordre, il convient de citer le chloroforme, l'alcool éthylique trichloré, la dichloracétone, l'acétylacétone (127), la pinacone, le benzène, le bromobenzène, le chlorobenzène, le dichlorobenzène (128), le nitrobenzène, l'aniline, l'azobenzène, l'hydrazobenzène, le xylène, le cumène, le phénol, le chlorophénol, l'orthonitrophénol, le paranitrophénol, l'hydroquinone, la résorcine, l'acétophénone (127), le thymol, le menthol (129), l'acide orthonitrophénylpropionique, l'indol (130), le bornéol, l'essence de térébenthine, la morphine, la kaïrine, et il faut encore joindre à cette liste les substances nommées plus haut, c'est-à-dire le chloral, le butylchloral, le triméthylcarbinol, le diméthyléthylcarbinol, le camphre, l'orthonitrotoluène, le phénétol, l'anisol et sans doute encore beaucoup d'autres substances.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE

DEUXIÈME PARTIE

Traduction du II^e volume du *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate*
publié en 1895.

DEUXIÈME PARTIE.

Par suite des résultats de nouvelles recherches et particulièrement des travaux de E. Fischer qui sont venus ouvrir une voie nouvelle, il faut maintenant comprendre la *définition* du terme « *hydrates de carbone* » autrement qu'on ne l'a fait antérieurement.

On ne mettra plus au nombre des hydrates de carbone seulement les substances renfermant six atomes de carbone, avec l'hydrogène et l'oxygène dans le même rapport que dans l'eau, neutres chimiquement (neutres ou presque neutres aux réactifs colorés) et possédant les propriétés générales exposées plus loin ; il faut encore y comprendre beaucoup de substances analogues possédant un *nombre d'atomes de carbone différent de six*, variable, du reste, de 4 à 9, et même dépassant cette limite.

Les substances connues de tout le monde et réunies antérieurement par moi sous le nom de « *vrais hydrates de carbone* », et renfermant 6 atomes de carbone ou un multiple de ce nombre, sont maintenant désignées sous le nom d'« *hexa-hydrates de carbone* », ou bien encore sous celui d'« *hydrates de carbone proprement dits* » ; c'est parmi eux que se placent la plus grande partie des substances de ce genre qui se rencontrent dans la nature, comme l'*amidon* et les *sucre usuels*.

Il existe cependant, comme nous l'avons dit, aussi des hydrates de carbone à 4, 5, 7, 8, 9 atomes de carbone (ou des multiples de ces nombres) ; c'est à ces groupes qu'appartiennent l'*arabinose* $C^5H^{10}O^5$, et aussi les *sucre préparés synthétiquement* par

E. Fischer, $C^7H^{14}O^7$, $C^8H^{16}O^8$, etc.; eux et leurs dérivés seront nommés *penta-*, *hepta-*, *octo-*, etc., -*hydrates de carbone*, et, d'une manière analogue, $C^4H^8O^4$ est la formule d'un *tétra-hydrate de carbone*, etc.

Les sucres simples réducteurs (monosaccharides), renfermant un nombre égal d'atomes d'oxygène et de carbone, seront désignés par le terme général de *glycose*s, tandis qu'il sera préférable de réserver à l'exemple d'E. Fischer, le mot *glucose* (et non *glycose*) pour le corps le plus important de cette classe, le *sucré de raisin*; je crois que, de cette manière, en gardant le nom de *glycose* comme terme collectif, on évitera pour le mieux les confusions.

Les *glycose*s à 6 atomes de carbone seront appelés *hexaglycose*s ou, d'une manière abrégée, comme l'a proposé E. Fischer, *hexose*s; ceux à 5 atomes de carbone, suivant Wheeler et Tollens, *pentaglycose*s ou, par abréviation, d'après Fischer, *pentose*s; ceux en C^7 ou C^8 , respectivement, *heptose*s ou *octose*s, etc.

Les formules et molécules des substances appartenant aux groupes simples peuvent renfermer, comme nombre d'atomes de carbone, soit le *nombre fondamental* lui-même, ainsi pour le *groupe hexa*, 6 atomes, ou bien un *multiple* de celui-ci, comme C^{12} , C^{18} , etc., jusqu'à des nombres qui peuvent être assez grands; de même aussi, l'on trouve dans le *groupe penta*, C^5 , C^{10} , C^{15} , etc.

Il pourrait exister, en outre, des molécules composées de *groupes simples de diverse nature*; autrement dit, l'on peut imaginer des molécules qui renfermeraient *à la fois* des groupes simples à 5, 6, 7, etc., atomes de carbone, en sorte qu'on peut avoir des combinaisons extrêmement variées.

Propriétés générales des hydrates de carbone

Celles-ci ont été exposées dans la première partie de ce manuel, page 5; il faut seulement réserver pour les *hexa-hydrates de carbone* la propriété de fournir de l'*acide lévulique* par l'action à chaud des *acides chlorhydrique* ou *sulfurique*, car les autres hydrates de carbone traités ainsi ne donnent pas d'acide

lévulique; peut-être, les hydrates de carbone en C⁴, C⁷, C⁸, traités par les acides, engendrent-ils chacun des produits caractéristiques; ainsi l'observation indique, par exemple, que les *penta-hydrates de carbone*, distillés avec de l'acide chlorhydrique, fournissent du *furfurol*.

La faculté de *se dédoubler en acide carbonique et en alcool* au contact de la levure, c'est-à-dire la *fermentation*, n'est pas répandue d'une façon générale; et, dans l'état actuel de nos connaissances, d'après E. Fischer (1), en outre des hexoses ordinaires, on n'a de vive *fermentation* en présence de la levure, que pour quelques *nonoses* et pour le *glycérose* (V. aussi Grimaux [2]).

Les hydrates de carbone possèdent encore en commun toute une série d'autres propriétés. Par exemple, les *sucres* sont peu solubles, ou presque insolubles dans l'*acétone* anhydre, mais au contraire solubles dans l'*acétone* aqueuse. Des solutions de *dextrose*, de *maltose*, de *saccharose* dissolvent beaucoup d'*acétone*, mais non une quantité illimitée, en sorte que l'*excès d'acétone* se sépare (V. Krug et Elroy [3]).

A la façon des alcools polyatomiques (glycérine, mannite, etc.) les *sucres* en mélange avec une *solution de borax* en font disparaître, d'après Donath (4), la réaction alcaline et *amènent une réaction acide* au tournesol. Cependant, ce phénomène n'a lieu qu'à froid, et *si l'on porte à l'ébullition le liquide rouge, il reprend sa couleur bleue* (5).

Propriétés optiques des hydrates de carbone

Les *penta-, hepta-, octo-, etc., hydrates de carbone* sont, eux aussi, *optiquement actifs* pour la plupart, et E. Fischer a montré que, conformément aux lois établies par van't Hoff et Le Bel, tous les glycoses optiquement actifs se présentent sous deux modifications douées de pouvoirs rotatoires *égaux* en valeur absolue, *mais de signe contraire*, de telle sorte qu'il existe deux séries de *glycoses* respectivement désignées par les lettres *d* et *l*; si l'on mélange des poids égaux des *d*- et *l*-glycoses correspondants, il en résulte un *mélange inactif* optiquement et parfois une *combinaison inactive* des deux glycoses. E. Fischer (6) désigne ce pro-

duit inactif, que ce soit un simple mélange ou une *combinaison racémique*, par la lettre *i* (1).

Par suite, on retrouve chez les sucres les relations optiques des *acides tartriques* et, de même que les *acides d-* et *l-* tartriques engendrent par leur union l'*acide racémique* inactif, de même les glycoses racémiques résultent des *d-* et *l-*glycoses.

Il y a lieu de remarquer que les désignations *d* et *l* ne signifient pas forcément que les glycoses marqués de *d-* sont *dextrogyres*, et les *l-*glycoses *lévogyres*; le contraire a lieu souvent: par exemple, le *d-fructose* (lévulose ordinaire) tourne à *gauche*, et les pentoses *dextrogyres* usuels, l'*arabinose* et le *xylose* appartiennent à la série *l*, tandis que le *d-arabinose* tourne à *gauche*.

Les mélanges inactifs et les combinaisons racémiques se laissent, d'une façon ou d'une autre, dédoubler en leurs composants.

A côté de ces combinaisons *inactives*, il existe encore parfois (comme cela a lieu aussi pour l'*acide tartrique*) des modifications *inactives en raison de leur constitution interne*, qu'il est impossible de dédoubler en substances actives (7), tel est l'*acide mucique* qui répond à l'*acide tartrique inactif, non dédoublable*.

Si l'on réussissait à définir avec précision dans chaque cas les trois substances désignées actuellement par la lettre *i*, c'est-à-dire: *a)* le mélange des substances dextrogyre et lévogyre; *b)* la combinaison racémique des substances dextrogyre et lévogyre; *c)* la substance non dédoublable en ses constituants dextrogyre et lévogyre, correspondant à l'*acide tartrique inactif* ou *mésotartrique*, on pourrait, au lieu de la lettre *i* employée généralement aujourd'hui, affecter de la lettre *r* les substances ayant sûrement une constitution *racémique*, et utiliser la lettre *m* pour les corps non dédoublables, en conservant la lettre *i* pour les mélanges *inactifs*. Cf. aussi Ladenburg (7, *a*).

Le phénomène particulier (V. première partie, p. 26) appelé *birotation* ou *semirotation* suivant les cas, consistant en ce que bien des sucres possèdent une rotation différente, immédiatement après qu'on vient de les dissoudre ou quelque temps après, a été étudié de près par Parcus et Tollens (8), Schnelle et Tollens (9), Jacobi et Fischer (10). Parcus et Tollens ont trouvé:

(1) Ces lettres préfixes *d-*, *l-* et *i-* tirent leur origine respective de *dexter*, droit, de *laevus*, gauche et de *inactif*. De même, les lettres *r-* et *m-* (V. p. suivante) viennent, la première de *racémique*, et la seconde de *μῆσος*, moyen (*Trad.*).

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES HYDRATES DE CARBONE 331

	Rotation initiale maxima	Rotation finale
Dextrose	105°	52°,6
Lévuiose	— 104	— 92°,0
Galactose.....	117°,5	80°,4
Lactose.....	82°,9	52°,5
Maltose anhydre	118°,7	137°,0
Arabinose	136°,6	104°,5
Xylose	78°,6	49°,2

On a donc des *variations* très considérables, et, si l'on a soin d'opérer encore plus rapidement et à plus basse température, on trouvera des *rotations initiales* encore plus différentes, ainsi que le font voir les courbes dessinées par les auteurs.

Le *rhamnose* (Schnelle et Tollens [9], Jacobi et Fischer [10]) tourne au commencement de $- 3^\circ$, et plus tard de $+ 9^\circ,4$; le *fuco*se (Günther et Tollens [11]), au début de $- 112^\circ$, plus tard de $- 77^\circ$.

Comme le rapport de la rotation initiale à la rotation finale n'est pas toujours 2 : 1 ni 1 : 2, il est préférable, au lieu des expressions de bi- et de semirotation, d'employer celles de *multi-* et de *pauciro*tation.

Hammerschmidt (12) a traité mathématiquement la *régression des rotations initiales* observée par Parcus et Tollens, et exprimé le phénomène par des formules qui permettent de calculer les *rotations initiales*; il arrive aux chiffres suivants :

	Moyenne de la rotation initiale	Rapport approximatif de la rotation initiale et la rotation finale
Dextrose	112°,5	2 : 1
Galactose.....	121°,6	3 : 2
Lactose.....	86°,2	5 : 3
Maltose.....	118°,2	5 : 6
Arabinose.....	175°,1	5 : 3
Xylose.....	94°,4	5 : 1

Quelle est la cause de la pauci- ou multirotation? On ne la connaît pas avec certitude. Existe-t-il, dans la substance solide cristallisée, des *agrégats moléculaires plus considérables* qui se dissocient graduellement après la dissolution (Hammerschmidt), ou la substance, qui montre une rotation initiale en se dissol-

vant, assimile-t-elle de l'eau peu à peu, et se transforme-t-elle en une substance hydratée, douée d'une rotation constante (Fischer)? Ou encore, inversement, la substance qui se dissout absorbe-t-elle de l'eau sur-le-champ, et le composé ainsi engendré, doué d'une rotation plus ou moins forte, perd-il de l'eau graduellement pour former la substance à rotation constante (Béchamp [13], Tollens [14])? Tout cela est incertain.

Ainsi que l'ont trouvé Schulze et Tollens (15), on fait *disparaître complètement* la pauci- ou multirotation, si, pour dissoudre le sucre, on emploie non l'eau pure, mais une *solution d'ammoniacale*. Une solution d'ammoniacale concentrée amène, il est vrai, une légère diminution du pouvoir rotatoire, mais l'ammoniacale à 0,10/0 donne *immédiatement* la *rotation constante* qu'on n'obtiendrait qu'au bout d'un long temps, si l'eau pure servait de dissolvant.

Le facteur servant à passer des degrés du polarimètre allemand à compensateur (degré saccharimétrique de Ventzke-Scheibler, Schmidt et Haensch) aux *degrés de cercle* pour la lumière du sodium (raie D), doit être pris un peu au-dessous de sa valeur habituelle, soit, d'après Rimbach (16), 0,344, pour le saccharose et pour les substances de dispersion égale; les chimistes anglais prennent le facteur 0,384 pour rapporter aux degrés de cercle, dans le *jaune moyen de la lumière du jour*, (*j*) (V. O'Sullivan, [17]). (Il serait préférable de rapporter, d'une façon générale, les calculs à $[\alpha]_D$, au moyen du facteur 0,344; on atteindrait ainsi des résultats comparables [Tollens]).

La *réfraction* et la *dispersion moléculaire* des sucres et de la mannite ont été déterminées par Gladstone (18), et Landolt (19) a étudié la rotation des *solutions de saccharose* pour les *radiations des diverses couleurs* et, par suite, leur *dispersion*. On se procure de la lumière homogène d'une couleur déterminée, au moyen des « *filtres à rayons* », c'est-à-dire de solutions de corps diversement colorés, qui ne laissent passer que des radiations de longueur d'onde parfaitement déterminée; par exemple, le *jaune homogène* s'obtient par l'intercalation, sur le passage des rayons, de trois solutions placées l'une derrière l'autre, de sulfate de nickel, chromate neutre de potassium et permanganate de potassium, chacune ayant une concentration et une épaisseur de couche déterminées exactement.

Les hydrates de carbone absorbent quelques portions du *spectre ultra-violet* (Hartley [20]).

Comme flamme éclairante pour les appareils de polarisation, E. Fischer (19, a) emploie, au lieu de la lumière du sodium, celle du *gaz à incandescence* (bec Auer).

Pour l'*éclairage de la graduation* des appareils, il est bon de faire usage d'une lampe assez éloignée, dont la lumière est projetée sur les divisions, au moyen d'une *baguette de verre courbée* (Schmidt et Haensch).

Constitution des glycoses

En ce qui concerne la constitution, la structure ou la position des atomes à l'intérieur de la molécule des glycoses (soit $C^3H^{10}O^5$, soit $C^6H^{12}O^6$, soit $C^7H^{14}O^7$, etc.), on n'est pas encore arrivé à la certitude (V. première partie, p. 9-11).

E. Fischer admet, dans la plupart des cas, ce qu'on nomme la *structure aldéhydique*, c'est-à-dire la présence d'un groupe final COH, qui apporte aux glycoses en question leurs propriétés réductrices, et Fischer appelle ces glycoses des *aldoses*.

Dans d'autres glycoses, spécialement le lévulose (fructose), se trouve, suivant Fischer, un *groupe acétonique* CO, en relation lui-même avec un groupe $CH^2.OH$. Ces glycoses sont appelés *cétoses* (ou *kétoses*).

D'un autre côté, Colley, puis Tollens, ont proposé des *formules* dites *du genre de l'oxyde d'éthylène* (1), dans lesquelles il ne se trouve plus de groupe aldéhydique ou acétonique, mais bien un atome d'oxygène relié à deux atomes de carbone dont l'un possède un groupe hydroxyle OH.

Fischer édifie ses formules de constitution chimique (V. plus bas) sur la structure aldéhydique ou acétonique, et introduit aussi les dénominations (3, a) que doivent recevoir les glycoses (aldoses) par application des décisions du Congrès de Genève; d'après cela, les *pentosés* doivent s'appeler *pentane-tétrolals*; les *hexosés*, *hexane-pentolals*; les *heptosés*, *heptane-heptolals*, etc.

(1) Pour abrégé, nous risquons désormais un néologisme, consistant dans l'épithète *d'éthylénoxydiques* (Trad.).

Pour distinguer les uns des autres chacun des *pentoses*, *hexoses*, *heptoses*, on se base sur le tableau de leurs configurations (V. plus bas), pour affecter les atomes de carbone (sauf les extrêmes) de signes + ou - indiquant la place des hydrogènes et des hydroxyles à droite ou à gauche (ou bien au dessus ou au dessous) de chacun d'eux. Supposons qu'on ait écrit le groupe terminal COH *en haut*, les hydroxyles placés à *droite* recevront le signe +, ceux placés à *gauche*, le signe -. Ainsi (V. p. 339) :

Xylose = pentane-tétrolal, + - +.

d-Glucose = hexane-pentolal + - + +.

(V. aussi une nouvelle proposition de Lespieau [20, a]).

Fischer exprime dans ces formules ses vues sur la structure chimique, mais ces dernières s'accordent aussi avec les formules des glycoses qui offrent une *liaison éthylénoxydique* de l'*oxygène*, comme je l'ai proposé et expliqué, première partie, page 11.

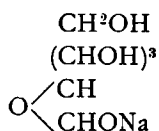
Skraup (21) s'est déclaré en faveur des formules éthylénoxydiques, ayant obtenu par le chlorure de benzoyle sur le *dextrose* (glucose) un *éther pentabenzoylé* (*dextrose pentabenzoylique*) qui, avec la phénylhydrazine, ne fournit ni hydrazone, ni osazone, et qui ne renferme donc plus de *groupe aldéhydrique* ou *acétonique*. Par oxydation, ce dérivé pentabenzoylique n'a pas fourni d'*acide pentabenzoylgluconique*; il ne renferme donc pas, d'après Skraup, le groupe COH qui aurait dû subir l'acidification.

Sorokine (22), lui aussi, a pris parti pour la structure éthylénoxydique, et Erwig et Königs (23) la regardent, en tout cas, comme la solution la plus simple du problème; cependant Rayman (24) et Kiliani (25) ont plaidé le contraire.

La propriété caractéristique des aldéhydes, de *rougir la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux*, ne se manifeste pas pour les glycoses, comme on l'a dit antérieurement, avec l'*acide fuchsine-sulfureux* préparé à la façon habituelle avec un excès d'acide sulfureux, mais bien, suivant Villiers et Fayolle (26), lorsque ce réactif a été soigneusement préparé sans excès d'acide sulfureux et surtout d'acide; et il est vrai que les *aldoses* rougissent le réactif, alors que les *cétoses* sont sans action. Cette réaction des aldoses serait donc en faveur des formules aldéhydriques. La coloration se produit avec d'assez grandes quantités de sucre, par exemple, 1 gramme de *dextrose* pour 10-12 centimètres cubes de réactif. Au contraire, le *lévulose* et le *sorbose* qui, d'après

Fischer, sont des cétozes, ne colorent pas, non plus que le *saccharose*, le *lactose* et le *maltose*.

Marchlewski (27) présente, à l'appui de la structure éthylénoxydique des glycoses en solution alcaline, ce fait que le *glucosate de sodium* ne donne pas d'hydrazone avec la phénylhydrazine, tandis que le glucose seul se transforme, comme on sait, en hydrazone au contact de ce réactif. Par suite, il ne doit pas y avoir de CO dans le glucosate de sodium, et sa formule est, d'après Marchlewski :



Les *glucosides* sont, d'après Marchlewski (28), constitués de même, les divers radicaux s'y trouvant distribués, dans la molécule du glucose à la place plus haut indiquée pour le sodium (V., par exemple, l'article *Rubiadinglucosid*, *Dict. de Ladenburg*).

E. Fischer conserve, du reste, la *structure éthylénoxydique* pour certains dérivés des glycoses, et particulièrement pour les *glucosides* par lui préparés (V. plus bas), et aussi pour le *saccharose*, vraisemblablement, mais il la rejette pour les glycoses eux-mêmes.

A mon avis, on peut encore ajouter, à l'appui de l'*arrangement éthylénoxydique*, ce fait que les *glycoses* ne donnent *pas de thio-dérivés* avec l'*acide sulfhydrique* (Erwig et Königs [23]), ainsi qu'on aurait pu s'y attendre de la part d'*aldéhydes*. De plus, le fait que l'acide cyanhydrique se fixe plus aisément aux *glycoses*, en présence de traces d'*ammoniaque*, me semble parler aussi en faveur des *formules éthylénoxydiques*, car cette action de l'ammoniaque (75) indique une transformation intime de la molécule, et l'établissement d'un arrangement plus favorable que l'arrangement primitif à la fixation d'acide prussique. Or, cette position favorable se montre dans les corps renfermant un *groupe aldéhydrique* ou *cétonique*; par suite, il faut que cet *arrangement aldéhydrique* ait été précédé d'un autre, c'est-à-dire de l'arrangement primitif éthylénoxydique.

On peut encore donner comme contraire à la formule aldéhydique des glycoses, cette circonstance que, suivant Dœbner (29), dans l'action du *dextrose* ou du *galactose* sur l'*acide pyruvique* et la β -*naphtylamine*, il ne se forme (en dehors du composé méthylié qui prend naissance par l'union de ces deux derniers produits seuls) *aucun acide naphtocinchoninique substitué*, tandis que, si l'on chauffe l'*acide pyruvique* et la β -*naphtylamine* avec les aldéhydes véritables les plus diverses, il s'engendre de tels *acides naphtocinchoniniques* possédant les restes de l'aldéhyde unis par le groupe aldéhydique.

On peut, du reste, penser aussi qu'il existe diverses substances de la même composition, dont l'une possède une *formule aldéhydique*, et l'autre une *formule éthylénoxydique*.

De tels « isomères » posséderont des réactions semblables, donneront les mêmes osazones et se transformeront aisément les uns dans les autres (V. aussi Schunck et Marchlewski [30]).

Configuration des glycoses

L'*isomérisie* des nombreux glycoses provient, d'après Fischer, en partie de ce fait qu'ils possèdent les uns un *arrangement aldéhydique*, les autres un *arrangement cétonique*, mais surtout de ce que, dans chacun des glycoses, les *radicaux hydrogène* et *hydroxyle* occupent une *position différente* de chaque côté de l'atome de carbone avec lequel ils sont en relation.

Cette idée a été exprimée, d'une façon générale, par van't Hoff et Le Bel, et, dans ces derniers temps, E. Fischer en a fait une application complète et détaillée au groupe des *hexoses* et des *pentoses*.

Comme on l'a expliqué antérieurement avec détails, on trouve dans toutes les substances optiquement actives, c'est-à-dire faisant tourner la lumière polarisée, notamment dans les hydrates de carbone, du *carbone asymétrique*, c'est-à-dire un ou plusieurs atomes de carbone, dont les affinités sont saturées par quatre groupes différents (7). (Cf. aussi von Baeyer; Ladenburg [7, a].)

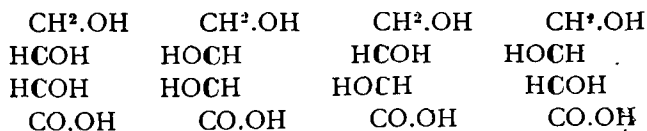
Les atomes de carbone des glycoses, occupant les lignes 2, 3, 4 et 5 (première partie, p. 14) sont, chacun, *asymétriques*.

Ainsi qu'il a été déjà expliqué, pour le carbone asymétrique, il n'est pas indifférent que les groupes divers saturant les quatre affinités de cet atome de carbone soient rangés autour de lui dans tel ou tel ordre; et pour tout corps possédant *un* seul carbone asymétrique, il doit exister *deux* modifications. Par l'emploi de modèles stéréochimiques (tétraèdres ou figures formées de quatre bouts de tube en caoutchouc, soudés ensemble en un même point), on voit aisément que les deux modifications ainsi résultantes sont entre elles comme un corps et son image dans un miroir plan, c'est-à-dire que, si les parties constituantes sont identiques, leur arrangement vis-à-vis des plans de symétrie est opposé, et qu'il y a échange entre la *droite* et la *gauche*.

Ceci peut encore se représenter dans le plan, sans modèle dans l'espace, en rangeant toujours les quatre affinités de l'atome de carbone, l'une en haut, l'autre en bas et les deux autres, l'une à droite, l'autre à gauche (alternativement, suivant chacune des deux modifications). Soit, par exemple, l'*acide lactique*, dans lequel il existe *un* atome de carbone asymétrique, celui du milieu, uni aux radicaux CH³, H, OH et CO.OH. Si l'on range en haut ou en bas les deux groupes prépondérants CH³ et CO.OH, on obtiendra les deux modifications de l'*acide lactique* en figurant H et OH de part et d'autre du carbone central, chacun d'entre eux, une fois à droite et une fois à gauche. (V. aussi [20, a]):

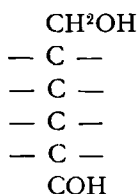


Si, au lieu d'*un* carbone asymétrique, il s'en trouve *deux*, il devra en résulter *quatre* modifications, ainsi, par exemple, pour les *acides trioxybutyriques* :



Pour 3 atomes de carbone asymétriques, il devra exister huit modifications stéréo-isomériques; pour 4 atomes de carbone asymétriques, seize modifications.

Ces nombres subsisteront alors tant que les 2 atomes de carbone extrêmes, non asymétriques, seront unis avec des masses différentes; c'est ce qui a lieu dans les exemples précédents, et aussi pour les *glycoses*, dans lesquels le groupe supérieur est $\text{CH}^2.\text{OH}$, et le groupe inférieur COH . Si autour du squelette



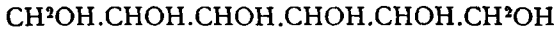
on range un groupe H et un groupe OH à droite et à gauche de chaque atome de carbone asymétrique, et cela de toutes les manières différentes, on aura seize *glycoses* (hexoses) différents.

Pour les *glycoses* renfermant un nombre n encore plus grand d'atomes de carbone (nombre total), on aura un bien plus grand nombre d'isomères, exprimé d'une manière générale par 2^{n-2} . Ainsi :

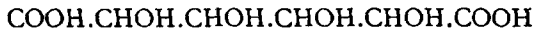
Diose,	Trioses,	Tétraoses,	Pentoses,	Hexoses,	Heptoses,	Octoses,	
1	2	4	8	16	32	64	etc., isomères.

Ce qu'on vient de dire pour les *aldoses*, c'est-à-dire les *glycoses* renfermant un *groupe aldéhydrique* COH , pourrait se répéter sans changement pour les *acides glyconiques* qu'on en retire par une oxydation ménagée, le groupe COH étant changé contre un groupe CO.OH ; autrement dit, pour de tels *acides* à 6 atomes de carbone, renfermant à une extrémité $\text{CH}^2.\text{OH}$ et à l'autre CO.OH , il existe seize isomères.

Mais ce nombre se réduit notablement, lorsque les *groupes terminaux* deviennent *identiques*, si, par exemple, ils sont tous deux $\text{CH}^2.\text{OH}$ (*mannites*), ou CO.OH (*acides sacchariques*) (V. plus bas, p. 341 et suivantes) :



Mannite, dulcité, etc.



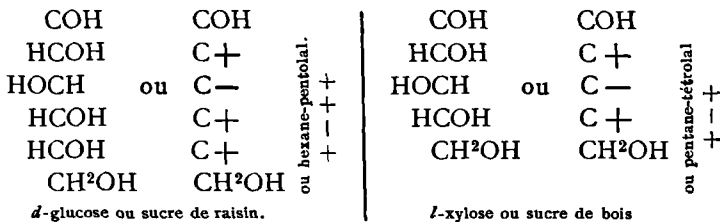
Acides saccharique, mucique, etc.

Ou encore si, comme dans les *cétoses* (lévulose ou fructose), un des groupes médians est CO et, par suite, n'a *pas son carbone asymétrique*.

De cette façon, aux *seize glycoses* (aldoses), ne correspondent que *dix mannites* ou *acides sacchariques* différents, et de même aux *huit pentoses* différents (V. plus bas), ne répondent que *quatre pentites* et *quatre acides* distincts (*acides trioxyglutariques*) ; aux *quatre tétroses* différents seulement *trois acides* (*acides tartriques*).

E. Fischer (31) a rangé dans ce système (V. plus bas) les glycoses connus antérieurement et ceux qu'il a préparés par voie de synthèse.

La représentation des glycoses peut se faire d'après E. Fischer (3, a), en disposant la chaîne verticalement et plaçant à droite et à gauche les H et les OH, ou bien encore en faisant usage des signes + et - (V. p. 334) ; ainsi, par exemple :



On peut encore disposer la chaîne *horizontalement* (V. les tableaux) (V. aussi [20, a]).

Nous donnons ici un tableau synoptique de la *configuration des seize glycoses* (*hexoses*) à constitution aldéhydrique (*aldoses*) ; il suffit de remplacer dans chacun d'eux COH par CO.OH (par oxydation ménagée à l'aide du brome) pour avoir celle des *acides glyconiques* correspondants.

	GLYCOSES OU HEXOSES ALDOSES, C ⁶ H ¹² O ⁶						ACIDES GLYCONIQUES C ⁶ H ¹² O ⁷	
1	CH ² OH	H C OH	H C OH	OH C H	H C OH	COH	<i>d</i> -glucose ou sucre de raisin.	Acide <i>d</i> -gluconique.
2	CH ² OH	OH C H	OH C H	H C OH	OH C H	COH	<i>l</i> -glucose.	Acide <i>l</i> -gluconique.
3	CH ² OH	H C OH	H C OH	OH C H	OH C H	COH	<i>d</i> -mannose.	Acide <i>d</i> -manno- nique.
4	CH ² OH	OH C H	OH C H	H C OH	H C OH	COH	<i>l</i> -mannose.	Acide <i>l</i> -manno- nique.
5	CH ² OH	OH C H	H C OH	OH C H	OH C H	COH	<i>d</i> -gulose.	Acide <i>d</i> -gulonique.
6	CH ² OH	H C OH	OH C H	H C OH	H C OH	COH	<i>l</i> -gulose.	Acide <i>l</i> -gulonique.
7	CH ² OH	H C OH	OH C H	OH C H	H C OH	COH	<i>d</i> -galactose.	Acide <i>d</i> -galacto- nique.
8	CH ² OH	OH C H	H C OH	H C OH	OH C H	COH	<i>l</i> -galactose.	Acide <i>l</i> -galacto- nique.
9	CH ² OH	H C OH	OH C H	OH C H	OH C H	COH	<i>d</i> -talose.	Acide <i>d</i> -talonique.
10	CH ² OH	OH C H	H C OH	H C OH	H C OH	COH	<i>l</i> -talose.	Acide <i>l</i> -talonique.
11	CH ² OH	OH C H	H C OH	OH C H	H C OH	COH	<i>d</i> -idose (3a).	Acide <i>d</i> -idonique.

	GLYCOSES OU HEXOSES ALDOSES $C^6H^{12}O^6$							ACIDES GLYCONIQUES $C^6H^{12}O^7$
12	CH ² OH	H C OH	OH C H	H C OH	OH C H	COH	<i>l</i> -idose.	Acide <i>l</i> -idonique.
13	CH ² OH	H C OH	H C OH	H C OH	OH C H	COH	Inconnu.	Inconnu.
14	CH ² OH	OH C H	OH C H	OH C H	H C OH	COH	Inconnu.	Inconnu.
15	CH ² OH	H C OH	H C OH	H C OH	H C OH	COH	Inconnu.	Inconnu.
16	CH ² OH	OH C H	OH C H	OH C H	OH C H	COH	Inconnu.	Inconnu.

Dans le tableau suivant, sont écrits les alcools hexatomiques correspondants, dont il existe dix isomères distincts.

Mannites ou *hexites* (alcools hexatomiques), $C^6H^{14}O^6$
(10 isomères distincts)

1	CH ² OH	H C OH	H C OH	OH C H	H C OH	CH ² OH	<i>d</i> -sorbite.	S'extrait du <i>d</i> -lévulose, du <i>d</i> -glucose et du sorbose en même temps que la <i>d</i> -mannite. Identique avec 5.	1
2	CH ² OH	OH C H	OH C H	H C OH	OH C H	CH ² OH	<i>l</i> -sorbite.	Tirée du <i>l</i> -gulose. Identique avec 6.	2

3	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	<i>d</i> -mannite.	S'extraît du <i>d</i> -lévulose et du sorbose en même temps que la <i>d</i> -sorbitite. S'extraît aussi du <i>d</i> -mannose.	3
4	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{H} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \end{array}$	<i>l</i> -mannite.	du <i>l</i> -mannose.	4
	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	<i>d</i> -sorbitite.	Identique avec 1.	5.
	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \end{array}$	<i>l</i> -sorbitite.	Identique avec 2.	6
5	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \text{OH} & \end{array}$	Dulcité.	des galactoses, identique avec 8.	7
	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \text{OH} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} & \end{array}$	Dulcité.	Identique avec 7.	8
6	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$	<i>d</i> -talite.	Identique avec 13.	9
7	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \end{array}$	<i>l</i> -talite.	Identique avec 14.	10
8	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \end{array}$	Inconnu.		11
9	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \end{array}$	Inconnu.		12
	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{OH} & \\ \text{CH}^2\text{OH} & & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{CH}^2\text{OH} \\ & & \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} & \end{array}$	<i>d</i> -talite.	Identique avec 9.	13

	OH OH OH H						
CH ² OH	C C C C	CH ² OH	<i>l</i> -talite.	Identique avec 10.	14		
	H H H OH						
10	H H H H						
	CH ² OH	C C C C	CH ² OH	Inconnu.	Identique avec 16.	15	
		OH OH OH OH					
10	OH OH OH OH						
	CH ² OH	C C C C	CH ² OH	Inconnu.	Identique avec 15.	16	
		H H H H					

Dans le tableau suivant, se trouvent les configurations des *acides bibasiques* correspondant aux aldoses. On a indiqué les configurations des diverses formes qui se trouvent identiques entre elles, et l'on voit qu'il ne subsiste que dix formes réellement *distinctes*, correspondant, du reste, aux dix hexites.

Acides sacchariques ou muciques (acides bibasiques et à la fois alcools tétratomiques), ou, autrement dit, *acides tétroxyadi-piques*, C⁶H¹⁰O⁸.

1	CO.OH	H H OH H	CO.OH	Acide <i>d</i> -saccharique du <i>d</i> -glucose et du <i>d</i> -gulose.	Identique avec 5.	1
		C C C C				
		OH OH H OH				
2	CO.OH	OH OH H OH	CO.OH	Acide <i>l</i> -saccharique du <i>l</i> -glucose et du <i>l</i> -gulose.	Identique avec 6.	2
		C C C C				
		H H OH H				
3	CO.OH	H H OH OH	CO.OH	Acide <i>d</i> -mannosaccharique du <i>d</i> -mannose.		3
		C C C C				
		OH OH H H				
4	CO.OH	OH OH H H	CO.OH	Acide <i>l</i> -mannosaccharique du <i>l</i> -mannose, ou acide métasaccharique de l'acide arabinose-carbonique.		4
		C C C C				
		H H OH OH				
	CO.OH	OH H OH OH	CO.OH	Acide <i>d</i> -saccharique.	Identique avec 1.	5
		C C C C				
		H OH H H				

	CO.OH	H C OH	OH C H	H C OH	H C OH	CO.OH	Acide <i>l</i> -saccharique.	Identique avec 2.	6
5	CO.OH	H C OH	OH C H	OH C H	H C OH	CO.OH	Acide mucique du lactose, des galactoses et de l'acide rhamnohexonique.	Identique avec 8.	7
		OH C H	H C OH	H C OH	OH C H	CO.OH			
	CO.OH	OH C H	H C OH	H C OH	OH C H	CO.OH	Acide mucique.	Identique avec 7.	8
6	CO.OH	H C OH	OH C H	OH C H	OH C H	CO.OH	Acide <i>d</i> -talomucique du <i>d</i> -talose.	Identique avec 13.	9
7	CO.OH	OH C H	H C OH	H C OH	H C OH	CO.OH	Acide <i>l</i> -talomucique du <i>l</i> -talose ou de l'acide β -rhamnohexonique.	Identique avec 14.	10
8	CO.OH	OH C H	H C OH	OH C H	H C OH	CO.OH	Acide <i>d</i> -idosaccharique (3, a).		11
9	CO.OH	H C OH	OH C H	H C OH	OH C H	CO.OH	Acide <i>l</i> -idosaccharique.		12
	CO.OH	H C OH	H C OH	H C OH	OH C H	CO.OH	Acide <i>d</i> -talomucique.	Identique avec 9.	13
	CO.OH	OH C H	OH C H	OH C H	H C OH	CO.OH	Acide <i>l</i> -talomucique.	Identique avec 10.	14
10	CO.OH	H C OH	H C OH	H C OH	H C OH	CO.OH	Acide allomucique.	Identique avec 16.	15
		OH C H	OH C H	OH C H	OH C H	CO.OH			
	CO.OH	OH C H	OH C H	OH C H	OH C H	CO.OH	Acide allomucique.	Identique avec 15.	16

Le tableau suivant donne la configuration des *lévuloses* parmi

les *cétoses* (huit isomères possibles), du *rhamnose*, de l'*acide glucuronique*, de l'*isoglycosamine*.

CH ² OH	H C OH	H C OH	OH C H	CO	CH ² OH	d-fructose ou lévulose ordinaire.	
CH ² OH	OH C H	OH C H	H C OH	CO	CH ² OH	l-fructose.	
CH ³	CHOH		OH C H	H C OH	H C OH	COH	Rhamnose.
CH ² OH	H C OH	H C OH	OH C H	CO	CH ² AzH ²	Isoglycosamine.	
CO.OH	H C OH	H C OH	OH C H	H C OH	COH	Acide d-glucuronique.	
CO.OH	OH C H	OH C H	H C OH	OH C H	COH	Peut-être acide oxygluconique de Boutroux.	

Comme pour les hexoses, E. Fischer a aussi présenté les formules de configuration des *pentoses* et de leurs dérivés; les tableaux suivants en sont la reproduction.

Pentoses C ⁵ H ¹⁰ O ⁵ (8 isomères).						Acides pentoniques (1) C ⁵ H ¹⁰ O ⁶
1	CH ² OH	H C OH	H C OH	OH C H	COH	d-arabinose. Acide d-arabonique.
2	CH ² OH	OH C H	OH C H	H C OH	COH	l-arabinose. Arabinose ordinaire. Acide l-arabonique. Acide arabonique ordinaire.

(1) Les acides pentoniques se déduisent de chaque pentose en y remplaçant COH par CO.OH.

<i>Pentoses</i> C ⁵ H ¹⁰ O ⁵ (8 isomères).						<i>Acides pentoniques</i> C ⁵ H ¹⁰ O ⁶	
3	CH ² OH	OH C H	H C OH	OH C H	COH	d-xylose.	<i>Acide d-xylo- niquie.</i>
4	CH ² OH	H C OH	OH C H	H C OH	COH	l-xylose. Xylose ordinaire.	<i>Acide l-xylo- niquie. Acide xylo- niquie ordinaire.</i>
5	CH ² OH	H C OH	OH C H	OH C H	COH	Inconnu.	Inconnu.
6	CH ² OH	OH C H	H C OH	H C OH	COH	Inconnu.	Inconnu.
7	CH ² OH	H C OH	H C OH	H C OH	COH	d-ribose.	<i>Acide d-ribo- niquie.</i>
8	CH ² OH	OH C H	OH C H	OH C H	COH	l-ribose.	<i>Acide l-ribo- niquie. Acide ribo- niquie ordinaire.</i>

Pentiles C⁵H¹²O⁵ (4 isomères distincts).

1	CH ² OH	H C OH	H C OH	OH C H	CH ² OH	d-arabite. Identique avec 5.	1
2	CH ² OH	OH C H	OH C H	H C OH	CH ² OH	l-arabite. Identique avec 6.	2
3	CH ² OH	OH C H	H C OH	OH C H	CH ² OH	Xylite. Identique avec 4.	3
		H C OH	OH C H	H C OH			
	CH ² OH	H C OH	OH C H	H C OH	CH ² OH	Xylite. Identique avec 3.	4

Pentites C⁵H¹²O⁵ (4 isomères distincts).

	CH ² OH	H C OH	OH C H	OH C H	CH ² OH	<i>d-arabite.</i> Identique avec 1.	5
	CH ² OH	OH C H	H C OH	H C OH	CH ² OH	<i>l-arabite.</i> Identique avec 2.	6
4	CH ² OH	H C OH	H C OH	H C OH	CH ² OH	<i>Ribite ou adonite.</i> Identique avec 8.	7
		OH C H	OH C H	OH C H			
	CH ² OH	OH C H	OH C H	OH C H	CH ² OH	<i>Ribite ou adonite.</i> Identique avec 7.	8

Acides trioxyglutariques C⁵H⁸O⁷ (4 isomères distincts).

1	CO.OH	H C OH	H C OH	OH C H	CO.OH	Identique avec 5.	1
2	CO.OH	OH C H	OH C H	H C OH	CO.OH	Acide <i>l</i> -trioxyglutari- que actif, du <i>l</i> -arabi- nose, du sorbose et du rhamnose. Identique avec 6.	2
3	CO.OH	OH C H	H C OH	OH C H	CO.OH	Acide xylo-trioxygluta- rique inactif, des xy- loses. Identique avec 4	3
		H C OH	OH C H	H C OH			
	CO.OH	H C OH	OH C H	OH C H	CO.OH	Identique avec 1.	5
	CO.OH	OH C H	H C OH	H C OH	CO.OH	Identique avec 2	6

Acides trioxyglutariques $C^5H^8O^7$ (4 isomères distincts)							
4	CO.OH	H	H	H	CO.OH	Acide ribo-trioxyglutarique inactif, des riboses. Identique avec 8.	7
		C	C	C			
		OH	OH	OH			
4	CO.OH	OH	OH	OH	CO.OH	Identique avec 7.	8
		C	C	C			
		H	H	H			

Il n'est pas encore possible de déterminer la configuration du *tétrose*, qui est mal connu jusqu'à ce jour; cependant elle doit être une des quatre configurations données au tableau suivant pour les *tétroses* vraisemblablement actifs. Dans la colonne de droite se trouvent les acides bibasiques correspondants (*acides tartriques*) et les alcools tétratômiques correspondants ou *tétrites* (*érythrite*), dont les configurations (trois isomères) se construisent aisément en partant de la colonne principale.

Tétroses $C^4H^8O^4$ (4 isomères)					Tétrites $C^4H^{10}O^4$ (<i>érythrite</i>) et acides tartriques (3 isomères)
1	CH ² OH	OH	H	COH	Non identiques avec les autres, actifs.
		C	C		
		H	OH		
2	CH ² OH	H	OH	COH	Non identiques avec les autres, actifs.
		C	C		
		OH	H		
3	CH ² OH	H	H	COH	Identiques avec 4; inactifs.
		C	C		
		OH	OH		
4	CH ² OH	OH	OH	COH	Identiques avec 3, inactifs.
		C	C		
		H	H		

Parmi les *trioses*, il doit en exister deux optiquement actifs; mais, au contraire, la *truite* ou glycérine, ainsi que l'acide tartroïque, ne peuvent exister que sous une seule modification.

Trioses C ³ H ⁶ O ³ (2 isomères)			Triite C ³ H ⁸ O ³ (glycérine) et acide tartronique (pas d'isomères)	
1	CH ² OH	H C OH	COH	Identiques avec 2, inactifs.
2	CH ² OH	OH C H	COH	Identiques avec 1, inactifs.

Sur la configuration de quelques *heptoses* et *acides heptoniques*, V. E. Fischer (3, a).

On n'a pas encore réussi à élucider la relation qui peut exister entre la *structure* des sucres et le *sens*, ainsi que la *grandeur*, de leur *rotation*, malgré les travaux de E. Fischer (32) et ceux qui ont été faits sur d'autres substances actives par Guye (33), Chavanne, Colson, Crum Brown, Percy Frankland (34), Mac Gregor, van't Hoff, etc.

Poids moléculaire des hydrates de carbone

De grands progrès à ce point de vue sont à signaler au cours de ces dernières années (V. première partie, p. 13), car on a réussi, sans faire appel au moyen presque exclusivement usité jusqu'alors pour la détermination des poids moléculaires, la *mesure de la densité de vapeur*, à déterminer le *poids moléculaire*, et, par suite, la formule de bien des hydrates de carbone.

Raoult (35) a trouvé que, comme d'autres substances de nature la plus variée, les hydrates de carbone, eux aussi, possèdent la propriété, lorsqu'ils sont dissous dans des liquides solidifiables ou congelables, d'*abaisser le point de solidification ou de congélation de ce dissolvant*. Soit, par exemple, du sucre dissous dans l'eau, cette eau ne se solidifie plus à 0°, mais un peu plus bas. Cet *abaissement du point de congélation* s'élève avec la proportion de matière dissoute et, si celle-ci est supposée invariable, elle varie aussi en fonction du *poids moléculaire* de la substance dissoute. Si la quantité de substance dissoute reste constante, si, par exemple, on emploie chaque fois 1 gramme pour

100 centimètres cubes d'eau, la *dépression* ne dépend plus que du *poids moléculaire*, et, en réalité, elle est d'autant plus faible que celui-ci est plus grand. Pour des solutions renfermant 1 gramme d'hydrate de carbone dans 100 centimètres cubes d'eau, si l'on multiplie par le poids moléculaire l'abaissement du point de fusion observé, on obtient sensiblement le nombre 19 (suivant Raoult [36], pour le saccharose 20, 23), c'est-à-dire l'*abaissement moléculaire du point de congélation* pour l'eau. Inversement, si l'on divise le nombre 19 par la *dépression* observée, on obtient le *poids moléculaire*.

On a fait un grand nombre de détermination de ce genre (*cryoscopie*). Raoult (37) a essayé de cette façon le sucre interverti, le saccharose et le lactose. Tollens et Mayer (38) ont étudié le raffinose, le saccharose, le dextrose; Brown et Morris (39), divers hydrates de carbone, arabinose, raffinose, ainsi que des corps difficilement ou pas du tout cristallisables, comme l'inuline, l'amidon, etc.; on peut citer encore Ekstrand et Mauzelius (40) qui ont travaillé l'irisine, la graminine, etc.; Maquenne (41), Gladstone et Hibbert (42), O. Schulz (43), etc.

Nous transcrivons ici quelques-uns des résultats de leurs recherches :

	FORMULES	CALCULÉ	TROUVÉ
Arabinose...	$C^5H^{10}O^5$.	150	150,3 (B. et M. [39]).
Xylose.....	$C^5H^{10}O^5$.	150	154,1 (T. et M.).
Dextrose....	$C^6H^{12}O^6$.	180	179 (T. et M.).
Sucre interverti.	$C^6H^{12}O^6$.	180	174,3 (B. et M.).
Cellulose....	$C^6H^{12}O^6$.	180	177 (B et M.).
Rhamnose...	$C^6H^{12}O^5, H^2O$.	182	<i>Id.</i>
Saccharose..	$C^{12}H^{22}O^{11}$.	342	352 (Raoult).
Maltose.....	$C^{12}H^{22}O^{11}$.	342	322 (B. et M.).
Lactose.....	$C^{12}H^{22}O^{11}, H^2O$.	360	353 (T et M.).
Raffinose...	$C^{18}H^{32}O^{16}$.	598	594 (T. et M.).
Dextrine....			6480.
Inuline.....	$C^{72}H^{124}O^{62}$.	1978	2176 (B. et M. [44]).
	$18(C^6H^{10}O^5), H^2O$.	2934	2950 (L et D. [44a]).
Amylodextrine..	$C^{84}H^{142}O^{74}$.	2286	4827 (Tanret [44b]).
Amidon.....	$C^{1200}H^{2000}O^{1000}$.	32400	20000-30000

Pour les substances de composition relativement simple, comme les sucres proprement dits, il y a presque toujours, dans une certaine mesure, concordance entre les nombres observés et les nombres calculés; on voit, de plus, que les corps difficilement ou pas du tout cristallisables, possèdent toujours des formules très élevées ou des poids moléculaires considérables: ainsi le nombre 2176 trouvé pour l'*inuline* répond à une formule $C^{78}H^{130}O^{63}$ ou $13C^6H^{10}O^5$. (Ekstrand et Mauzelius [40] ont trouvé de cette façon pour la *triticine* $C^{36}H^{60}O^{30}$, pour la *graminine* $C^{48}H^{80}O^{40}$, et pour l'*irisine* $C^{98}H^{160}O^{80}$.)

Les nombres énormes trouvés pour l'*amidon* conduisent à des formules comme $C^{1200}H^{2000}O^{1000}$; cependant de telles conclusions donnent beaucoup à réfléchir.

On peut encore déterminer les *poids moléculaires* par la *méthode des points d'ébullition*, car le point d'ébullition de l'eau se trouve élevé par les substances qu'on y dissout, comme, par exemple, les hydrates de carbone.

De même que l'abaissement du point de congélation dans la méthode cryoscopique, l'*élévation* du *point d'ébullition* est inversement proportionnelle au poids moléculaire de la substance; l'accroissement de la température d'ébullition de 100 grammes d'eau, où l'on a dissous 1 molécule-grammes d'une substance quelconque, est de 5°,2 environ. On opère sur des liqueurs plus étendues en ramenant par le calcul à la concentration indiquée plus haut.

Beckmann (43) a étudié à ce point de vue la *mannite* et le *saccharose*, et Wiley (43, b) a fait simultanément des travaux sur le même sujet.

Peut-être arrivera-t-on plus tard à utiliser, pour la *détermination des poids moléculaires*, d'autres grandeurs qui varient avec ceux-ci, la *tension de vapeur* et, par suite, la *vitesse d'évaporation* des solutions des diverses substances dans l'éther, l'alcool, etc., ou (particulièrement pour les hydrates de carbone) dans l'eau. Cf. les mémoires de Raoult (46), Tammann (47), Will et Bredig (48).

En outre, antérieurement déjà, de Vries (49) s'est servi pour déterminer le poids moléculaire de quelques sucres, d'une méthode dite de *plasmolyse*, appliquée par lui, et fondée sur ce fait que des solutions de divers hydrates de carbone exercent, sur la

contraction du protoplasma des cellules végétales placées dans ces solutions, des actions qui varient avec le poids moléculaire des sucres employés.

L'action plasmolytique, en effet, varie en raison inverse du poids moléculaire, et si l'on mesure les concentrations de deux solutions, l'une de saccharose et l'autre de raffinose, exerçant des actions plasmolytiques égales, on trouve que la concentration de la solution de raffinose est plus grande que celle du saccharose et cela dans le rapport 1,7 : 1 ; c'est donc dans le même rapport que la molécule du raffinose est plus grande que celle du sucre de canne.

Ladenburg (30) a aussi trouvé des nombres approchés en se servant d'une méthode fondée sur l'observation des diffusions au travers d'une « membrane artificielle » d'argile poreuse :

Dextrose	194,0
Saccharose	387,4

Löb (51) recommande une méthode voisine du procédé employé par de Vries (V. aussi Hamburger [52]). On place dans des solutions de diverses substances des *globules rouges sanguins* extraits du sang de cheval, et l'on détermine la concentration pour laquelle la matière colorante du sang commence tout juste à se dissoudre, alors que, pour des solutions plus concentrées de la même substance, la matière colorante reste indissoute et, pour des concentrations moindres, se dissout au contraire complètement. Dans des solutions ainsi choisies, c'est que la substance étudiée a pour l'eau la même affinité que la matière colorante du sang.

Ayant ainsi déterminé les concentrations en question pour diverses substances, on sait maintenant que ce sont elles qui produisent la même action sur la matière colorante du sang ; on sait donc que ces solutions sont « *isotoniques* » vis-à-vis de cette dernière et entre elles.

Pour des substances de même nature, des solutions « *isotoniques* » renferment, dans le même volume, un nombre égal de molécules ; si les substances sont de natures différentes (par exemple sels d'un côté, et sucres de l'autre), il faut tenir compte encore de certains facteurs.

Synthèse des hydrates de carbone

Les substances qui, déjà depuis plusieurs années, avaient été travaillées en vue de la *synthèse* des vrais glycoses (V., première partie, p. 19), ont été depuis étudiées de nouveau à ce point de vue, et E. Fischer a réussi à tirer de ces corps, d'une façon absolument synthétique, le *sucre de raisin* (dextrose, glucose) et aussi le *sucre de fruits* (lévulose, fructose), ainsi que le *mannose*.

La voie à suivre est longue et compliquée, surtout en raison du fait suivant: il est vrai qu'il s'engendre bientôt un corps ayant la composition des glycoses, mais ce corps est *optiquement inactif* et dépourvu de la *rotation* du dextrose ou du lévulose. Il faut alors dédoubler ces glycoses *inactifs* en leurs deux composants à rotations opposées, puis faire disparaître l'un de ceux-ci.

Il est vrai que l'on arrive à effectuer ce dédoublement pour les glycoses eux-mêmes, mais ceci est malheureusement sans utilité pratique, parce que ce sont les sucres désirés (dextrose ou lévulose des plantes) qui disparaissent alors. Mais on réussit à réaliser le *dédoublement avec obtention effective des produits désirés*, en opérant sur les *acides* qui se déduisent des glycoses et qui peuvent être de nouveau transformés en ceux-ci.

La route à suivre pour arriver aux vrais glycoses de la nature comprend les opérations suivantes:

- a. Préparation du glycosé inactif;
- b. Préparation de l'acide (glyconique) inactif;
- c. Dédoublement de l'acide inactif en ses composants, droit et gauche;
- d. Élimination de l'acide droit ou gauche, de manière à ne laisser subsister que l'acide gauche ou droit;
- e. Retour de l'acide au glycosé.

La chose se complique encore par ce fait qu'il est nécessaire de transformer en *mannite* le *glycosé inactif* obtenu d'abord, puis de revenir de la mannite à un autre *glycosé inactif* qui se prête mieux que le premier à la transformation en *acide* (V. l'exposé de E. Fischer [53]).

Pour rendre intelligibles ces synthèses si compliquées, il est nécessaire de s'étendre davantage et de présenter avec détails les méthodes introduites dans la science par E. Fischer pour les *transformations* et la *séparation des glycoses*.

Ces méthodes comprennent :

- a. Procédés d'*oxydation* et de *réduction* dans le groupe des sucres ;
- b. Réactions avec la *phénylhydrazine* ;
- c. *Transformations des acides* en d'autres acides isomères par chauffage avec des bases organiques, comme la *quinoléine* et la *pyridine*.

I. — PROCÉDÉS D'OXYDATION ET DE RÉDUCTION DANS LE GROUPE DES SUCRES

La *mannite*, le *glucose*, l'*acide gluconique*, l'*acide glucuronique*, l'*acide saccharique* forment une série de corps rangés par ordre de richesse croissante en oxygène, et il existe des séries analogues comprenant la *dulcite* et le *galactose*, le *mannose*, le *rhamnose*, etc. (V. plus bas).

Les *mannites* (*mannite*, *dulcite*, etc.) $C^6H^{14}O^6$, par oxydation avec l'acide azotique, se transforment en :

Glycoses (*mannose*, *galactose*) $C^6H^{12}O^6$; ceux-ci, par oxydation avec le brome, fournissent des

Acides glyconiques (*mannonique*, *galactonique*) $C^6H^{12}O^7$, qu'une oxydation plus profonde fait passer à l'état d'

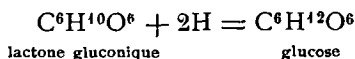
Acides sacchariques (*mucique*, etc.) $C^6H^{10}O^8$.

D'autre part, les *acides sacchariques* et *glyconiques* traités par l'*amalgame de sodium* sont réduits avec formation de *glycoses*, et ces derniers peuvent eux-mêmes être réduits en donnant des *mannites*.

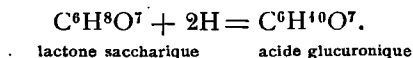
Il est particulièrement important de faire remarquer, ainsi que l'a découvert Fischer, que les *acides* mono- ou bibasiques *du groupe des sucres*, c'est-à-dire les *acides glyconiques* (*gluconique*, *mannonique*) et les *acides sacchariques* (*saccharique*, *mucique*), sont réduits par l'*amalgame de sodium* en présence d'acide sulfurique libre, c'est-à-dire en *liqueur acide*, mais qu'ils ne sont pas réduits, au contraire, sans addition d'acide sulfurique, autre-

ment dit en *liqueur neutre*. Il en résulte que l'action réductrice ne porte ni sur les sels des acides, ni sur les acides eux-mêmes, mais bien sur leurs *lactones* qui se forment à leurs dépens, soit à froid, au bout d'un certain temps, soit plus rapidement sous l'action de la chaleur.

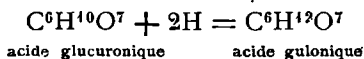
Ainsi, par exemple, la *lactone gluconique* fournit du *glucose* (sucre de raisin):



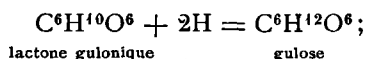
La *lactone saccharique* engendre de l'*acide glucuronique* :



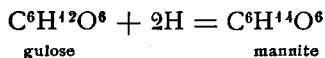
Si maintenant on poursuit la réduction en *liqueur alcaline*, groupe aldéhydique COH se transforme en groupe CH²OH; ainsi l'*acide glucuronique* donne de l'*acide gulonique* :



Puis, si, en acidulant la solution, on fait passer ce dernier à l'état de *lactone gulonique*, on réduira celle-ci par l'amalgame de sodium en *liqueur acide* à l'état de *gulose* :



puis, en *liqueur alcaline*, on ramènera le *gulose* à l'état de *mannite* :



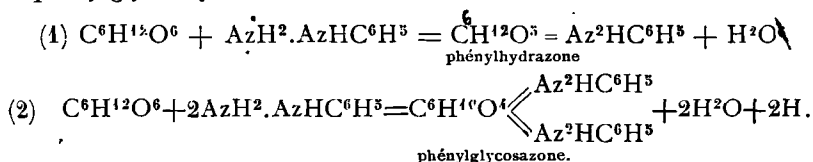
et ainsi de suite.

Les réductions par l'*amalgame de sodium* sont extraordinairement facilitées, lorsqu'on a soin de *secouer* continuellement, et aussi de faire usage de mercure très pur pour la préparation de l'amalgame (55, 56).

II. — RÉACTIONS AVEC LA PHÉNYLHYDRAZINE

Il est maintenant nécessaire d'exposer ici avec plus de détails les réactions avec la *phénylhydrazine* qu'on emploie pour isoler, caractériser les hydrates de carbone et en faire la synthèse.

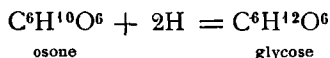
Comme on l'a indiqué antérieurement (première partie, p. 57), les glycoses (1 molécule), s'unissent à froid avec 1 molécule de *phénylhydrazine* pour donner une *glycose-phénylhydrazone* et, à chaud, avec 2 molécules de *phénylhydrazine*, pour donner une *phényglycosazone* :



La *phénylhydrazone* (appelée plus brièvement *hydrazone*) et la *phényglycosazone* (plus brièvement *osazone*) sont détruites par l'*acide chlorhydrique concentré* : il y a intervention de H^2O dans le cas de l'*hydrazone*, et de $2\text{H}^2\text{O}$ dans celui de l'*osazone* ; leur hydrogène H^2 se portant sur le résidu $\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5$ régénère de la *phénylhydrazine* qui, s'unissant à l'*acide chlorhydrique*, se sépare à l'état de *chlorhydrate de phénylhydrazine* peu soluble. Quant à l'oxygène de l'eau, il se porte sur le résidu du *glycose* : dans le cas de l'*hydrazone*, s'unissant à $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5$, il régénère le *glycose* lui-même, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$; mais, dans celui de l'*osazone*, il ne se reforme pas de *glycose*, car, s'il est vrai qu'on a toujours les deux atomes d'oxygène pour se fixer sur le résidu $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^4$, on ne retrouve plus les deux atomes d'hydrogène qui ont disparu lors de la formation de l'*osazone*. On obtient alors un corps $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6$, c'est-à-dire un *glycose* moins 2 atomes d'hydrogène, ce qui forme une série de substances, jusqu'à présent incristallisables, que Fischer appelle « *osones* » (il les avait d'abord appelées « *oxyglycoses* », regardant $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^6$ comme l'anhydride de $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^7$).

Les *osones* ressemblent aux *glycoses*, elles réduisent la liqueur de Fehling et donnent très aisément les *osozones* correspondantes. Traitées par la poudre de zinc et l'*acide acétique*, elles

absorbent deux atomes d'hydrogène et se transforment en *glycose* :



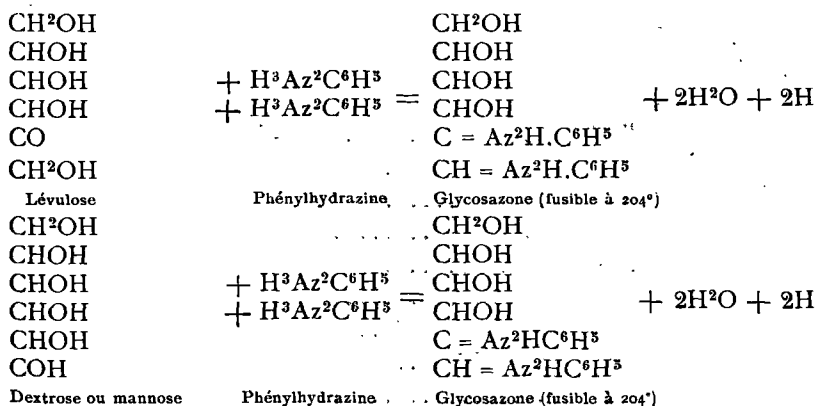
Maintenant, comme les *hydrazones* ou les *osazones* de nombreux *glycose*s sont peu solubles dans l'eau, on les utilise pour *isoler les glycose*s.

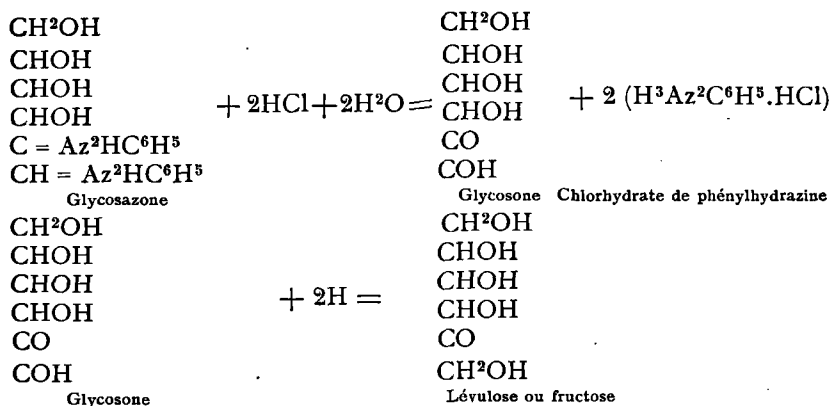
L'*hydrazone* est alors transformée par l'acide chlorhydrique en chlorhydrate de phénylhydrazine et *glycose* ; l'*osazone* est de même transformée par l'acide chlorhydrique en chlorhydrate de phénylhydrazine et *osone* ; puis, par hydrogénation, on régénère de cette dernière le *glycose*.

On notera ici ce fait remarquable que, s'il est vrai que les *hydrazones* ne donnent lieu dans leur formation à aucune complication, dans celle des *osazones*, au contraire, se rencontrent des particularités qui font que de *trois glycose*s différents (*glucose*, *lévulose*, *mannose*) résulte une seule et même *osazone* (*glycosazone*). Celle-ci ne fournit alors qu'une seule *osone* et un seul *glycose* qu'on a reconnu être le *lévulose* (*fructose*).

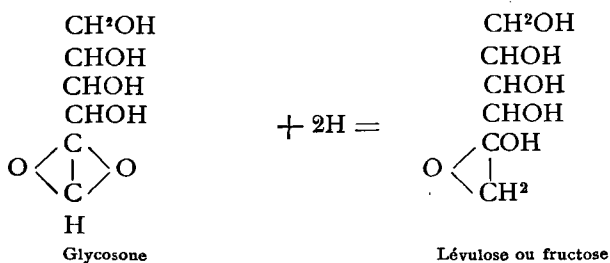
La précipitation à chaud du *dextrose* et du *mannose* par la *phénylhydrazine*, et la décomposition de l'*osazone* engendrent ainsi du *lévulose* ; par suite, on réalise de cette façon une *transformation du dextrose et du mannose en lévulose*.

Les formules suivantes représentent ces réactions suivant les doctrines de Fischer :





La formule suivante est peut-être préférable :



Maquenne (57) a déterminé les quantités d'*osazone* fournies par chaque espèce de *sucre*, en chauffant une heure au bain-marie 1 gramme de sucre avec 100 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes d'une solution renfermant 40 grammes de *phénylhydrazine* et 40 grammes d'acide acétique cristallisable pour 100 centimètres cubes.

1 gramme de sucre	Fournit grammes d'osazone
Sorbose.....	0,82
Fructose.....	0,70
Xylose.....	0,40
Glucose.....	0,32
Arabinose.....	0,27
Galactose.....	0,23
Rhamnose cristallisé.....	0,15
Lactose cristallisé.....	0,11
Maltose.....	0,11

E. Fischer (58) et aussi Panormoff (59), après une heure et demie de chauffe, ont obtenu en *osazone* 85-90-99 0/0 du *glucose*; Lintner et Düll (44, a) ont retiré, de 1 gramme de *lévulose*, 1^{er},6 d'*osazone*.

On doit faire remarquer, en outre, ici que les *points de fusion* des *osazones* et *hydrazones* ont été déterminés par Fischer (60), toujours en *chauffant rapidement* (par exemple, on monte en trois minutes de 20° à 195°). Si l'on chauffe lentement, on peut, comme l'indiquent Beythien et Tollens (61) et aussi Maquenne (62), trouver des points de fusion trop bas, avec un écart allant jusqu'à 20°.

III. — TRANSFORMATION DES ACIDES LES UNS DANS LES AUTRES PAR CHAUFFAGE AVEC DES BASES ORGANIQUES (QUINOLÉINE, PYRIDINE)

Non moins importante que les précipitations par la phénylhydrazine et la transformation de quelques *glycose*s les uns dans les autres en passant par l'*osazone*, est la *transformation de divers acides* dérivant d'un certain *glycose* en des isomères dérivant d'un autre *glycose*; en effet, puisqu'il est possible de passer des *glycose*s aux *acides* correspondants et, inversement, des *acides* aux *glycose*s correspondants, on réalise ainsi le passage indirect d'un *glycose* à un autre *glycose*, puisque, par la transformation d'un *acide* en un autre, on peut retirer de ce dernier un *glycose* autre que celui d'où l'on est parti.

Cette *transformation des acides* s'effectue par les moyens qui ont été indiqués par Pasteur, pour la *transformation des substances optiquement actives les unes dans les autres*.

On l'effectue en chauffant, à des températures assez élevées, les acides avec de la *quinoléine* ou de la *pyridine*; ainsi, par exemple, l'*acide mannonique* C⁶H¹²O⁷, appartenant à la série de *mannose*, se transforme partiellement en son isomère l'*acide gluconique*, dérivé du *glucose*, et, inversement, si l'on chauffe l'*acide gluconique* avec de la *quinoléine*, celui-ci se convertit partiellement en *acide mannonique*.

Dans les deux cas, on arrive au même mélange dans lequel les produits sont en *équilibre*. Ce mélange se laisse séparer en ses parties constituantes; pour cela, on met en liberté la *quinoléine*

ou la *pyridine* par addition de baryte, on chasse la base en insufflant un courant de vapeur d'eau, on élimine la baryte et l'on combine les deux acides avec la *brucine*. Il y a alors cristallisation de *mannonate de brucine*, tandis que le *gluconate de brucine* reste dissous.

Dans d'autres cas, si l'on a affaire à des *glycoses inactifs par compensation*, c'est-à-dire à des mélanges ou à des combinaisons très peu stables de deux substances, l'une *dextrogyre*, l'autre *lévogyre*, on peut les séparer, en les transformant d'abord par oxydation, en un mélange inactif d'*acides monobasiques* dérivés de ces *glycoses (acides glyconiques)*, et en séparant ensuite ceux-ci l'un de l'autre (pour cela, on ajoute, par exemple, de la *strychnine* pour former les sels de cette base, et on sépare ceux-ci par cristallisation). Par réduction des *acides* séparés de cette manière, on obtient les *glycoses* correspondants, et, par des transformations de ce genre, poursuivies systématiquement, on peut finalement convertir un *glycose* quelconque, actif ou inactif en un autre *glycose* quelconque.

E. Fischer a opéré toute une série de transformations de cet ordre, mais il les a particulièrement appliquées à la *synthèse*, indiquée plus haut, *des hydrates de carbone*, faite en partant d'autres substances d'une composition plus simple (53, 53, a).

IV. — SYNTHÈSE DES VRAIS GLYCOSES (HEXOSES) A L'AIDE DE SUBSTANCES RENFERMANT MOINS D'ATOMES DE CARBONE

On a indiqué antérieurement (première partie, p. 19) qu'on obtient de trois façons différentes des substances optiquement inactives, incristallisables, mais fortement réductrices :

- a. Par l'*aldéhyde méthylique* en présence des alcalis ;
- b. Par le *bromure d'acroléine* et l'eau de baryte ;
- c. Par la *glycérine* oxydée à l'aide de l'oxyde de plomb et de brome. On obtient ainsi ce qu'on nomme le « *glycérose* », c'est-à-dire, suivant Fischer, un mélange d'*aldéhyde glycérique* (propane-dioloal) $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}^2\text{OH}$ et de *dioxyacétone* (propane-diolone) $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CO}.\text{CH}^2\text{OH}$. Les sirops ainsi préparés fournissent avec la phénylhydrazine des précipités d'où Fischer a tiré les osazones de l' α -*acrose* et du β -*acrose* (V. aussi

Grimaux [63]). Récemment, Stone (64) a extrait de la glycérine oxydée par électrolyse en solution alcaline un peu d'une osazone fusible à 200° et d'un sucre fermentescible (V. aussi Dehn [3, a], p. 3197).

D'après de nouvelles recherches de Fischer (53), l' α -acrosazone retirée des sirops en question est l'*i-glycosazone*, c'est-à-dire qu'elle dérive (non seulement des glucose et mannose inactifs), mais aussi de l'*i-fructose*, formé des *d-* et *l-fructoses*.

En détruisant par l'acide chlorhydrique l'osazone précédente, on en retire l'*i-glycosone*, qui, traitée par la poudre de zinc et l'acide acétique, donne à son tour l'*i-fructose* (*lévulose inactif*).

Pour passer de l'*i-fructose* au *d-fructose*, c'est-à-dire au *lévulose* ordinaire, on ne possède pas jusqu'à présent de voie directe et simple, parce qu'il n'est pas possible de dédoubler le mélange (ou combinaison instable) qui précède, de telle sorte qu'il reste en main du *d-fructose*.

Mais, par contre, on peut aisément en tirer par oxydation les *acides*, séparer ceux-ci en leurs deux modifications droite et gauche, puis, des deux *acides* séparés et isolés, revenir aux deux *glycoses* correspondants.

Pour arriver à un acide en C⁶ en partant de l'*i-fructose* (comme les *fructoses* oxydés directement par le brome ou par l'acide azotique se démolissent en perdant du carbone), Fischer le transforme d'abord par l'amalgame de sodium en *i-mannite*; puis, en traitant celle-ci par l'acide nitrique étendu, il obtient de l'*i-mannose* qu'il isole sous forme d'*hydrazone*. L'*i-mannose* ainsi purifié fournit par oxydation à l'aide du brome, de l'*acide i-mannonique*.

Pour se procurer les *acides mannoniques actifs*, Fischer a fait usage de la *crystallisation des sels de strychnine ou de morphine*; en effet, le *l-mannonate de strychnine* et le *d-mannonate de morphine* sont moins solubles que leurs isomères.

Les acides tirés des sels de strychnine ou de morphine engendrent alors chacun, avec l'amalgame de sodium et l'acide sulfurique, les *mannoses droit* et *gauche* respectivement. Le *d-mannose* n'est autre que le *mannos* ordinaire et identique avec celui qu'on tire des noix de corozzo, du salep ou de la mannite (V. plus bas).

Pour arriver par la synthèse au *d-fructose*, c'est-à-dire au *lévu-*

lose ordinaire, on prépare l'*osazone* du *d-mannose*, puis en traitant celle-ci par l'acide chlorhydrique, l'*osone*, et enfin en réduisant cette dernière par le zinc et l'acide acétique, on forme le *glycose* correspondant; or, celui-ci s'est montré identique avec le *d-fructose*, c'est-à-dire le *lévulose* ordinaire lévogyre de l'inuline ou du sucre interverti.

Encore moins direct est le chemin à suivre pour la synthèse du *sucre de raisin* ou *dextrose* (*d-glucose* de Fischer).

Pour l'obtenir, on s'est servi de la transformation partielle de l'*acide d-mannonique* en *acide d-gluconique* qui a lieu lorsqu'on chauffe le premier avec de la *quinoléine*.

L'*acide d-gluconique* est alors, par l'amalgame de sodium en liqueur acide, converti en *d-glucose*, c'est-à-dire en véritable *sucre de raisin* (*dextrose*) dextrogyre et fermentescible.

Nous allons répéter ce qui précède sous une forme sommaire.

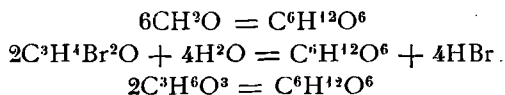
A. Les substances susceptibles d'être transformées en $C^6H^{12}O^6$ sont les suivantes:

a. *Aldéhyde méthylique* CH^2O , provenant de l'oxydation de l'alcool méthylique;

b. *Bromure d'acroléine* $C^3H^4Br^2O$;

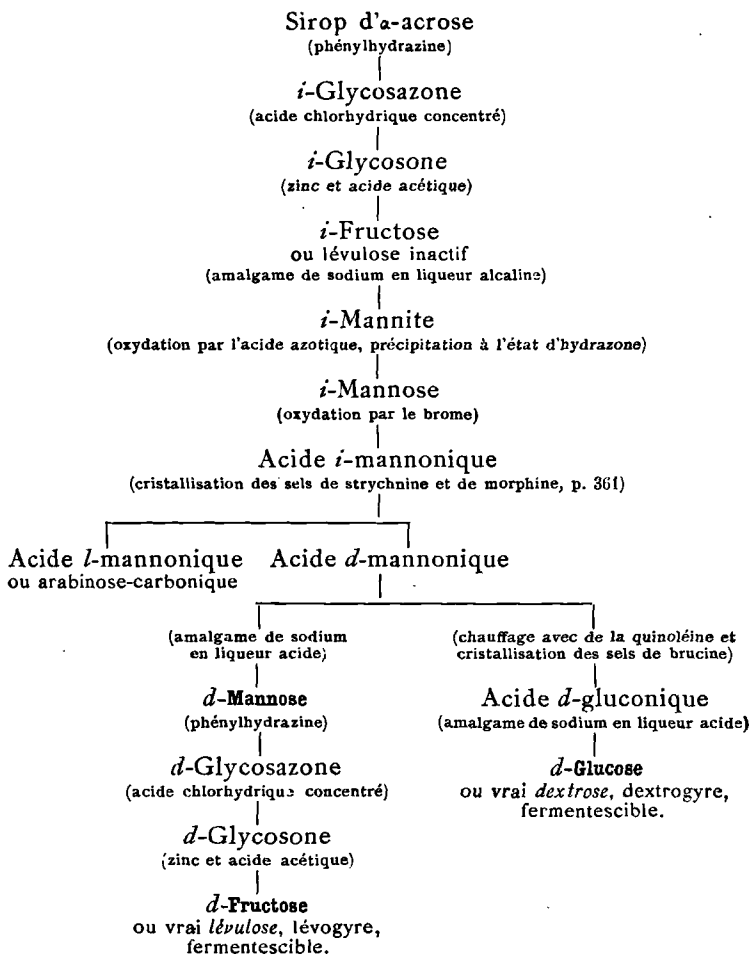
c. *Produits d'oxydation de la glycérine* (glycérose et aldéhyde glycérique) $C^3H^6O^3$.

De l'aldéhyde méthylique et aussi des substances qu'on vient d'indiquer, résulte par l'action des matières alcalines (chaux, magnésie, baryte, oxyde de plomb), notamment si l'on chauffe doucement, un mélange de sucres réducteurs, qui est le « *formose* » de Löw, ou *méthylénitane* :



Ce mélange renferme de l'*α-acrose*.

B. Isolement de l'*α-acrose*, et sa transformation en *mannose*, *lévulose*, *dextrose* (droits),



Formation des hydrates de carbone dans la nature

On sait peu de chose de nouveau sur la cause et le mécanisme de la formation de l'*amidon* et des *glycose*s aux dépens de l'*anhydride carbonique* de l'air, par les cellules renfermant de la chlorophylle et situées dans les feuilles des plantes; on doit noter seulement ici les recherches de Bach (65) qui, ayant

exposé au soleil de l'eau tenant en dissolution de l'acide carbonique et de l'acétate d'urane, a constaté la formation d'ozone et d'aldéhyde méthylique; c'est alors de cette dernière que s'engendrent les hydrates de carbone (Cf. aussi Erlenmeyer [66]); V., en outre, les idées de Stohmann (67), d'après lesquelles l'aldéhyde méthylique engendrée transitoirement s'unit avec les substances protoplasmiques pour donner des molécules très complexes qui, par dédoublement, engendrent alors, entre autres produits, l'amidon.

Lieben (*Mon. f. Chem.*, t. XVI, p. 210), ayant fait réagir sur des bicarbonates divers agents réducteurs, particulièrement des amalgames métalliques (mais non celui de magnésium), a obtenu toujours de l'acide formique, mais jamais d'aldéhyde méthylique. La lumière ne joue aucun rôle dans ces réactions.

Les produits d'assimilation qui se montrent dans les feuilles ont été étudiés de près par beaucoup de physiologistes végétaux et de chimistes, et l'on a tiré de leurs travaux des conclusions sur les actions qui prennent naissance.

Nous devons citer comme particulièrement joli le nouveau travail de Brown et Morris (68), sur la chimie et la physiologie des feuilles, dans lequel on trouvera une revue de la bibliographie si étendue sur ce sujet (par exemple, Arth. Meyer [69], Prunt).

Les feuilles des pommes de terre, des tournesols, des capucines (*Tropæolum majus*), etc., renferment, en outre de l'amidon, plus ou moins de saccharose, de glucose, de fructose, de maltose; les quantités relatives de ces substances varient suivant l'heure du jour, suivant que les feuilles sont encore adhérentes à la tige ou en sont détachées, qu'on les a conservées à la lumière ou dans l'obscurité (on n'a pas observé la présence de pentoses) (V. Pentoses).

Brown et Morris ont trouvé, par exemple, dans les feuilles de capucines, les quantités suivantes 0/0:

	CUEILLIES A 5 H. DU MATIN (non insolées)		CUEILLIES A 5 H. DU SOIR (insolées)
	<i>a</i> — Séchées aussitôt	<i>b</i> — Séchées après 12 h. d'insolation	<i>c</i> — Séchées
Amidon	1,23	3,91	4,59
Saccharose	4,65	8,85	3,86
Glucose (dextrose)..	0,97	1,20	0,00
Fructose (lévulose) .	2,99	6,44	0,39
Maltose.....	1,18	0,69	5,33
SUCRE TOTAL....	9,79	17,18	9,58

Ils pensent que le *saccharose* est le premier produit d'assimilation de l'acide carbonique: une partie de celui-ci passe rapidement dans la plante par le pétiole, une autre partie se transforme en *amidon* (celui-ci provient-il du saccharose ou bien du dextrose formé comme produit intermédiaire? [Tollens]), qu'on peut alors reconnaître à l'aide de l'iode (*c*).

Une autre partie se convertit en *dextrose* et en *lévulose*, et ceux-ci émigrent rapidement dans la tige.

Si l'on empêche ce passage dans la tige, en cueillant les feuilles (*b*), la proportion de *saccharose* augmente.

Mais l'*amidon* qui avait pris naissance, se redissout toujours avec lenteur, sous l'action des ferments (*diastase*, d'après Brown et Morris) qui ne manquent jamais dans les feuilles, et se transforme en *maltose*, lequel se montre en quantités notables (*a* et *c*).

Dans l'*obscurité*, il n'y a, comme on sait, *pas d'assimilation*, mais, au contraire, *oxydation* par la *respiration* des feuilles des plantes, et par suite, le matin avant l'insolation (*a*), on trouve dans la feuille moins d'hydrates de carbone que le soir (particulièrement dans les feuilles coupées insolées [*b*]), et, de même, les feuilles coupées et gardées à l'*obscurité* renferment moins d'hydrates de carbone que celles qui sont fraîchement coupées (V. d'autres exemples de Brown et Morris). L'action des *ferments* sur l'*amidon* se poursuit à l'*obscurité* comme au jour et diminue la quantité d'*amidon*.

Dans d'autres plantes, comme les orchis, le poireau (*Allium porrum*, Arth. Meyer [70]), l'amidon a disparu, mais on y trouve, en revanche, du *sucré interverti* et parfois, comme dans le *Yucca filamentosa*, de la *sinistrine* (inuline) à l'état de matériaux de réserve déposés temporairement (V. aussi *Amidon*).

Aux dépens des hydrates de carbone élaborés dans les feuilles, se forment alors l'*amidon*, le *saccharose* ou l'*inuline*, etc., renfermant les matériaux de réserve ; y a-t-il ici, sous l'influence de la respiration, ou d'un mode spécial d'activité des plantes, *transformation des glycoses les uns dans les autres*, ou bien *destruction des glycoses*, qui en dérivent sous l'influence de la respiration ? La question n'est pas résolue.

On peut encore ranger parmi les *synthèses des hydrates de carbone* les phénomènes qui se présentent lorsqu'on dépose des feuilles coupées de diverses plantes, à la surface ou au sein de solutions de diverses substances (V., première partie, p. 7-9).

De même que les solutions d'autres hydrates de carbone (68), la glycérine, elle aussi, engendre, dans ces circonstances, de l'*amidon*. Dans les solutions étendues d'*aldéhyde méthylique*, il en est autrement. L'*aldéhyde méthylique* est généralement nuisible aux plantes ; cependant, suivant Bokorny (71), les cellules de spirogyras se remplissent d'*amidon*, lorsqu'on les place dans des solutions de *méthylal* et d'*alcool méthylique* (72).

Des embryons d'orge coupés se développent très bien dans des solutions à 4 0/0 de *saccharose* et de *maltose*, moins bien sur celles des autres sucres, comme le *dextrose*, le *lévulose*, le *raffinose*, à peine sur le *galactose*, pas du tout sur le *lactose*, pas davantage sur la *mannite* et la *glycérine* (Brown et Morris [73]).

Synthèses de sucres renfermant plus d'atomes de carbone en partant de sucres plus simples

C'est avec succès que E. Fischer a effectué ces synthèses, en combinant l'*addition d'acide cyanhydrique aux sucres*, imaginée par Kiliani (74), et la transformation des produits d'addition en *acides glycoses-carboniques plus riches en carbone*, avec le procédé Fischer de *réduction* par l'amalgame de sodium en liqueurs acides, *des acides (transformés en lactones par l'action de la chaleur)* (V. p. 354). (D'après Kiliani [75], la combinaison de l'acide cyanhydrique est fortement facilitée par l'addition d'un peu d'ammoniaque.)

Ainsi, par exemple, en partant de l'*arabinose* $C^6H^{10}O^5$, par addition d'acide cyanhydrique, on a obtenu l'*acide arabinose-carbonique* (*l-mannonique*) $C^6H^{12}O^7$, ainsi que la lactone $C^6H^{10}O^6$, puis, par addition d'hydrogène, le *l-mannose* $C^6H^{12}O^6$ (76).

Comme le fait remarquer Fischer, il s'engendre ici *deux produits stéréo-isomères* ; ainsi, en même temps que l'*acide l-mannonique*, il se fait encore de l'*acide l-gluconique*, et ces deux acides engendrent alors *deux sucres stéréo-isomères*, ici, le *l-mannose* et le *l-glucose*.

Ces deux produits s'engendent souvent en quantités très inégales, de telle sorte que, parfois, on ne peut en obtenir qu'un seul, et les rendements varient avec la température.

Si l'on fait maintenant réagir de nouveau l'*acide cyanhydrique* sur ces sucres plus carbonés, on y introduit encore du carbone, et l'*acide* ainsi obtenu engendre un *sucré* possédant un atome de carbone en plus que le sucre primitif (ou plutôt les deux acides formés engendrent deux sucres isomères). En répétant les opérations précédentes, on arrive à des sucres qui renferment 3 atomes de carbone de plus que les substances d'où l'on est parti.

E. Fischer a effectué ces opérations, non seulement sur l'*arabinose* et le *xylose*, mais sur le *mannose*, le *galactose*, le *d-glucose*, le *rhamnose*, le *fructose* et, tout récemment, le *lactose* ; de cette façon, il a obtenu, par exemple en partant du *glucose* $C^6H^{12}O^6$, l'*acide glucose-carbonique* ou *heptonique* $C^7H^{14}O^8$, puis de ce dernier, l'*heptose* $C^7H^{14}O^7$.

De même, en partant de l'*heptose*, l'*acide octonique* $C^8H^{16}O^9$ et l'*octose* $C^8H^{16}O^8$. Finalement, l'*acide nononique* $C^9H^{18}O^{10}$ et le *nonose* $C^9H^{18}O^9$.

Suivant leur provenance du *glucose*, du *mannose*, etc., les substances ainsi obtenues seront désignées par les préfixes *gluco-*, *manno-*, *gala-*, *rhamno-*, etc. : par exemple, *acide gluco-octonique*, *manno-heptose*, *acide rhamno-heptonique* (V., pour cette dénomination, au *Rhamnose*), *gala-heptose*, etc., et l'on voit quelle multiplicité de composés présente ce genre de synthèse.

Synthèse d'agrégats plus complexes par la combinaison mutuelle des glycoses

D'autres modes de synthèses se rapportent à la combinaison mutuelle de deux ou plusieurs hydrates de carbone existant à

l'état libre, soit différents, soit identiques, de manière à engendrer des composés d'un plus haut degré de complexité. C'est dans cet ordre d'idées qu'il convient de signaler la récente synthèse de l'*isomaltose* effectuée par E. Fischer (77), en faisant réagir le *dextrose* sur l'*acide chlorhydrique concentré* et traitant par la *levure*, qui fait disparaître par fermentation le dextrose restant, et enfin, purifiant au moyen de l'*osazone* qui est plus soluble à chaud qu'à froid (V., plus loin, la formation de la *lévulosine* de Wohl [78]).

De telles combinaisons de divers groupes en C⁶ (ou autres), pour former des composés plus complexes, doivent s'opérer fréquemment et être en partie la cause que les sucres traités par les acides sans ménagement ou trop longtemps, en arrivent souvent à cristalliser mal, ou donnent des solutions qui n'ont plus la polarisation normale, en raison de l'influence des corps étrangers qui ont pris naissance. Wohl (78) désigne ce phénomène qui est l'inverse de l'hydrolyse ou séparation en groupes plus simples avec absorption d'eau, sous le nom de « *reversion* », comme étant l'opposé de l'*hydrolyse* ou « *inversion* » du saccharose, et Hermann ainsi que E. Schulze (79) font usage du nom de « *synthèse hydrolytique* » (j'ai déjà parlé antérieurement de « *ferments synthétiques* ou *composants* » [première partie, p. 164]).

Ballo (80) avait annoncé une synthèse, la formation d'*acide iso-arabique* C⁶H¹⁰O⁵, par chauffage de l'acide tartrique avec du sulfate ferreux en solution aqueuse; mais elle a été reconnue fautive par Scheibler et Mittelmeier (81) ainsi que par Conrad (82); il est bien vrai qu'il s'engendre alors un acide différent de l'acide tartrique, dont les sels, spécialement celui de calcium, sont plus solubles que les tartrates; mais cet acide repasse très aisément à l'état d'acide tartrique, et est vraisemblablement un anhydride-acide ou *lactone-acide* provenant de la condensation de plusieurs molécules d'acide tartrique.

Chaleur de combustion des hydrates de carbone

(V. première partie, p. 27.) Dans ces dernières années, entre autres chimistes, Berthelot et ses collaborateurs, et particulièrement Stohmann (83), ont travaillé ce sujet. Voici les nouveaux chiffres trouvés:

CHALEUR DE COMBUSTION DES HYDRATES DE CARBONE 369

SUBSTANCES	CALORIES POUR 1 GRAMME	GRANDES CALORIES (de 1.000 petites calo- ries) pour 1 molécule- grammes.
Arabinose $C^5H^{10}O^5$	3722 (St.)	558,3 (St.)
	3714 (B.)	557,1 (B [84])
Xylose $C^5H^{10}O^6$	3746 (St.)	561,9 (St.)
	3740 (B.)	560,7 (B)
Rhamnose (anhydre) $C^6H^{12}O^5$	4379,3 (St.)	718,5 (St.)
id. (cristallisé) $C^6H^{12}O^5 + H^2O$...	3909,2 (St.)	711,8 (St.)
Fucose $C^6H^{12}O^6$	4340,9 (St.)	712,2 (St.)
Dextrose $C^6H^{12}O^6$	3742,6 (St.)	673,7 (St.)
		677,2 (B [85])
Galactose $C^6H^{12}O^6$	3721,5 (St.)	669,9 (St.)
Lévulose $C^6H^{12}O^6$	3755 (St.)	675,9 (St.)
Sorbose $C^6H^{12}O^6$	3714,5 (St.)	668,6 (St.)
Saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$	3955,2 (St.)	1352,7 (St.)
Lactose (anhydre) $C^{12}H^{22}O^{11}$	3951,5 (St. [86])	
id. (cristallisé) $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$...	3736,8 (St.)	1345,2 (St.)
		1340,6 (Gibson [86])
Maltose (anhydre) $C^{12}H^{22}O^{11}$	3949,3 (St.)	1350,7 (St.)
id. (cristallisé) $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$...	3721,8 (St.)	1339,8 (St.)
Tréhalose (anhydre) $C^{12}H^{22}O^{11}$	3947,0 (St.)	1349,9 (St.)
id. (cristallisé) $C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$	3550,3 (St.)	1345,4 (St.)
	4020,8 (St.)	2026,5 (St.)
Raffinose (anhydre) $C^{18}H^{32}O^{16}$	4020 (B.)	2026,1 (B [84])
id. (cristallisé) $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$...	3400,2 (St.)	2019,7 (St.)
Mélézitose (anhydre) $C^{16}H^{34}O^{17}$	3913,7 (St.)	2043,0 (St.)
		x 678,0 (St.)
Cellulose ($C^6H^{10}O^5$) _x	4185,4 (St.)	x 673,1 (Gottlieb [87])
		x 680,4 (B. [88])
		x 677,5 (St.)
Amidon ($C^6H^{10}O^5$) _x	4182,5 (St.)	x 675,6 (Gibson)
Dextrane ($C^6H^{10}O^5$) _x	4112,3 (St.)	x 666,2 (St.)
Inuline $C^{36}H^{62}O_{31}$	4133,5 (St.)	4092,1 (St.)
Glycogène ($C^6H^{10}O^5$) _x	4190,6 (St.)	x 678,9 (St. [89])
		504,1 (St.)
Erythrite $C^4H^{10}O^4$	4132,3 (St.)	502 (Louguinine)
		502,6 (B [84]).
Arabite $C^5H^{12}O^5$	4024,6 (St.)	612,0 (St.)
		729,9 (St.)
Mannite $C^6H^{14}O^6$	3997,8 (St.)	720,5 (Gibson)
Dulcite $C^6H^{14}O^6$	3975,9 (St.)	723,9 (St.)
Perséite $C^7H^{16}O^7$	3942,5 (St.)	836,1 (St.)
		704,4 (St.)
Quercite $C^6H^{12}O^5$	4293,6 (St.)	710,4 (B [90])
Inosite $C^6H^{12}O^6$	3679,6 (St.)	662,3 (St.)
		665,5 (St.)
Saccharine $C^6H^{10}O^5$	4055,0 (St.)	656,9 (St.)

La *chaleur moléculaire de combustion* des substances anhydres est, d'après Stohmann, toujours plus grande que celle des mêmes substances hydratées :

Rhamnose anhydre	718,5 cal.	Différence . .	6,7 cal.
Rhamnose hydraté	711,8 cal.		

De même, la *chaleur moléculaire de combustion* des polysaccharides est plus élevée que la somme des *chaleurs des composants*, par exemple :

Saccharose	4352,7 cal.	Différence . .	3,1 cal.	
Dextrose	673,7			} 4349,6 cal.
Lévulose	673,9			

Il en résulte que le *dédoublément hydrolytique* serait une *réaction exothermique*, c'est-à-dire qu'elle aurait lieu avec *dégagement de chaleur*.

Fermentation

Le domaine très important de la *fermentation des sucres* a été étudié systématiquement dans ces dernières années.

Ce n'est pas seulement la *levure de bière* ordinaire, mais aussi d'autres modifications du *Saccharomyces cerevisiæ*, comme les *Saccharomyces ellipsoideus*, *apiculatus*, etc., qui ont été essayés pour leur action sur diverses espèces de sucres. On trouvera une revue bibliographique des anciens travaux dans Stone et Tollens (91); une semblable revue des nouvelles observations a été faite par Hansen et autres, Jørgensen (92) et particulièrement E. Fischer (93). (V. aussi Delbrück [93, a].)

E. Fischer et Thierfelder (93) ont fait agir douze *espèces de levures* différentes en *cultures pures* sur dix-neuf ou vingt espèces de sucres synthétiques ou naturels, ou encore de « glycosides » synthétiques; ils ont trouvé que non seulement le *d-glucose* (sucre de raisin) qui fermente le plus aisément de tous, mais encore le *d-mannose*, le *d-galactose* et le *d-fructose* (lévulose), ainsi que le *saccharose* et le *maltose*, fermentent très facilement, et avec toutes ou presque toutes les levures (sauf le *Saccharomyces membranæ-faciens*). Il y a de même fermentation du *glycérose* et du *manno-*

nonose, c'est-à-dire de quelques sucres en C⁸ et en C⁹ (par contre, le *glucononose* ne fermente point). Tous les autres sucres ayant une configuration différente de celle des sucres précités, au contraire, notamment les modifications gauches des précédents, comme le *l-arabinose*, le *talose*, le *sorbose*, le *rhamnose*, le *gluco-heptose*, le *gluco-octose* et les *glycosides* (sauf le *méthyl-* et l'*éthylglucoside* qui fermentent faiblement), ne se décomposent point au contact de la levure.

Le *lactose* ne fermente point avec les levures ordinaires, mais bien au contraire avec certaines sortes de levures, décrites, sous le nom de « levures de sucre de lait », par E. Fischer, Duclaux, Adametz, etc.

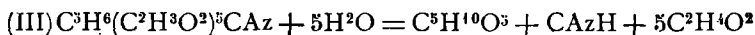
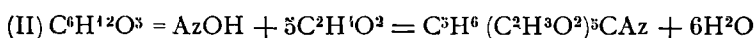
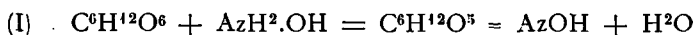
Dans toutes les expériences de fermentation, il est requis de veiller, non seulement à maintenir la température voulue, et à employer une *levure vigoureuse* (la levure de bière fraîche agit mieux, en général, que la levure pressée habituelle, de même les levures à l'état de cultures pures, récentes, des stations de recherches), mais aussi à rechercher une bonne *nourriture pour la levure*. On peut se servir à cet effet des sels ammoniacaux, de l'extrait de viande, de la pepsine, de l'asparagine; cependant le plus simple est d'employer, comme l'a déjà fait Pasteur, une *décoction de levure filtrée*, qui renferme tout ce qui est nécessaire au développement de la levure (91).

Parmi les recherches sur d'autres ferments organisés, il faut citer entre autres les recherches de Kerry et Fränkel (94), suivant lesquelles le bacille de l'« œdème malin » peut transformer diverses espèces de sucres, l'amidon dissous et la « cellulose de sapin » en acide lactique, en divers alcools, en acide butyrique, etc.

Démolition de la molécule des glycooses

De même qu'on a réussi, par *addition d'acide cyanhydrique*, en partant d'un glycoose renfermant un moins grand nombre d'atomes de carbone, à obtenir un autre glycoose qui en possède un plus grand nombre, de même, on semble réussir inversement, par enlèvement successif d'un atome de carbone chaque fois, à

retirer d'un glucose à 6 atomes de carbone, des glycoses à 5, 4, etc., atomes de carbone; en effet, suivant Wohl (95), au moyen de l'*hydroxylamine*, on prépare la *glycosoxime*, on fait le dérivé acétylé de celle-ci (en même temps le groupe $\text{CH} = \text{AzOH}$ se transforme en CAz et il s'engendre un *cyanure* qui est le *nitrile d'un acide glyconique pentacétylé*), et enfin on saponifie. Il s'engendre alors 1 molécule d'acide cyanhydrique, provenant de l'atome de carbone enlevé au glucose, et, du résidu, on isole le glucose immédiatement inférieur :



Cette réaction a été effectuée par Wohl, sur le *glucose* (*sucré de raisin*). En prenant 25 grammes de *glucosoxime*, 25 grammes d'*acétate de sodium* et 100 grammes d'*anhydride acétique*, on obtient la *cyanhydrine acétique* indiquée plus haut ou *nitrile pentacétylgluconique* (équations [II] et [III]), lequel, traité par la lessive de potasse ou l'acide chlorhydrique, fournit le *pentose* à l'état impur. Il est préférable d'ajouter à la combinaison cyanacétique une solution ammoniacale d'oxyde d'argent; il se fait alors du cyanure d'argent et de l'acétamide, cette dernière restant combinée avec le *pentose*. Pour détruire cette acétamide, on chauffe avec de l'acide sulfurique étendu; après qu'on a éliminé l'acide sulfurique, l'acide acétique, l'ammoniaque, puis évaporé la solution, il cristallise un *pentose* qui est le *d-arabinose lévogyre*.

En traitant d'une manière analogue par l'*hydroxylamine*, le *l-arabinose* ordinaire, puis acétylant l'*oxime*, Wohl a obtenu un *nitrile tétracétylarabonique*, et sans doute un *térose*.

Coup d'œil sur les hydrates de carbone considérés individuellement

Aux hydrates de carbone connus antérieurement, sont venus s'ajouter quelques nouveaux produits naturels, et aussi une quan-

tité notable de substances *obtenues par synthèse* (V. plus haut), particulièrement de celles qui ne renferment pas C⁶, mais un autre nombre d'atomes de carbone.

D'après E. Fischer, on nomme les glycoses suivant les nombres d'atomes de carbone qui s'y trouvent contenus (V. plus haut), et l'on appelle d'après cela les glycoses ordinaires C⁶H¹²O⁶ hexoses, les corps C⁵H¹⁰O⁵ pentoses, les corps C⁴H⁸O⁴ tétroses, C⁷H¹⁴O⁷ heptoses, C⁸H¹⁶O⁸ octoses, C⁹H¹⁸O⁹ nonoses. Au lieu d'employer ces noms, on peut encore, quoique cela soit moins court, appeler aussi les *pentoses*, par exemple du nom de *pentaglycoses* (96).

Scheibler recommande d'appeler les hydrates de carbone plus compliqués, renfermant plusieurs groupements distincts à 6 atomes de carbone chacun, suivant le nombre de ces groupes, du nom de *biose*, *triose*, etc., et j'ai antérieurement proposé de les appeler *disaccharides* ou *polysaccharides*, en opposition aux glycoses simples ou *monosaccharides*. Je conserverai en général cette dernière classification; cependant je ferai aussi usage du terme de *biose*, pour désigner d'un mot qui ne soit pas trop long, un glycoside qui n'est sûrement formé que de deux glycoses, cette dénomination ne prêtant à aucune confusion. Mais en ce qui concerne celle de « *triose* », il faut remarquer qu'on a déjà compris sous le nom de *triose*, les *glycoses* à 3 atomes de carbone, comme le glycérose.

Recherche et séparation des hydrates de carbone par leurs réactions chimiques

On peut reconnaître les hydrates de carbone solubles et spécialement les sucres à l'aide des *réactions colorées* indiquées par Ihl et Molisch; on met au-dessous de la solution de la substance, préalablement mélangée avec une petite quantité de solution alcoolique de α -naphtol, etc., une couche d'*acide sulfurique concentré*, et ceci a été recommandé par Neitzel (97), même pour des déterminations quantitatives (V. aussi *Saccharose*).

Pour les essais relatifs aux hydrates de carbone simples, on utilise les réactions systématiques étudiées surtout par Tollens (98) et ses collaborateurs.

a. Recherche des *hexa-hydrates de carbone* en général.

Comme l'ont fait voir particulièrement Wehmer et Tollens (99), on obtient de l'*acide lévulique* en chauffant avec des acides les *hexoses*, c'est-à-dire les sucres considérés antérieurement comme les « vrais » glycoses, ainsi que les substances qui engendrent ceux-ci par voie d'hydrolyse ; au contraire, ni les *pentoses*, ni les matières albuminoïdes, etc., ne fournissent cet acide.

Par suite, on chauffe dix-huit heures au bain-marie bouillant, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux une quantité pas trop petite de la substance à essayer (5-20 grammes) avec 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 18 0/0 (densité 1,09-1,1) ; après filtration, pour retenir l'humine, on recherche l'*acide lévulique* en épuisant la liqueur par agitation avec de l'éther et préparant le sel de zinc ou d'argent.

De très faibles quantités d'*hexahydrate de carbone* ne peuvent être décelées de cette manière.

Au moyen de cette réaction de l'*acide lévulique*, on peut reconnaître les groupements des hydrates de carbone, non seulement dans les substances végétales, mais aussi dans les substances animales ; ainsi Wehmer et Tollens en ont rencontré dans le *cartilage*, Kossel et Neumann (100) dans l'*acide adénylique* du thymus.

On n'a pas encore réussi à tirer de l'*acide lévulique* des matières albuminoïdes proprement dites, comme la fibrine, etc.

b. Recherche des *pentoses* et des *pentahydrates de carbone* (101). Cette recherche se fait par distillation avec de l'*acide chlorhydrique* à 12 0/0 (densité 1,06) ; dans la liqueur distillée, on recherche une notable quantité de *furfurol* par l'*acétate d'aniline*.

En présence des pentoses ou des substances qui les fournissent par hydrolyse, l'*acétate d'aniline* se colore fortement en rouge au contact du liquide distillé. Il ne faut pas oublier que la plupart des sucres donnent des traces de *furfurol* et que l'*acide glucuronique* produit aussi de notables quantités de *furfurol*. V. aux *pentoses* pour plus de détails sur cet essai et sur les réactions colorées avec la *phloroglucine* et l'acide chlorhydrique.

c. Recherche du *glucose (dextrose)* (102). Se fait en oxydant par l'*acide azotique* et essayant de trouver de l'*acide saccharique*.

On évapore au bain-marie 3 grammes de substance avec 25 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,13, et, après avoir saturé le résidu par le carbonate de potassium à chaud, puis acidulé par l'acide acétique, on s'assure que le mélange peut donner une cristallisation de *saccharate acide de potassium*, d'où l'on peut tirer ensuite du *saccharate d'argent*.

E. Fischer fait remarquer à ce sujet que, en outre du *d*-glucose ordinaire, le *d*-gulose et l'acide glucuronique fournissent aussi de l'acide saccharique, en sorte qu'il convient de limiter un peu la portée des conclusions précédentes.

d. Recherche du *fructose* (*lévulose*) (103). On se sert à cet effet de la réaction de Seliwanoff par la *résorcine* et l'acide chlorhydrique (V., première partie, p. 66), ou bien on traite les sirops par l'alcool et l'éther, qui dissolvent de préférence le fructose lévogyre (104).

e. Recherche du *galactose* (105). Elle se fait par oxydation à l'aide de l'acide azotique en essayant de trouver de l'acide mucique d'après Kent, Rischbieth, Creydt, Hädicke, et Tollens (98): on place dans des vases à filtrations de 57 millimètres de diamètre, plongés dans un bain-marie, 3 grammes de la substance à essayer et 60 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,13; on continue à chauffer jusqu'à ce que la hauteur des liquides soit réduite au tiers. Le lendemain matin, si le galactose (libre ou à l'état de groupe dans la constitution de l'hydrate de carbone complexe) est présent, il s'est déposé de l'acide mucique qu'on lave avec un peu plus de 10 centimètres cubes d'eau, qu'on sèche à 100° et qu'on pèse.

De cette façon, on retire du *galactose* environ 75 0/0 de son poids en *acide mucique*, et il en est ainsi, que le *galactose* se montre à l'état de liberté, ou bien qu'il soit contenu sous forme de radical galactosique, comme cela a lieu dans le *lactose* ou le *raffinose*.

Si l'on évapore à sec dans des capsules avec une moindre quantité d'acide azotique, on obtient, d'après Rudolph et Tollens (1), des résultats qui ne sont certes pas mauvais, mais cependant moins réguliers.

Si les substances à essayer renferment des impuretés qui ne se

(1) Communication personnelle.

dissolvent pas dans l'acide azotique ou donnent lieu à des dépôts, comme la cellulose ou les sels de calcium, il faut, après avoir laissé déposer et recueilli sur un filtre, *extraire* du mélange l'*acide mucique*; pour cela, on le chauffe avec le filtre dans une solution de *carbonate d'ammonium*, on évapore la liqueur filtrée presque à siccité dans une capsule, on acidule par l'acide azotique étendu, puis on lave avec une petite quantité d'eau l'*acide mucique* ainsi précipité et on le pèse sur un filtre taré (Rudolph et Tollens).

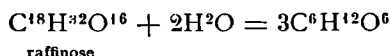
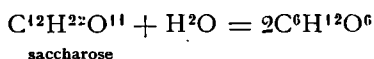
Il faut toujours faire attention, dans cette réaction, que l'*acide mucique* peut résulter aussi bien des *galactoses gauche* et *inactif* que du *d-galactose* ordinaire, et, de plus, que E. Fischer a récemment obtenu de l'*acide mucique*, en partant de l'*acide rhamnohexonique*.

f. Recherche du *mannose*. Elle se fait, d'après Fischer (106) et d'après Reiss (107), par l'*acétate de phénylhydrazine* qui, à froid ou sous l'influence d'une très douce chaleur, engendre la *mannose-hydrazone* peu soluble.

C'est en suivant les méthodes précédentes ou de semblables, que notamment E. Schulze et ses collaborateurs ont expérimenté sur un grand nombre de végétaux; on trouvera une revue d'ensemble et descriptive des procédés suivis, etc., dans les recherches de Köhler (108) sur la gomme de myrrhe.

Hydrolyse des hydrates de carbone complexes

Les di- et polysaccharides se dédoublent, comme on sait, lorsqu'on les traite par les *acides* ou les *ferments*, en fixant de l'eau et fournissant deux ou plusieurs molécules de glycoses, par exemple :



Lorsque la molécule complexe renferme plus de deux radicaux glycosiques, ce dédoublement se fait en deux phases : ainsi, par

exemple, avec le *raffinose* il y a d'abord fixation d'une molécule d'eau, et formation de $C^6H^{12}O^6$, en même temps que du groupe $C^{12}H^{22}O^{11}$, le *mélibiose* de Scheibler (109) ou *raffinobiose*; ce n'est que par une *hydrolyse* plus énergique ou plus prolongée, que ce produit se dédouble lui-même en fournissant $2C^6H^{12}O^6$.

Lors de ces *hydrolyses*, il n'est malheureusement pas toujours possible d'éviter qu'une partie des glycoses formés ne se décomposent au cours de l'opération qui dure forcément pendant un certain temps; alors, comme cela a lieu, par exemple, pour le *lévulose* particulièrement, il s'engendre des *substances humiques* ou bien encore les glycoses formés s'unissent de nouveau avec séparation partielle d'eau pour former des *agrégats plus complexes*, qui sont cependant différents de ceux qui ont servi de points de départ (V. plus haut *Reversion* [110]).

On obtient ainsi presque toujours des pertes quant aux glycoses qui prennent naissance par hydrolyse; ces pertes peuvent atteindre un tiers et même plus, et être ainsi vraiment importantes (V., par exemple, Winterstein [111]).

Même lors d'une simple évaporation au bain-marie, bien des hydrates de carbone et glycoses s'altèrent; aussi est-il avantageux de faire usage du vide pour la concentration des solutions, en employant soit une cornue avec récipient dans lequel on fait le vide, soit des appareils particuliers qui ont été proposés, par exemple, par C. Schulze et Tollens (112) et par Soxhlet (113).

PREMIÈRE SECTION

HYDRATES DE CARBONE ET LEURS DÉRIVÉS

I. — Monosaccharides ou glycoses

Nous renvoyons aux pages 340 et suiv., pour ce qui est de la *configuration de chacun de ces composés*.

I. — Diose $C^2H^4O^2$

On peut regarder comme un *diose* l'*aldéhyde glycolique* (éthanolal), qui a été récemment étudiée par E. Fischer et Landsteiner (124) et dont l'*osazone* $C^{14}H^{14}Az^3$ fond à 169-170°.

Elle réduit la *liqueur de Fehling* à la température ordinaire, se colore en jaune par la *soude* et se transforme en *acide glycolique* (éthanolique) au contact de l'*eau de brome*.

Au contact d'une *lessive de soude* faible à froid, l'*aldéhyde glycolique* se transforme en *tétrose*.

II. — Trioses $C^3H^6O^3$. — Glycérose

On ne connaît pas encore, à l'état de pureté parfaite, de sucre possédant cette composition. On peut considérer comme *triose*, le produit étudié par Grimaux, et surtout par E. Fischer, qui, d'après van Deen (113, b), résulte de l'*oxydation* de la *glycérine*, et que Fischer a appelé *glycérose*; en effet, il réduit la liqueur de Fehling, se colore en jaune, lorsqu'on le chauffe avec des alcalis, se combine par addition à l'*acide cyanhydrique* en formant deux *acides* $C^3H^7O^3.CO.OH$ (V. plus bas), et fournit avec la *phénylhydrazine* une *osazone* C^3H^4O $(Az^2H.C^6H^5)^2$. Il est, de plus,

fermentescible avec production d'alcool et d'anhydride carbonique.

Grimaux (114) mélange de la *glycérine* avec du *noir de platine* en ajoutant de temps en temps un peu d'eau, et trouve que, au bout de quelques heures ou de quelques jours, elle réduit la liqueur de Fehling avec autant d'énergie que si elle était formée de 30-35 0/0 de glucose. Elle *fermente avec la levure* et fournit au contact de l'*acide chlorhydrique* un produit de condensation non réducteur qui, bouilli avec l'acide sulfurique à 0,1 0/0, redevient réducteur.

Suivant Fischer (115), on oxyde 50 grammes de *glycérine* par 100 grammes d'*acide azotique* de densité 1,18, ou l'on mélange, suivant Fischer et Tafel (116), 10 grammes de *glycérine*, 60 parties d'eau, 35 grammes de carbonate de sodium cristallisé, 15 parties de *brome*, ou bien l'on ajoute (117) de l'hydrate de plomb à la *glycérine*; on précipite par l'alcool le *glycérate de plomb*, et l'on fait réagir sur lui la vapeur de brome. On extrait ensuite le *glycérose* par l'alcool. (V. aussi Stone [118]).

Aux sirops obtenus ainsi, on ajoute de l'acétate de phénylhydrazine (113) qui, au bout de vingt-quatre heures, fournit une masse pâteuse. Celle-ci, traitée par le benzène, lui cède de la résine, il reste l'osazone qu'on obtient pure par une recristallisation dans le benzène chaud.

Glycérosazone $C^3H^4O(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Longues lamelles jaunes, fusibles à 131°, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, l'acide acétique cristallisable.

Le *sirop de glycérose*, traité par l'*acide cyanhydrique*, d'après Fischer et Tafel (119), s'y unit par *addition* en donnant une *cyanhydrine*; celle-ci étant décomposée par de l'acide chlorhydrique, puis chauffée avec de la baryte, donne un mélange peu soluble de sels de baryum, d'où l'on a pu isoler, comme partie principale, l'*acide trioxy-isobutyrique* $C^4H^6O^5$ sous forme de sel calcique $(C^4H^7O^5)^2Ca + 4H^2O$. Ceci montre que la portion principale du glycérose est formée de *dioxyacétone* (propane-diolone) $CH^2OH.CO.CH^2OH$.

Des eaux mères, on a pu retirer une faible quantité d'un sel de plomb qui appartient peut-être à un acide isomère, l'*acide érythroglucique*, et qui peut dériver de l'*aldéhyde glycérique* (propane-diolal) $CH^2OH.CHOH.CO$.

Par condensation avec la lessive de soude, le *glycérose* se convertit en un sirop dans lequel se rencontre un *i-glycose*, l' α -*acrose* (V. appendice au *Fructose*).

Appendice aux trioses

Acétylcarbinol (propanolone) $C^3H^6O^2$ ou $CH^3.CO.CH^2OH$. — (V., première partie, p. 47). Cette substance, tirée de l'*acétone chlorée*, et dont la constitution ressemble beaucoup à celle qu'assigne E. Fischer au *lévulose*, a été obtenue à l'état de pureté, par Perkin (120), sous forme de sirop épais, bouillant dans le vide à 105° , mais non distillable sans décomposition sous la pression ordinaire, réduisant la liqueur de Fehling à la température ordinaire. L'amalgame de sodium fournit du *glycol propylénique* (propane-diol. 1. 2).

Osazone $C^3H^4(Az^2H.C^6H^5)^2$. — V. von Pechmann (121) et Laubmann (122).

III. — Tétrose $C^4H^8O^4$. — Érythrose

Un *tétrose* prend naissance, d'après E. Fischer, par une oxydation ménagée de l'*érythrite*. On chauffe au bain-marie, d'après E. Fischer et Tafel (123), 5 grammes d'*érythrite* avec 10 grammes d'*acide azotique* de densité 1,18. La réaction terminée, on ajoute un peu d'urée, on neutralise, et l'on précipite au bain-marie, par l'acétate de phénylhydrazine, de la

Tétrosozone $C^4H^6O^2(Az^2HC^6H^5)^2$ qui, cristallisée dans le benzène, se présente en fines aiguilles jaunes, groupées en boules. Elle fond à $166-167^\circ$, et montre les propriétés habituelles des osazones.

C'est vraisemblablement le même produit qui résulte synthétiquement, suivant E. Fischer et Landsteiner (124), de l'*aldéhyde glycolique*.

Une solution d'*aldéhyde glycolique* obtenue en traitant par la baryte à 0° une solution d'aldéhyde bromée, est additionnée de soude, de telle sorte qu'il y ait 1 0/0 de NaOH. Après quinze heures de repos à 0° , la réaction de l'*aldéhyde glycolique* (réduction à froid de la liqueur de Fehling) a disparu, et il s'est formé un *tétrose*.

On acidule par l'acide acétique, et l'on précipite au bain-marie, par l'*acétate de phénylhydrazine* la

Tétrazole $C^4H^6O^3(Az^2H.C^6H^3)^2$, qui, après purification par l'éther et recristallisation dans l'eau bouillante ou dans le benzène, forme des aiguilles jaunes, fusibles à 166-168°.

Wohl (123) a, en outre, obtenu un *tétrose* dans la *démolition de l'arabinose*, en passant par l'oxime, mais il ne l'a pas encore décrit. (V. p. 371.)

Phényltétrose $C^6H^5.C^4H^7O^4$

C'est un *tétrose* dans lequel, au lieu d'un atome d'hydrogène attaché au carbone, se trouve un groupe C^6H^5 .

Il a été obtenu, par Fischer et Stewart (126), en réduisant par l'amalgame de sodium en liqueur maintenue faiblement acide par l'acide sulfurique, la lactone de l'acide correspondant, l'*acide phényltrioxybutyrique*. On employait 5 grammes de lactone, 30 grammes d'alcool, 40 grammes d'eau et 100 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 0/0. Sirop incolore, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, réduit à l'ébullition la liqueur de Fehling.

Hydrazone $C^{10}H^{12}O^3.Az^2H.C^6H^3$. — S'engendre aisément lorsqu'on ajoute à une solution concentrée de sucre, de l'*acétate de phénylhydrazine*. Assez peu soluble, même dans l'eau chaude, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool, fusible à 154°.

IV. — Pentoses ou pentaglycose $C^5H^{10}O^5$

Ces substances, parmi lesquelles deux, l'*arabinose* et le *xylose*, ont été, jusqu'à ce jour, retirées des matières végétales, sont très répandues dans la nature, elles se montrent dans les feuilles, les tiges, les organes ligneux, les fruits, et, en particulier, ne semblent jamais manquer dans la *paroi lignifiée des cellules*.

Il est vrai que les *pentoses*, le plus souvent, ne se montrent pas à l'état libre dans les substances naturelles, mais sous une forme plus condensée, de préférence insoluble dans l'eau, à l'état de *substances mères des pentoses* ou de *pentosanes*, celles-ci se trouvant vis-à-vis des *pentoses* dans les mêmes rapports que l'*amidon*, par exemple, vis-à-vis du *glucose*. Si l'on chauffe avec

des acides étendus, les *pentosanes* se transforment par hydrolyse en des *pentoses* correspondants. A chaque *pentose* répond une *pentosane* particulière, à l'*arabinose*, l'*arabane*, au *xylose*, la *xylane* (ou *xylosane*). Les *pentosanes* sont peut-être combinées à la cellulose dans les plantes.

Les *pentoses* résultent-ils, comme les *hexoses*, de l'*anhydride carbonique* de l'air par *assimilation* dans les feuilles des plantes, ou en est-il autrement? La question n'est pas parfaitement résolue; cependant, la formation par assimilation est invraisemblable, car Brown et Morris (128) n'ont pas trouvé de *pentoses* dans les feuilles où ils recherchaient les hydrates de carbone, et de Chalmot (127) a trouvé que les feuilles (de chêne, de maïs) ne renferment pas plus de *pentosanes* le soir qu'au lever du soleil, mais, au contraire, plutôt un peu moins; donc, les *pentosanes* ne sont pas formées sous l'action de l'éclairement du jour, ce qui est le cas, pour les sucres ordinaires.

Pour moi aussi, il me paraît vraisemblable que les *pentoses* proviennent des *hexoses* formés antérieurement, par voie d'oxydation avec séparation d'anhydride carbonique; car ils se rencontrent en quantités plus considérables, surtout dans les portions des plantes un peu anciennes, spécialement les cellules lignifiées, et aussi dans des produits d'altération comme les gommés. De plus, on peut faire valoir à l'appui de la formation secondaire des *pentoses*, la transformation, paraissant facile, des *hexoses* en *pentoses* par oxydation (V. Wohl [125], Bevan et Beadle [130]), et aussi la circonstance que, suivant de Chalmot (131), la richesse en *pentoses* s'accroît lors de la germination des graines de graminées à l'obscurité.

On doit, ici, remarquer que, en partant du *d-glucose*, on arrive au *l-xylose* ou *xylose* ordinaire et que, de même, en partant du *d-galactose*, on arrive au *l-arabinose*, par enlèvement du groupe CH^2OH , et remplacement du groupe voisin par CH^2OH (V. les tableaux des p. 340 et 345). Il est possible que ceci ait lieu dans la nature, et l'on comprend, de cette façon, qu'on rencontre souvent ensemble l'*arabane* et la *galactane*, et que, dans le bois de hêtre, etc., qui renferme peu ou point de *galactane*, à côté de *cellulose* se rattachant au *d-glucose*, on trouve de la *xylane* (V. de Chalmot [131]).

a. — *l*-Arabinose $C^5H^{10}O^5$

C'est l'*arabinose* ordinaire (première partie, p. 247).

L'*arabinose* a été retiré non seulement des pentosanes provenant des matériaux indiqués antérieurement, mais encore des suivants, toujours par hydrolyse, à l'aide de l'acide sulfurique à 2-5 0/0 : *orge (drèche)*, par Stone et Tollens (132), *gomme de pêcher*, avec galactose, par Stone (133), *pectine de prunes* (vraisemblablement), par Bauer (134), *son de froment et de seigle*, par Steiger et E. Schulze (135), exsudations gommeuses des betteraves à sucre, par von Lippmann (136), avec *galactose*.

L'*arabinose*, d'après Köhler (137), se trouve vraisemblablement contenu (à l'état d'arabane) dans la *gomme de myrrhe*. O'Sullivan l'a retiré d'un produit intermédiaire entre les *acides gummiques* (contenus, suivant lui, dans les gommages) et l'*arabinose*, savoir une substance amorphe soluble dans l'eau, l'*arabinone* $C^{10}H^{18}O^9$ (V. ce mot).

La substance mère de l'*arabinose* est appelée, par Schulze, *métarabane* (V. ce mot).

Pour l'*arabinose*, on a, comme on sait : $[\alpha]_D = + 104-105^\circ$; mais, d'après Kanonnikoff (138) : $= + 106^\circ,4$ (? Tollens).

L'*arabinose* présente une *forte multirotation* (V. plus haut) (Griess et Harrow [139], Parcus et Tollens [140]).

La *phénylosazone* est inactive, mais l'*arabinosone*, qu'on peut tirer de celle-ci, est, d'après E. Fischer (141), faiblement dextrogyre.

Avec la *parabromophénylhydrazine*, l'*arabinose* donne une *hydrazone* peu soluble dans l'eau froide (Fischer [142]).

L'*arabinose* réduit la *liqueur de Fehling* dans une mesure un peu plus forte que ne le fait le dextrose. Suivant Scheibler (143), 1 molécule d'*arabinose* (ramenée par le calcul à $C^5H^{10}O^5$) réduit 4,65 atomes de cuivre, autrement dit, une partie d'*arabinose*, réduit 1,92-2,02 parties de cuivre. D'après Stone (144), 1 partie d'*arabinose* correspond, suivant les conditions, à 1,92-2 parties de cuivre.

D'après Bauer (145), 0^{gr},4304 d'*arabinose* saturent 100 centimètres cubes de *liqueur de Fehling*, et 0^{gr},4375 saturent 100 centimètres cubes de *liqueur de Sachsse*.

Suivant Ost (146), 0^{gr},05 d'*arabinose* réduisent 0^{gr},152 d'arabi-

nose d'une solution de *carbonate cupropotassique*; autrement dit, 1 partie d'*arabinose* vaut environ 3 parties de cuivre.

Avec 2 parties d'*acide azotique*, densité 1,2, l'*arabinose* engendre, suivant Kiliani (147), de l'*acide arabonique*, mais avec 2,5 parties d'*acide azotique*, à la suite d'une évaporation plus prolongée, il se fait un *acide trioxyglutarique* $C^5H^8O^7$, qu'on retire sous forme de sel calcique et qui est, suivant Fischer (148), *lévogyre*.

Avec l'*amalgame de sodium*, l'*arabinose* fournit la *l-arabite*, non identique avec la *xylite*.

Par distillation de l'*arabinose* avec les *acides sulfurique* ou *chlorhydrique*, il se fait de notables quantités de *furfurol*, et cette proportion de *furfurol* est relativement un peu plus forte (avec l'*acide chlorhydrique*), lorsqu'il y a peu d'*arabinose*. Günther et Tollens (149) ont trouvé 48-53 0/0, avec un *acide* un peu plus étendu; avec l'*acide chlorhydrique* de densité 1,06, de Chalmot et Tollens (149) ont trouvé 49-53 0/0, et Flint et Tollens (150) ont observé en résumé que, du poids de *phénylhydrazone* du *furfurol* précipitée à l'aide de la *phénylhydrazine*, on déduit le poids d'*arabinose*, par la formule

$$\text{Arabinose} = \text{Hydrazone} \times 1,229 + 0,0177,$$

formule que Mann et Tollens (151) ont remplacée par la suivante

$$\text{Arabinose} = \text{Hydrazone} \times 1,2126.$$

Au contact de la *levure*, l'*arabinose* ne fermente point (V. Scheibler, von Lippmann, Stone et Tollens [152]), mais avec le *Bacillus æthaceticus*, il fournit, suivant Frankland et Mac-Gregor (153), de l'*alcool*, des *acides acétique* et *succinique* et, dans le cas où l'on opère dans des cloches sur le mercure, de l'*acide formique*, puis de l'*acide carbonique*, de l'*hydrogène*, des traces d'*acide succinique*, etc.

D'après Ebstein (154), Cremer (155) et Salkowski (156), l'*arabinose*, lorsqu'il est administré à l'homme sain ou malade, passe bientôt en partie dans l'*urine*, où il se reconnaît par son *pouvoir réducteur* et par la *réaction des pentaglycoses*.

De même, après ingestion de substances capables d'engendrer

des *pentoses* par hydrolyse, par exemple, de gomme arabique, ou encore de prunes, etc., substances riches en pectine, on voit apparaître dans l'urine la *réaction des pentaglycoses*.

L'urine normale donne parfois la réaction des pentaglycoses, et on l'a observée une fois sur l'urine d'un morphinomane; de cette urine, on avait pu retirer une *osazone* fusible à 160° (Sal-kowski et Jastrowitz [157]).

D'après Cremer (129), toute ou presque toute *urine humaine* montre, après clarification par le noir animal, la réaction spectrale des pentoses, lorsqu'on la chauffe avec de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique.

D'après Ebstein, les *pentoses* ne peuvent servir à remplacer les autres sucres dans le diabète.

Arabinose tétracétique $C^5H^6O(C^2H^3O^2)^4$. — S'obtient (158) avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium. Amorphe, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau; $[\alpha]_D = + 26^\circ, 4$.

L'*arabinose benzoïque* s'engendre, d'après Stone, à l'aide du chlorure de benzoyle et de la soude. Flocons amorphes, fusibles à 68-69°.

Arabinose-éthylmercaptal (159). — Analogue au glucose-éthylmercaptal (V. ce mot), s'engendre par l'*arabinose*, l'acide chlorhydrique et le *mercaptan*. Aiguilles fusibles à 124-126°.

L'*arabinose-amylmercaptal* est cristallisé.

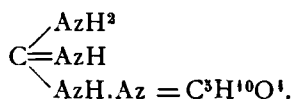
En passant par la combinaison de l'*acide cyanhydrique* avec l'*arabinose*, on arrive à l'*acide arabinose-carbonique* ou *l-mannonique*, lévogyre et dérivant du *l-mannose* (160); il se fait en même temps un isomère, l'*acide l-gluconique*.

Arabinosazone $C^5H^8O^3(Az^2H.C^6H^3)^2$. — Se produit à chaud par l'*arabinose* et l'acétate de *phénylhydrazine*. Aiguilles jaunes, fusibles d'après Scheibler (162) et d'après Fischer (163), à 158°. Elle est optiquement inactive, mais l'*arabinosone* qu'on en retire est au contraire faiblement dextrogyre (163).

Arabinose-parabromophénylhydrazone $C^5H^{10}O^4.Az^2H.C^6H^4Br$. — S'engendre, suivant E. Fischer (164), lorsqu'on mélange ses éléments à la température ordinaire, en solution faiblement acidulée par l'acide acétique. Aiguilles incolores qui commencent à se ramollir vers 150°, et fondent vers 162° (corrigé 165°), solubles dans 40 parties d'eau chaude et dans l'alcool à 50° centigrades. Ce corps peut servir à reconnaître l'*arabinose*; dans les mêmes

circonstances, ni le xylose, ni le glucose ne fournissent d'hydrazone.

Avec l'*amidoguanidine*, l'*arabino*se engendre, suivant Radenhausen (164, a), l'*arabino*se-*amidoguanidine*



On fait bouillir avec de l'alcool les parties constituantes jusqu'à dissolution; par refroidissement, le composé cristallise. Aiguilles fusibles à 125°. Très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

*Arabino*se-*nitrobenzoylhydrazide* $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{O}^4 \cdot \text{Az}^2\text{H} \cdot \text{C}^7\text{H}^1\text{O} \cdot \text{AzO}^2$. — S'engendre par ébullition de la solution alcoolique de ses parties constituantes, et cristallise de la solution devenue incolore. Petites tables, fusibles à 178°. Se décompose par ébullition avec l'eau, en régénérant ses constituants.

L'*arabino*se ne donne avec l'*hydrazine* aucun produit cristallisé.

Si l'on dissout le *l*-*arabino*se dans une solution alcoolique chaude d'*hydroxylamine*, il se fait, d'après Wohl (165), la *l*-*arabino*soxime $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{O}^1 = \text{AzOH}$, cristallisée, fusible à 132-133°, très soluble dans l'alcool à 96° chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Ce produit, après avoir été acétylé par le procédé de Liebermann, fournit le *nitrile tétracétylarabonique* $\text{C}^1\text{H}^5 (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4\text{CAz}$ d'où l'on peut retirer un *tétrose* (V. p. 372 et 382).

Arabino-*o*-*diamidobenzène* $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^1 (\text{AzH})^2\text{C}^6\text{H}^4$, se produit comme les composés suivants, d'après Griess et Harrow (165) avec élimination d'eau et d'hydrogène, par évaporation du mélange des solutions. Il se forme aussi un produit gommeux. Aiguilles peu solubles dans l'eau, même bouillante, peu ou point solubles dans l'alcool ou dans l'éther. Très stable, dextrogyre, fusible à 235°.

Chlorhydrate $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^1(\text{AzH})^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{HCl}$. — Fines lamelles ou aiguilles, aisément solubles dans l'eau.

Bromhydrate $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^1 (\text{AzH})^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{HBr}$. — Très semblable au précédent.

Arabino-*mp*-*diamidotoluène* $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^1(\text{AzH})^2\text{C}^7\text{H}^6$. — S'obtient

en partant de ses composants. Fines aiguilles, très peu solubles, fusibles à 238°.

Acide arabino-γ-diamidobenzoïque $C^7H^8O^1(AzH)^2C^6H^3.CO.OH$. — Prismes très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, *dextrogyre*. S'unit aux acides et aux bases.

Chlorhydrate $C^{12}H^{14}Az^2O^6.HCl$. — Petites aiguilles, qui, au contact de l'eau, cèdent aisément de l'acide chlorhydrique.

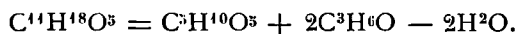
Sel de baryum $(C^{12}H^{13}Az^2O^6)^2Ba$. — S'obtient en faisant digérer l'acide avec du carbonate de baryum et de l'eau, et précipitant par l'alcool; amorphe.

Sel d'argent. — Précipité obtenu d'une solution ammoniacale.

Méthylarabinoside $C^5H^5O^5.CH^3$. — *Glycoside* artificiel obtenu par E. Fischer (166, a). On dissout l'*arabinose* dans peu d'eau, et l'on mélange avec une solution d'*acide chlorhydrique* dans l'*alcool méthylique*; on se débarrasse de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure de sodium ou de baryum. Aiguilles ou lamelles incolores, de saveur sucrée, fusibles à 169-171°, presque insolubles dans l'éther. De petites quantités du produit peuvent être volatilisées sans décomposition. Ne réagit sur la liqueur de Fehling ou sur la phénylhydrazine qu'après hydrolyse préalable par l'acide chlorhydrique. Tout récemment, Fischer l'a préparé en employant moins d'acide chlorhydrique (166, a).

Éthylarabinoside $C^5H^9O^5.C^2H^5$. — Analogue au *méthylarabinoside*. Aiguilles ou lamelles incolores, le plus souvent groupées en étoiles, saveur sucrée, fusibles à 132-135°. Très soluble dans l'eau ou dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'éther acétique, presque insoluble dans l'éther.

Arabinose-di-acétone



— S'obtient, d'après E. Fischer (166, a), lorsqu'on agite de l'*arabinose* avec de l'*acétone* en présence d'un peu de *gaz acide chlorhydrique*. Aiguilles fusibles à 41,5-43°, pouvant distiller sans altération. Très soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, peu soluble dans l'eau. *Dextrogyre*: $[\alpha]_D = 5^{\circ},4$.

Ne réduit pas directement, mais seulement après avoir été chauffé avec de l'acide chlorhydrique qui agit en dédoublant la substance.

Benzylarabinoside $C^8H^{10}O^3.C^7H^7$. — S'obtient en traitant par l'acide chlorhydrique 1 partie d'arabino^sse et 4 parties d'alcool benzylique, d'après E. Fischer et Beensch (167). Peu soluble dans l'eau, saveur faiblement amère. *Dextrogyre*: $[\alpha]_D = 213^\circ$.

Acide arabinosidogluconique (167). — Se prépare avec l'arabino^sse, l'acide gluconique et l'acide chlorhydrique. Amorphe.

Si l'on dirige du gaz acide chlorhydrique dans une solution renfermant molécules égales d'arabino^sse et de *résorcine* dissoutes dans peu d'eau, il y a perte d'eau et formation, d'après E. Fischer et Jennings (168), d'

Arabino^sse-résorcine $C^{11}H^{14}O^3$, qu'on précipite par l'alcool. Poudre amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, etc. Fournit des précipités ou des combinaisons avec l'acétate de plomb, la baryte, l'aldéhyde benzylique, l'acide diazobenzène-sulfonique. Ne réduit pas la *liqueur de Fehling*, mais fournit par ébullition avec celle-ci une solution *violet rouge*; ce qui peut être utilisé comme réaction de l'arabino^sse. Avec l'*anhydride acétique*, fournit un dérivé acétylé grenu.

Le gaz acide chlorhydrique dirigé dans une solution renfermant 1 molécule d'arabino^sse et 2 molécules de *résorcine*, engendre une combinaison plus riche en *résorcine*, soluble dans l'alcool, précipitable par un mélange d'alcool et d'éther.

Par l'arabino^sse et le *pyrogallol* (V. aussi p. 397), il s'engendre, d'après E. Fischer (168), un

Arabino^sse-pyrogallol $C^{11}H^{14}O^7$, semblable à l'*arabino^sse-résorcine*.

L'arabino^sse réagit d'une façon analogue avec la *pyrocatechine*.

D'après Counciler (168, a), l'arabino^sse engendre, par l'action ménagée de l'acide chlorhydrique, avec la *phloroglucine*, en perdant 2 molécules d'eau, une

Arabino^sse-phloroglucide $C^{11}H^{12}O^3$, amorphe, de couleur de litharge, qui, chauffée avec l'acide chlorhydrique, se colore d'abord en *rouge pourpre* (V. *Réactions des pentoses*), puis en noir.

D'après Hanriot (168, b), l'arabino^sse s'unit au *chloral* avec élimination d'eau pour former un

Arabinochloral $C^7H^9Cl^3O^3$. — On chauffe ensemble 23 grammes d'arabino^sse, 50 grammes de *chloral anhydre* et 10 gouttes d'*acide chlorhydrique*; après réaction, on chasse l'excès de chloral par un courant de vapeur d'eau, et, par cristallisation, on obtient

d'abord le β -arabinochloral moins soluble, puis le composé α plus soluble.

β -Arabinochloral. — Petites lamelles fusibles à 183°, sublimes. Peu soluble à froid dans l'eau ou le chloroforme, plus soluble dans l'alcool chaud, l'éther, le benzène. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -23^\circ$. Coloration bleue avec l'*orcine* et l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc donne le triacétate, en beaux prismes fusibles à 92°.

Avec le chlorure de benzoyle et la potasse, on a le dibenzoate, en cristaux fusibles à 138°.

Le permanganate de potassium donne un acide.

α -Arabinochloral. — Lamelles fusibles à 124°, plus solubles que la combinaison β -, dans tous les dissolvants.

Le chlorure de benzoyle et la potasse donnent le dibenzoate, fusible à 138°.

Le chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc donne lieu à un acétate.

b. — *d*-Arabinose C⁵H¹⁰O⁵

Ce pentose appartenant à la dextro-série a été obtenu par Wohl (169) en démolissant la molécule du *d*-glucose prise à l'état d'oxime (V. p. 571-572). Longs prismes incolores, brillants, de même forme que le *l*-arabinose, lévogyre, $[\alpha]_D = -104^\circ,1$, donnant avec la phénylhydrazine une *osazone* C⁵H⁸O³(Az²H.C⁶H⁵)², fusible à 159-160°, avec la bromophénylhydrazine, une *hydràzone* C⁵H¹⁰O¹.Az²H.C⁶H¹Br peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude. Avec les acides concentrés, il fournit du *furfurol*.

Si l'on dissout ensemble parties égales d'*arabinoses droite et gauche*, on obtient des cristaux d'*arabinose inactif*, ou

i-Arabinose C⁵H¹⁰O⁵

Sucre *inactif* (combinaison racémique) provenant de l'union des *arabinoses d*- et *l*-.

i-Arabinosazone C⁵H⁸O³(Az²H.C⁶H⁵)², fusible à 163°. E. Fischer a obtenu (170), en partant de l'*adonite*, une *i*-arabinosazone, fusible à 167°.

c. — Ribose $C^5H^{10}O^5$

Pentose obtenu *synthétiquement* par Fischer (171). Pour le préparer, on chauffe à 130° de l'*acide arabonique* avec de l'eau et de la *pyridine*; l'acide se transforme partiellement en un isomère, l'*acide ribonique*. On fait cristalliser sous forme de sel de cadmium d'abord l'*acide arabonique* restant, puis le *ribonate* de cadmium. On retire de celui-ci la *lactone ribonique* $C^5H^8O^3$, et de celle-ci, au moyen de l'amalgame de sodium, le *ribose* sous forme de sirop. La solution à 10 0/0 de *lactone ribonique* est maintenue toujours acidulée par l'acide sulfurique et agitée avec de l'*amalgame de sodium*, jusqu'à ce qu'on observe un fort pouvoir réducteur. La liqueur est rendue alcaline, filtrée, neutralisée par l'acide sulfurique, et débarrassée par l'alcool de la plus grande partie de la soude. On peut de plus encore purifier le *ribose* par le sous-acétate de plomb.

Le *ribose* fournit avec la *phénylhydrazine* une *hydrazone* $C^5H^{10}O^1.Az^2H.C^6H^5$, incolore, cristalline, fusible à $154-155^\circ$ et une *osazone*, la *ribosazone*, en flocons semblables à l'*arabinosazone*; avec la *p-bromophénylhydrazine*, on obtient une *hydrazone* $C^5H^{10}O^1.Az^2H.C^6H^4Br$, en poudre cristalline fusible à $164-165^\circ$. Bouilli avec l'acide sulfurique, le *ribose* fournit de notables quantités de *furfurol*.

d. — l-Xylose $C^5H^{10}O^5$

Syn.: *Sucre de bois* (V., première partie, p. 100).

Ainsi que je l'avais pressenti, le *xylose*, comme l'*arabinose*, s'est révélé comme étant un *pentose*, et ceci a été démontré par Wheeler et Tollens (172) au moyen des mesures *cryoscopiques*, de la formation de *furfurol* lors de la distillation avec l'acide chlorhydrique, ainsi que par la composition de l'*osazone*; de son côté, Fischer (173) a démontré le même fait en préparant l'*acide xylose-carbonique* ou l'*gulonique* $C^6H^{12}O^7$.

Wheeler et Tollens extrayaient, suivant le procédé Koch, la *gomme de bois* du bois de hêtre ou de sapin et hydrolysaient celle-ci par l'acide sulfurique étendu. D'une façon semblable,

Stone (172, a), Schulze (173, a) et Tollens, ont extrait de la *drèche*, du xylose, avec de l'*arabinose*. Allen et Tollens (174), ainsi que Bertrand (175) et Hébert (176), en ont tiré de la paille; Stone (177) des épis de maïs égrenés, Voswinkel (178) des *oomycètes*, Link et Voswinkel (179) du *coton*, Bauer (180) du *mucilage de graine de psyllium* et de la *pectine des pommes*, Wheeler et Tollens (172) du *jute*, Bexelius (181) du *bois*, C. Schulze et Tollens (182) des *pépins de coing* et de la *courge-éponge (luffa)*, Tromp de Haas et Tollens (183) des *coques de noix de coco*, E. Schulze (184) de la cellulose de cosse de lupin.

Fischer et Stahel (173) ont retiré de la *gomme de bois* de plus grandes quantités de *xylose*.

Stone et Test (184, a) employaient une lessive riche en *xylane*, sous-produit du traitement de la *paille* par la chaux dans l'industrie de la cellulose pour papier.

Counciler (186) trouve avantageux d'hydrolyser de la *gomme de bois* à l'aide de l'*acide chlorhydrique* et retire jusqu'à 62 0/0 de la *gomme de bois* sous forme de *xylose* parfaitement pur. Il chauffe, par exemple, pendant trois heures au bain-marie, 15 grammes de *gomme de bois* avec 200 centimètres cubes d'eau et 10 centimètres cubes d'*acide chlorhydrique* de densité 1,19. On se débarrasse de l'*acide chlorhydrique* à l'aide du carbonate d'argent ou de plomb.

On peut soumettre directement bien des végétaux à l'hydrolyse, et la *paille* se prête particulièrement à ce traitement. Ainsi, Bertrand a retiré 4 0/0 de *xylose* de la *paille d'avoine*, et Schulze et Tollens 5 0/0 de la *paille de blé*.

Le mieux est d'épuiser préalablement la *paille* et les autres matériaux par l'*ammoniaque* étendue pour les débarrasser de certaines substances étrangères solubles dans ce liquide.

Le *xylose* ressemble fort à l'*arabinose*, cristallise aisément et forme parfois de belles druses ou cristaux isolés (185); il fond à 150-154° (186). Le *xylose* est *dextrogyre*. La concentration étant p , on a, jusqu'à 33 0/0: $[\alpha]_D = 18^{\circ},095 + 0^{\circ},06986p$; et au-dessus de 33 0/0: $[\alpha]_D = 23^{\circ},089 - 0^{\circ},1827p + 0^{\circ},00312p^2$. D'après Wheeler et Tollens (187), le *xylose* présente une multirotation très prononcée (voir p. 331). Si l'on élève la température, la rotation augmente légèrement.

Le *xylose* réduit la *liqueur de Fehling*. D'après Stone (144),

1 partie de xylose réduit, suivant les conditions de l'expérience, 1,86-1,96 partie de cuivre.

On distingue le *xylose* de l'*arabinose* non seulement par la *polarisation*, mais aussi par les propriétés optiques de l'*osazone*, et aussi, d'après Bertrand (175), par ce fait que le *xylose* traité successivement par le *brome* et par le *carbonate de cadmium* fournit un sel double peu soluble dans l'alcool étendu, de *xylonate de cadmium* et *bromure de cadmium*; ce sel est caractéristique, et l'*arabinose* ne donne rien de semblable.

Avec le *brome*, le *xylose* fournit, d'après Allihn et Tollens (174), de l'*acide xylonique* $C^5H^{10}O^6$.

Avec l'*acide azotique*, on n'obtient pas d'*acide saccharique*, mais bien un *acide trioxyglutarique inactif* $C^5H^8O^7$, qui est différent de l'acide isomère retiré de l'*arabinose* (191). Voir aussi (154, a).

Si l'on traite par l'*acide cyanhydrique* et qu'on décompose par la baryte le produit d'addition formé, il se fait, d'après Fischer (173), de l'*acide xylose-carbonique* ou *l-gulonique* $C^6H^{12}O^7$, qui cristallise sous forme de lactone et est lévogyre.

Avec l'*amalgame de sodium*, le *xylose* produit de la *xylite* $C^5H^{12}O^5$ (175, 192) qui, contrairement à l'*arabite*, ne cristallise pas.

Suivant Stone (188), le *xylose* ne fermente pas au contact de la levure.

Lorsqu'on administre du *xylose* à des personnes saines ou malades, suivant Ebstein (154), une grande partie de ce sucre se retrouve dans l'urine, où on peut le déceler au moyen de la *réduction* et des *réactions des pentaglucozes*.

Xylose tétracétique C^5H^6O ($C^2H^2O^2$)⁴, obtenu par Stone (158) (V. *Arabinose*); cristaux fusibles à 123°,5-124°,5. Soluble dans l'eau chaude, mais non dans l'eau froide; $[\alpha]_D = -25°,4$, sans multirotation. Bader (154, a) a préparé ce tétracétate à l'aide de l'anhydride acétique; une seule fois, il a obtenu, à la place de celui-ci, un produit résineux, à odeur d'essence de térébenthine.

Xylose benzoïque. — Obtenu par Stone au moyen du *chlorure de benzoyle* et de la soude. Flocons amorphes, fusibles à 164-165°.

Le *xylose-éthylmercaptal* (159) résulte de l'action du *xylose* sur le *mercaptan*; on ne l'a pas encore obtenu cristallisé, non plus que le *xylose-amylmercaptal*.

Méthylxyloside $C^3H^9O^3.CH^3$. D'après E. Fischer (166, a), lorsqu'on chauffe à 100° le *xylose* avec 10 parties d'*alcool méthylique* renfermant 0,25 0/0 d'*acide chlorhydrique*, il s'engendre deux *méthylxylosides* isomères, parmi lesquels le composé β - est moins soluble que le composé α -. Le premier est *lévogyre*, le second *dextrogyre*.

β - *Méthylxyloside* $C^3H^9O^3.CH^3$. — Cristallise le premier de la solution dans l'éther acétique, des mélanges obtenus tout d'abord. Cristaux ressemblant au sel ammoniac, fusibles à $155-156^\circ$, très solubles dans l'eau, solubles à chaud dans 20 parties d'acétone et dans 100 parties d'éther acétique. Saveur sucrée. $[\alpha]_D = -65^\circ,8$.

α - *Méthylxyloside* $C^3H^9O^3.CH^3$. — Cristallise des eaux mères du β -glycoside. Longues aiguilles ou lames fusibles à $89-91^\circ$. Soluble d'une façon notable, même dans l'éther. Saveur sucrée. $[\alpha]_D = +153^\circ,2$.

Ces deux composés ne sont dédoublables ni par l'*infusion de levure*, ni par l'*émulsine*.

Si l'on dirige du *gaz acide chlorhydrique* dans un mélange de *xylose*, de *phloroglucine* et d'*eau*, on obtient, d'après Counciler (185), de la *xylose-phloroglucide* $C^{11}H^{12}O^6$, sous forme de poudre amorphe, claire. Chauffé avec l'*acide chlorhydrique* et l'*eau*, ce corps se colore en rouge et donne la *réaction spectrale* des *pentoses*; puis, il brunit en formant des produits plus riches en carbone.

D'après Hanriot (168, b), le *xylose* forme avec le *chloral* en présence d'*acide chlorhydrique*, à la façon de l'*arabinose*, mais plus difficilement, le

Xylochloral $C^7H^9Cl^3O^5$. — Lamelles cristallines, fusibles à 132° , sublimables. Soluble dans 90 parties d'eau environ. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -13^\circ,6$.

Le *chlorure de benzyle* fournit un *dibenzoate*, le *chlorure d'acétyle* un *acétate*.

Avec la *phénylhydrazine* le *xylose* engendre une *osazone*, la *xylosazone* $C^5H^8O^3 (Az^2H.C^6H^3)^2$, fusible à $154^\circ-160^\circ$, suivant la façon dont on a chauffé; cristallise en aiguilles jaunes et fait tourner à gauche (141, 190). La solution alcoolique à 4 0/0 fait tourner de $-1^\circ,3$, dans le tube de 10 centimètres.

i-Xylose

Il convient peut-être de rapporter au *xylose* inactif une osazone obtenue par E. Fischer (192) en traitant par la phénylhydrazine de la *xylite* oxydée à l'aide du brome et du carbonate de sodium. Fusible à 210-215°. Inactive en solution dans l'acide acétique cristallisable.

Réactions spéciales des pentoses ou réactions des pentaglucooses

a. Réaction du furfurol. — Suivant Tollens et ses collaborateurs⁽¹⁵³⁾, contrairement à ce qui a lieu pour les hexoses, les pentoses chauffés au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique n'engendrent *pas d'acide lévulique*, mais, à la place de celui-ci, du *furfurol*, suivant l'équation :



Il se sépare de l'eau et il s'engendre en même temps plus ou moins de *matière humique*. Pour cela, on distille les *pentoses* avec de l'*acide chlorhydrique* de densité 1,06 et on essaie le liquide distillé, au moyen de bandes de papier trempées dans une solution d'aniline dans l'acide acétique à 50 0/0. Si la substance essayée renferme des *pentoses*, ou des substances pouvant fournir des *pentoses* par hydrolyse, le *furfurol* qui distille colore *fortement en rouge* le papier à l'acétate d'aniline. On peut observer une coloration rouge très faible, même en l'absence de pentoses, parce que les *hexoses*, eux aussi, fournissent dans ces circonstances du *furfurol*, mais toujours *en faible quantité* (d'après de Chalmot [194], au plus 0,2 0/0). Le *furfurol* produit peut se doser quantitativement (V. plus bas).

Suivant Cross et Bevan (193), le *chlorure de zinc* fournit aussi du *furfurol* par distillation avec un grand nombre de substances végétales.

Les réactions suivantes sont plus commodes que l'« essai au furfurol ».

b. Réactions colorées. — L'essai proposé par Ihl pour recon-

naître l'acide arabique à l'aide de la *phloroglucine* et de l'*acide chlorhydrique*, a été trouvé susceptible d'un emploi général et étendu par Wheeler et Allen (196).

Si l'on chauffe les *pentoses* ou les *pentosanes* avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'*acide chlorhydrique fumant*, en présence d'un peu de *phloroglucine*, on voit apparaître une très belle coloration rouge cerise qui passe graduellement à un trouble brun ou gris, si l'on n'a pas soin de refroidir en plongeant dans l'eau aussitôt que la coloration s'est manifestée. L'alcool agit souvent en éclaircissant les liqueurs.

Si l'on observe la liqueur au *spectroscope*, on aperçoit une bande d'absorption assez nette et caractéristique dans le vert jaune entre D et E. D'après Salkowski (197), si l'on agite la liqueur avec de l'*alcool amylique*, la coloration rouge et la réaction spectrale passent dans ce dissolvant.

Si l'on substitue l'*orcine* à la *phloroglucine*, on obtient une coloration plus prononcée violet bleu avec une bande très accusée entre C et D.

Avec le lévulose, le dextrose, le galactose, la *phloroglucine* et l'*acide chlorhydrique* produisent des colorations jaunes ou brunes; le spectre ne présente que des obscurcissements diffus sans bandes caractéristiques.

La réaction sur les parties lignifiées des plantes ou sur la *lignine*, c'est-à-dire la coloration rouge produite lorsqu'on humecte le bois, etc., avec de la *phloroglucine* et de l'*acide chlorhydrique*, peut vraisemblablement être considérée comme une réaction des pentoses; du moins, les tissus lignifiés étudiés à ce point de vue, ont-ils donné des *pentoses* à l'hydrolyse.

Welbel et Zeisel (*Wien. Akad. Ber.*, t. CIV [2], p. 336) ont étudié à fond les réactions qui ont lieu et les produits qui prennent naissance, lors du mélange de *phloroglucine*, de *furfurol* et d'*acide chlorhydrique* à 12 0/0. Les produits de couleurs foncées contiennent du chlore. Il faut avoir soin que la *phloroglucine* ne renferme pas de *dirésorcine*.

c. Dosage des pentoses. — Si l'on a affaire à des *pentoses* à l'état de pureté, on les dose à l'aide de la liqueur de Fehling ou par polarisation. Si, au contraire, ils sont mélangés d'autres hydrates de carbone, ou si l'on n'a pas les pentoses eux-mêmes, mais bien les substances qui les engendrent par hydrolyse (V. *Pentosanes*),

on opère quantitativement la distillation à l'état de furfurool, qui a été décrite plus haut au point de vue qualitatif; le mieux est de suivre les indications précises de Flint (193), de Mann (198), et de Tollens. On distille au bain d'alliage de d'Arcet 5 grammes de substances à essayer avec 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,06, et l'on fait couler progressivement de l'acide chlorhydrique dans le ballon, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de *furfurool* à la distillation. Les liqueurs distillées sont réunies, neutralisées par le carbonate de sodium, additionnées d'un peu de sel marin, acidulées très légèrement par l'acide acétique, et enfin additionnées d'*acétate de phénylhydrazine*.

La *furfuroolhydrazone* est rassemblée dans un tube garni d'un filtre de coton de verre, lavée, séchée dans le vide à 70° et pesée. On calculera les poids d'*arabinose* ou de *xylose* par les formules suivantes (V. les sources indiquées) :

$$\text{Hydrazone} \times 1,2126 = \text{arabinose}$$

$$\text{Hydrazone} \times 0,9865 = \text{xylose.}$$

Si l'on ne sait pas bien à quel pentose on a affaire, on prendra pour le facteur une valeur moyenne :

$$\text{Hydrazone} \times 1,0995 = \text{pentose.}$$

Le *furfurool* se déduit de l'hydrazone, par la formule :

$$(\text{Hydrazone} \times 5,016) + 0,0104 = \text{furfurool.}$$

$$1 \text{ partie de furfurool} = 2,09 \text{ parties de pentose.}$$

Krug (199) dissout dans l'alcool la *furfuroolhydrazone* recueillie sur le filtre, concentre la solution dans l'hydrogène à 60° et pèse le résidu. Stone (200) a indiqué une modification volumétrique de dosage par la *phénylhydrazine* du furfurool distillé; de Chalmot (201) fait usage d'un procédé colorimétrique pour doser les solutions très étendues de furfurool.

Hotter (202) emploie le *pyrogallol* (V. p. 389) pour doser le *furfurool* dans les liqueurs distillées, et Counciler (203) indique

une excellente méthode de précipitation par la *phloroglucine*, qui, plus simple que le procédé à la phénylhydrazine, fournit de très bons résultats, d'après de toutes récentes recherches de Krüger et Tollens, si l'on y apporte de légères modifications.

V. — Hexoses (*aldoses* et *cétoses*) $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *Hexaglycoses* ou *glycoses* ordinaires.

A. — Glucose $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *Glycose*, *dextrose*, *sucre de raisin* (V., première partie, p. 32).

Dans ces dernières années, on a réservé particulièrement les noms de *dextrose* et de *glycose* pour le *sucre de raisin*, c'est-à-dire pour le sucre qui se dépose du jus de raisin concentré, ou qui résulte de l'hydrolyse de l'amidon; E. Fischer (¹), pourtant, a proposé de substituer le nom de *glucose* à celui de *glycose*, et d'employer de même, à la place des noms dérivés de *glycose*, des noms semblables, mais composés avec la syllabe *glu-*.

J'accepte cette proposition, et j'écrirai désormais : *glucose*, *acides gluconique*, *glucuronique*, etc., respectivement au lieu de *glycose*, *acides glyconique*, *glycuronique*, etc.

J'emploie d'une façon générale le terme de « *glycose* », pour désigner tous les corps qui réduisent la liqueur de Fehling, et qui possèdent une constitution analogue à celle du *sucre de raisin* ou *glucose*, et cela, sans distinguer si la molécule renferme C^4 , C^5 , C^6 , C^9 , etc. D'après cela, les *tétraoses* $C^4H^8O^4$, les *pentoses* $C^5H^{10}O^5$, les *hexoses* $C^6H^{12}O^6$, tels que le *glucose*, le mannose, le galactose, le fructose, les *heptoses* $C^7H^{14}O^7$, etc., s'appelleront tous des *glycoses*.

De même, le terme d'*acide glyconique* sera l'appellation générale des acides $C^6H^{12}O^7$ résultant des *glycoses*; on gardera de même le terme général de *glycosides*, etc. (¹).

Comme tous les *glycoses*, le *glucose* se présente sous trois modifications : *droite*, *gauche* et *inactive*.

(¹) Voir la note du traducteur, première partie, p. 32. (*Trad.*)

a. — *d*-Glucose $C^6H^{12}O^6$

C'est l'*hexose*, appelé *glucose*, *glycose*, *sucre de raisin*, *sucre en grumeaux*, *sucre d'amidon*.

Diverses espèces de *sucres*, extraits des *glycosides*, sur la nature desquels régnait partiellement jusqu'à ce jour quelque incertitude, se sont montrées, d'après des recherches récentes, comme étant sûrement du *d-glucose* (dextrose, sucre de raisin).

Le *phlorose*, provenant du dédoublement de la *phloridzine* (première partie, p. 99) est, comme le pensait Rennie, d'après E. Fischer (204) et d'après Schunck et Marchlewski (205), identique avec le *d-glucose* (la fermentation, l'osazone, les points de fusion sont les mêmes), et Hesse (206) a trouvé récemment que la préparation obtenue par lui-même antérieurement n'était autre que du *d-glucose*.

De même, le sucre de crocine, le soi-disant *crocose* (première partie, p. 99), suivant Fischer et Nastvogel (207), comme d'après Schunck et Marchlewski (208) est du *d-glucose*, de même aussi que le sucre extrait par Tanret (201) de la *picéine*.

En outre, Schunck et Marchlewski (205) ont caractérisé comme du *d-glucose* par l'osazone et surtout par la *rotation droite* et la *fermentescibilité*, le sucre extrait de la *lupinine* (glucoside du lupin jaune), de l'*esculine*, du *glucoside* de la *rubiadine*, de l'*arbutine*, de la *picrocrocine*.

Au contraire, la *scoparine* ne fournit *aucun sucre* d'après Goldschmiedt et Hemmelmayr (205).

R. W. Bauer (210) croit avoir extrait des *laminaires* de véritable *d-glucose*.

Van Lookeren (210, a) croit que le glycose provenant du dédoublement de l'*indican* est du *d-glucose*.

Il s'engendre des *hydrates de carbone réducteurs* aux dépens de certains corps *voisins des albuminoïdes*, par exemple des *paranucléïnes*, lorsqu'on les dédouble par les acides étendus (Kossel [211]), particulièrement de l'*acide adénylique* du thymus, de l'*acide nucléique* de la levure (Kossel), de l'*ichthuline* du frai de carpes (Walter [212]). Kossel a obtenu aussi de l'*acide lévulique* en faisant bouillir les substances précédentes avec de l'acide chlorhydrique.

En outre, un sucre cristallisable fermentescible a été tiré par

Green (213) des *nids d'hirondelles comestibles*, et par Krukenberg (214) de diverses « *substances hyalines* ».

Par hydrolyse de la *solanine*, Firbas (216) a obtenu un sirop, pour lequel $[\alpha]_D = + 28^{\circ},6$, donnant une osazone fusible à 199° et qui renferme peut-être du *glucose* (avec un peu de mannose ? [Tollens]).

Thoms (215) a extrait de la *racine d'acore* un sirop qui, après inversion, a donné de la *glucosazone*. Il pouvait donc renfermer du *glucose*, mais aussi du *mannose* ou du *lévulose*.

Firbas (216) a obtenu des *germes de pommes de terre*, un sirop dextrogyre : $[\alpha]_D = + 28^{\circ},62$.

De la *randiasaponine*, glycoside des fruits du gardenia grim pant des Indes orientales, Vogtherr (216, a) a préparé par hydrolyse deux sucres dont les osazones fondent respectivement à $166-167^{\circ}$ et $176-177^{\circ}$; ces sucres ne sont donc pas certainement du *glucose*, mais renferment peut-être du *rhamnose* (Tollens).

Les *feuilles de canne à sucre* renferment, d'après Winter (217), du *glucose*, mais cependant pas de *lévulose*.

Les *germes de betteraves récoltées* contiennent, en même temps qu'un peu de saccharose, une notable quantité de sucre interverti avec excès de *glucose* (Claassen [218]).

Le sucre présent en très faible proportion dans les muscles animaux est regardé, par Panormow (219), comme du *glucose*, parce qu'il fournit de la *glucosazone* et un *éther pentabenzoylique* fusible à 165° .

De récents travaux ont établi que l'*urine humaine normale* (non diabétique) renferme *toujours de petites quantités d'un sucre*, décelables par les essais à la *phénylhydrazine*, au *chlorure de benzoyle* ou à l' *α -naphтол*, qui, dans la plupart des cas, doit être du *glucose* (dextrose, sucre de raisin); car on s'est assuré que ce sucre donne une osazone fusible à 204° , qu'il est dextrogyre et fermentescible (V., par exemple, B. Baisch [220]). On y trouve aussi de la gomme animale et de l'isomaltose (Baisch [220]).

La proportion de sucre peut atteindre 0,003-0,009 0/0 de l'urine (Baisch); suivant Quinquaud (221), l'homme excrète journellement $0^{\text{sr}},4-0^{\text{sr}},6$ de sucre fermentescible (douteux d'après Tollens).

On peut trouver dans l'urine humaine, même à l'état de santé,

de plus grandes proportions de sucre réducteur (*glycosurie alimentaire*), à la suite d'ingestion très copieuse de *saccharose*, *lactose*, *glucose*, etc. Une partie du saccharose peut aussi s'y retrouver intacte (Moritz [222]).

Dans le *sang* des bœufs et des chevaux, on trouve de petites quantités d'un *glycose* dextrogyre, réduisant les solutions cuivriques, fermentescible et, d'après Pickardt (223) donnant une osazone fusible à 204°; ce sucre est donc certainement du *d-glucose*.

Dans le *sang* normal, on trouve, d'après Seegen (224), de 0,12 à 0,2 0/0 de sucre (compté comme *dextrose*), et, suivant Abeles (225), il est plus abondant dans la veine hépatique que dans la veine-porte et dans les artères du foie; d'après le même auteur, ce n'est pas le cas dans la narcose par le *chloroforme*.

Dans la narcose par le *chloroforme*, ou la *morphine*, d'après Seegen et Abeles, par suite des obstacles mis à l'oxydation, la teneur du *sang* en *sucre* est plus grande qu'à l'état normal (0,3 0/0 ou plus.)

De même, après absorption de *sels d'urane*, on voit le *sucre* apparaître dans l'urine, suivant Kobert et suivant Chittenden (226).

Lors d'une oxydation insuffisante au sein de l'organisme animal, provoquée soit par un manque d'oxygène dans l'air respiré, soit par la respiration d'oxyde de carbone, le sucre apparaît dans l'urine, pourvu que les animaux en expérience (chiens, lapins, poules) aient été bien nourris. Ainsi Araki (227) a trouvé 3 0/0 et plus de sucre dans l'urine, le sang, le foie, et aussi, dans le sang, à la suite d'un refroidissement énergétique.

Dans l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique, le sucre du sang augmente un peu (228), ce qui peut donner lieu aussi à de la glycosurie (Frerichs [228, a]).

Si l'on administre de la morphine et de l'azotite d'amyle, et qu'il y ait un bon état de nutrition, il y a sécrétion de sucre (Penzoldt [228, b]). L'*extrait de glande thyroïde* amène aussi, d'après James (228, c), de la glycosurie.

Suivant C. Jacoby (228, d), les lapins sécrètent du sucre dans l'urine avec forte diurèse, à la suite d'ingestion d'*acide caféine-sulfonique*, de *benzoate de caféine et de sodium*, ou de *salicylate de théobromine* (diurétine).

Lors d'un séjour prolongé du sang hors du corps, le sucre présent diminue (Seegen [229]) ; c'est ce qu'Arthus (230) appelle la *glycolyse* du sang. D'autre part, Lépine (230, a) indique que la *peptone*, mise en digestion avec le sang à 55-60°, se transforme partiellement en sucre.

Dans le *corps vitré* et l'*humour aqueuse* de l'œil tout à fait frais, se trouvent, d'après Cl. Bernard, Chabbas, Jesner, Kuhn et surtout Pautz (231), de faibles quantités de *glycose* ; de même, suivant Moscatelli (232), dans le *liquide de l'ascite* en cas de cirrhose du foie (V. aussi Hammarsten [233]).

PRÉPARATION. — Le *glucose* pur peut être avantageusement préparé en partant du *jus de raisin* concentré (234).

Pour préparer le *glucose* à l'aide de l'*amidon*, Seyberlich (235) recommande d'employer concurremment avec l'eau, au lieu d'acide sulfurique, de l'*acide azotique* à raison de 0,5 0/0 du poids de l'*amidon*. On fait bouillir quatre à cinq heures et demie, on alcalinise légèrement avec de la craie et du carbonate de sodium, on décolore avec du charbon et l'on évapore. On peut aussi détruire l'acide azotique à l'aide de l'acide sulfureux. Ce procédé a-t-il été employé ? je n'en sais rien.

Bergé (236) recommande l'*acide sulfureux* à 133°.

Pour débarrasser des produits sirupeux le *glucose* cristallisé, on emploie souvent les turbines.

On trouve depuis peu de temps dans le commerce du *glucose anhydre cristallisé* très pur provenant de Chicago ; Krieger (236 a) a donné une jolie description de cette fabrication.

L'*amidon* (de maïs) est mis en suspension dans l'eau à raison de 16,5 0/0 (lait d'*amidon*), le tout est chauffé une demi-heure dans un autoclave de cuivre à trois atmosphères en plus de la pression atmosphérique, avec 1,5 0/0 d'*acide sulfurique* concentré, par rapport au poids de l'*amidon*. On sature alors par la craie, on débarrasse le plus possible de l'acide, à l'aide du charbon d'os, on évapore dans le vide et l'on mélange la cuite maintenue à 40° avec de la « *semence* », c'est-à-dire des *cristaux* de *dextrose anhydre* finement divisés.

Le sirop maintenu vers 40° se solidifie au bout de deux jours en masses poreuses de *glucose anhydre* qu'on envoie aux turbines, et que l'essorage débarrasse du sirop qui les imprègne.

Si l'on a amorcé avec du *glucose hydraté*, ou si la cristallisation se fait à *plus basse température*, on voit cristalliser l'*hydrate*, plus mou, moins compact et difficile à essorer.

Bondonneau et Foret (237) obtiennent du *glucose* des substances amylières (pommes de terre, maïs, etc.) sans division préalable des matières, ni séparation de l'*amidon*, en faisant circuler au travers de ces substances des *acides étendus et chauds* qui intervertissent et dissolvent l'*amidon*. De ces dissolutions, on retire le *glucose*.

Du *sucré d'amidon cristallisé* ordinaire qui, depuis peu de temps, se trouve à très bon marché dans le commerce, on peut aisément retirer le *glucose* pur en le fondant par l'action très ménagée de la chaleur avec un quart environ de son poids d'eau, ajoutant 1,5-2 volumes d'alcool à 90-95°, filtrant à chaud et laissant refroidir. L'introduction d'un peu de *glucose* pur facilite la cristallisation. Après essorage par l'action de la presse, on fait recristalliser de la même façon avec emploi de charbon de sang (charbon de M. Flemming, à Kalk près Cologne) (Tollens).

Dans quelques échantillons de sucre de raisin soi-disant pur, Vogel (237, a) a rencontré du *maltose*.

Le *glucose anhydre* cristallise, d'après Becke (238), en prismes orthorhombiques hémiedres. Le *glucose hydraté* est, au contraire, clinorhombique avec hémiedrie à faces inclinées (hémimorphisme).

POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE

La *rotation spécifique* des solutions de *glucose* est, d'après Pribram (239) modifiée par la présence de substances étrangères : ainsi celle de l'*acétone* élève la valeur de $[\alpha]_D$ jusqu'à 57°, le *carbonate d'ammonium* et l'*urée* abaissent la rotation ; cependant cet abaissement est faible, et, par exemple, la présence de 2 0/0 d'*urée* n'a pour ainsi dire aucune influence sur le dosage du sucre.

Sur la *birotation* (multirotation) du *glucose* et sa diminution progressive, V. Parcus et Tollens (8) ; sur la disparition de la birotation en présence d'ammoniaque, V. C. Schulze et Tollens (15).

Au sujet de la modification du *d*-glucose doué de *birotation*, de celle qui fournit immédiatement une rotation constante et de celle douée de *semi-rotation*, qui ont pu être toutefois obtenues cristallisées, Tanret (*C. R.*, t. CXX, p. 1060), a publié des communications que nous devons mentionner ici.

Le *sous-acétate de plomb* ne produit, suivant Macquaire (240), aucun précipité dans les solutions de *dextrose*, mais il *diminue la rotation*, qui augmente par le repos, en même temps qu'il y a coloration (décomposition).

Si l'on chauffe le glucose avec du *phosphate disodique*, la rotation se modifie en même temps qu'il y a coloration et décomposition *partielle* (Tollens).

Winter (240, a) a obtenu des cristaux très instables de diverse nature, en chauffant à 66°,5 une solution à 1 0/0 de *sucre interverti* avec de la *chaux éteinte*, lavant à l'eau de chaux par décantation le précipité formé, agitant avec de l'éther après addition d'acide sulfurique et laissant évaporer l'éther. Les cristaux pouvaient être de l'*acide glucique*, et le précipité calcique un sel basique de cet acide.

DÉCOMPOSITION DU GLUCOSE

Le *glucose* est attaqué à chaud, d'après Wohl (241), par les acides concentrés, et aussi en solution très concentrée par une très faible quantité d'acide chlorhydrique, en ce sens que le pouvoir réducteur s'abaisse et que le pouvoir rotatoire s'élève (par exemple de 49°,1 à 71°, quand on chauffe une solution à 800/0 de glucose avec 1 0/0 d'acide chlorhydrique) (*V. Réversion*, p. 368).

Au contact d'acide chlorhydrique concentré, le *glucose* engendre, d'après E. Fischer (242), de l'*isomaltose*. En présence d'alcool méthylique ou éthylique, on n'obtient ni ce sucre, ni le *diglucose* de Gautier, mais le *méthyl-* ou l'*éthylglucoside* (243) (*V. plus bas*).

Scheibler et Mittelmeier (244), ayant chauffé longtemps au bain-marie du *glucose* avec de l'*acide sulfurique* à 2,5 0/0, ont obtenu par la *phénylhydrazine* de l'*isomaltosazone*. Ce qu'on appelle *gallisine* du dextrose brut est, en partie, de l'*isomaltose* (*V.*, première partie, p. 188).

FERMENTATION, ETC.

Le glucose fermente aussi sous l'action de l'*Oidium albicans*, suivant Linossier et Roux (245). En même temps que de l'alcool, de la glycérine, des acides succinique et butyrique, il se fait de l'aldéhyde et de l'acide acétique.

Certains champignons (*Citromyces pfefferianus* et *C. glaber*) décomposent le glucose d'après Wehmer (246) avec formation abondante d'acide citrique, de telle sorte que 11 kilogrammes de glucose ont fourni 6 kilogrammes d'acide citrique et que le procédé est exploitable industriellement.

Avec le *Micrococcus acidi paralactici*, Nencki et Sieber (247) ont obtenu du glucose, en même temps que de l'acide lactique ordinaire, aussi de l'acide éthylidéno-lactique optiquement actif (acide paralactique ou sarcolactique). Avec d'autres bacilles, Ferry et Fränkel (248) n'ont eu que de l'acide lactique ordinaire. Pour l'action des diverses bactéries qui engendrent de l'acide lactique tantôt droit, tantôt gauche, V. Péré (249), et aussi saccharose.

OXYDATION DU GLUCOSE

Smolka (250) avec le permanganate de potassium n'a obtenu que des acides oxalique, formique et carbonique; si l'on emploie peu de permanganate, une partie du sucre reste inaltérée.

Heffter (252) a confirmé le fait que l'acide gluconique résulte de l'action de l'oxyde mercurique sur le glucose (251), en faisant bouillir une solution à 10 0/0 de glucose avec de l'oxyde jaune de mercure; il a retiré de la liqueur des cristaux de gluconate mercurieux.

Une solution de glucose mise en digestion avec de la mousse de platine très active fournit, suivant Löw (253), une odeur rance et peut-être un peu d'acide valérianique.

RÉDUCTION DU GLUCOSE

D'après Meunier (254), le glucose fournit, avec l'amalgame de sodium beaucoup de sorbite (on sait qu'il se forme aussi de cette façon de la mannite).

COMBINAISONS DU GLUCOSE

Pour le *dextrose-chlorure de sodium* (V., première partie, p. 60) $2C^6H^{12}O^6.NaCl + H^2O$, qui renferme 82,48 0/0 de *dextrose*, on déduit des observations de Mategczek (255): $[\alpha]_D = +43^{\circ},73$; et pour le *dextrose* qui s'y trouve contenu: $+53^{\circ},02$. Comme le montrent des expériences de diffusion, ce corps en solution aqueuse se dédouble en ses éléments (E. Fischer et Schmidmer [256]).

D'après Courtonne (277), l'eau de *baryte* ou de *strontiane* produit dans les solutions concentrées de *glucose* des précipités qui se redissolvent.

Glucosate de nickel $C^6H^{12}O^6.2NiO + 3H^2O$. — Se précipite d'après Chapman (258) d'une solution alcoolique de *glucose* par une solution ammoniacale d'oxyde de nickel.

Glucosate chromique $C^6H^{12}O^6.Cr^2O^3 + 4H^2O$. — S'obtient de même par le chlorure chromique additionné d'ammoniaque, puis filtré.

Glucosate ferrique $2C^6H^{12}O^6.3Fe^2O^3 + 3H^2O$. — On précipite par l'alcool un mélange de *glucose*, de chlorure ferrique et d'ammoniaque. Amorphe, de couleur orangée.

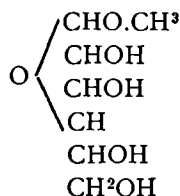
Glucosate de zinc $C^6H^{12}O^6.2ZnO + 3H^2O$. — Se précipite d'une solution alcoolique de *glucose* par l'oxyde de zinc en solution ammoniacale.

Le *glucose* fournit par précipitation, au moyen de l'*acétate de plomb* et l'*ammoniaque*, d'après Winter (259), un sel à 69,5 0/0 de plomb, dont la solution dans la lessive de soude est faiblement *dextrogyre*.

GLYCOSIDES ARTIFICIELS DES ALCOOLS

Sous le nom de *glycosides des alcools*, E. Fischer (260) décrit des substances qu'il obtient par l'action de l'*acide chlorhydrique* sur des mélanges des *glycose*s avec les divers *alcools*. Ils proviennent de l'union d'un *glycose* et d'un *alcool* avec élimination d'une molécule d'eau; ils ne renferment plus le *glycose* inaltéré, car ils *ne réduisent pas la liqueur de Fehling*, sont indifférents vis-à-vis de la potasse et ne réagissent pas avec la phénylhydrazine. Mais ces diverses réactions reparaisent aussitôt que la

substance a été chauffée avec l'acide sulfurique étendu, parce qu'elle subit alors l'hydrolyse. L'*invertine* dédouble aussi ces glycosides, et la *levure* détruit subséquemment ceux des glycoses qui sont fermentescibles. E. Fischer pense que ces « glycosides » possèdent une configuration correspondant à celle que j'avais moi-même proposée pour les glycoses (V., première partie, p. 11); par exemple, le *méthylglucoside* serait :



Méthylglucosides $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^6.\text{CH}^3$

α-Méthylglucoside $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^6.\text{CH}^3$. — On dissout 2 parties de *dextrose* dans 1 partie d'eau chaude, on refroidit et l'on mélange avec 12 parties d'alcool méthylique saturé d'acide chlorhydrique. Au bout de quelques heures, la liqueur ne réduit presque plus la liqueur de Fehling. On étend d'eau, on sature par le carbonate de baryum, et l'on épuise par l'alcool absolu; on recueille des cristaux incolores du *méthylglucoside*. Petites aiguilles incolores, de saveur sucrée, presque insolubles dans l'éther, fusibles à 165-166°; $[\alpha]_D = + 157^{\circ}.5$.

Tout récemment, E. Fischer (166, a) a préparé ce glucoside avec moins d'acide chlorhydrique, en chauffant cinquante heures au bain-marie dans un autoclave 1 partie de glucose anhydre avec 4 parties d'alcool méthylique renfermant 0,25 0/0 d'acide chlorhydrique. La combinaison α cristallise alors (1).

(1) D'une façon générale, E. Fischer (166, a, 338, a) a récemment substitué, pour la préparation des *glycosides* formés par l'union du glucose, de l'arabinose, etc., avec l'alcool, l'acétone, etc., à la saturation par le gaz chlorhydrique un chauffage prolongé avec très peu d'acide chlorhydrique, lequel agit aussi favorablement qu'un excès de celui-ci, mais altère beaucoup moins les sucres.

E. Fischer (338, a) a obtenu dernièrement le *α-méthyl-l-glucoside* cristallisé; il ressemble parfaitement au *α-méthyl-d-glucoside*, sauf qu'il est lévogyre: $[\alpha]_D = - 156^{\circ}.9$.

Le *α-méthyl-i-glucoside* prend naissance (338, a) par le mélange des deux glucosides droit et gauche, cristaux fusibles à 163-166°; inactif.

Le *méthylglucoside* se produit aussi en partant de l'*éthylglucoside*, si l'on chauffe celui-ci avec de l'*alcool méthylique* et un peu d'*acide chlorhydrique*; on peut encore l'obtenir par l'*acétochlorhydrose* et l'*alcool méthylique*. Il est dédoublé par l'*invertine*.

β -*Méthylglucoside* $C^6H^{11}O^6.CH^3$. — Cristallisé; s'engendre, suivant von Ekenstein (261) et Fischer (262), en même temps que l' α -*glucoside*. Il est aisément dédoublé par les acides étendus, mais non par l'*invertine*, tandis qu'il est dédoublé au contraire par l'*émulsine*. D'après Fischer (166, a), lorsqu'on chauffe du *glucose*, de l'*alcool méthylique* et une petite quantité d'*acide chlorhydrique*, il s'engendre vraisemblablement, en outre des deux *méthylglucosides*, un *diméthylglucoside* de la nature des acétals, et il paraît s'établir un équilibre entre ces trois produits.

Éthylglucoside $C^6H^{11}O^6.C^2H^5$. — Se prépare, d'après E. Fischer et Beensch (263), avec 2 parties de *glucose*, 1 partie d'eau et 12 parties d'*alcool absolu* qu'on sature de gaz chlorhydrique (Voir aussi 166, a). Au bout de quelques heures, on verse dans l'eau glacée, on enlève l'acide par le carbonate de baryum, puis on chasse l'*alcool* et l'on purifie l'*éthylglucoside* en le dissolvant dans l'*éther acétique*, etc.; on obtient peu à peu des cristaux. Aiguilles incolores, fusibles à 112-113°, saveur sucrée, pas de pouvoir réducteur, dextrogyre: $[\alpha]_D = 150^{\circ},3$ (166, a). S'hydrolyse par les acides étendus, et aussi, mais lentement, par l'*invertine*. Le *diglucose* obtenu par Gautier avec le *dextrose*, l'*alcool* et l'*acide chlorhydrique* n'est, d'après Fischer, autre que l'*éthylglucoside*.

Le *propylglucoside* et le *glycérine-glucoside*, ont été obtenus amorphes.

Benzylglucoside $C^6H^{11}O^6.C^7H^7$. — On sature d'*acide chlorhydrique* un mélange de 1 partie de *glucose* en poudre et 6 parties d'*alcool benzylque*, on abandonne le tout à lui-même pendant longtemps; puis, on étend d'eau, on sature par le carbonate de baryum, etc. Paraît cristalliser, saveur amère; n'a pas encore été obtenu tout à fait pur.

Glycolglucoside. — S'obtient de même; sirop de saveur sucrée.

Acide lactique-glucoside, *acide glucosidolactique*. — On sature de gaz *acide chlorhydrique* une solution de 1 partie de *dextrose* dans 6 parties d'*acide lactique sec*. Le *glucoside* formé au bout de quelques jours est isolé par l'*éther*, l'*éther acétique*, etc. Poudre blanche, légère.

On obtient de même, d'après Fischer et Beensch (264, a), les *acides glucosido-glycolique* et *glucosido-glycérique*. L'ancienne maison Fr. Bayer et C^{ie}, fabricants de couleur à Elberfeld (264, b), appellent *tannin-glucoside* un produit amorphe obtenu en chauffant à 100° du *glucose* avec du *tannin*.

Acide glucosido-gluconique C⁶H¹¹O⁶.C⁶H¹¹O⁶. — S'obtient par le *glucose*, l'*acide gluconique* et l'*acide chlorhydrique*; pour l'isoler, on utilise sa faible solubilité dans l'*acide acétique* cristallisable. Amorphe, non réducteur. Les acides l'hydrolysent en ses deux constituants, mais la levure est sans action.

Sel de calcium (C¹²H²¹O¹²)²Ca. — V., plus bas, *Acide lactobionique*.

DÉDOUBLEMENT DES GLYCOSIDES PAR LES FERMENTS

On sait que les hydrates de carbone compliqués, c'est-à-dire les di- ou polysaccharides, sont détruits par les *ferments organisés* et les *enzymes*, et c'est aussi le cas pour les glycosides artificiels préparés par Fischer (V. *Glucose*, *Fructose*, etc.). Suivant la nature des glycoses simples contenus dans les saccharides et dans les glycosides, telle ou telle *enzyme* agit sur ces derniers, et Fischer (265) pense que ces faits sont en rapport avec la *configuration des glycoses*.

Si la configuration des glycoses est analogue à celle que présentent les enzymes (ou la levure dans la fermentation), les enzymes agissent pour les dédoubler ou les modifier; autrement elles restent inactives. Si, par exemple, un *glycoside* dérivait du *l-glucose*, une solution d'*invertine* n'agirait point sur lui, tandis qu'elle dédouble aisément au moins un des glycosides dérivés du *d-glucose*. Sur les glycosides du *rhamnose*, de l'*arabinose*, l'*invertine* n'agit point.

L'*émulsine* (le ferment des amandes, qui dédouble l'*amygdaline*) laisse intacts certains glycosides qui sont dédoublés par l'*invertine*, tels que le *maltose* et le *saccharose*; mais, suivant Fischer, elle dédouble le *lactose* qui n'est pas attaqué par l'*invertine*. L'*enzyme du kéfir* agit de même sur le sucre de lait.

GLUCOSE-MERCAPTALS

D'après E. Fischer (266), le *glucose* s'unit aux *mercaptans* en présence de l'acide chlorhydrique fort, à raison de 1 molécule de glucose pour 2 molécules de *mercaptan*.

Glucose-éthylmercaptal $C^6H^{12}O^5(SC^2H^5)^2$. — On agite ensemble 70 grammes de *glucose*, 70 grammes d'acide chlorhydrique fumant et 40 grammes de *mercaptan éthylique*, en ayant soin de refroidir ; il se dépose peu à peu des cristaux de *mercaptal*. Au lieu d'acide chlorhydrique, on peut employer l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique à 50 0/0, le chlorure de zinc. Aiguilles ou lamelles incolores, très solubles dans l'eau froide ou l'alcool chaud, très peu solubles dans l'éther ou le benzène ; fusibles à 127-128°. Saveur amère, il n'est pas vénéneux. *Lévo-gyre*: $[\alpha]_D = -29,8$ à 50°. Ce corps est un acide faible et se dissout aisément dans les lessives alcalines étendues. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling et n'agit pas sur la phénylhydrazine. Chauffé avec les acides, il se résout en ses constituants. Le brome, l'acide azoteux, le permanganatè, certains sels métalliques, l'acide sulfurique concentré le détruisent.

Sel de potassium. — Peu soluble dans la lessive de potasse concentrée.

Sel de sodium $C^6H^{11}O^5(SC^2H^5)^2Na$. — Fines aiguilles très solubles dans l'alcool chaud.

Glucose-amylmercaptal $C^6H^{12}O^5(SC^5H^{11})^2$. — S'engendre par le *glucose*, le *sulphydrate d'amyle* et l'acide chlorhydrique. Cristaux fusibles à 138-142°, insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool chaud.

Glucose-benzylmercaptal $C^6H^{12}O^5(SC^7H^7)^2$, bien cristallisé.

Glucose-di-acétone $C^{12}H^{20}O_6 = C^6H^{12}O_6 + 2C^3H_6O - 2H^2O$. — S'obtient d'après E. Fischer (166, a, 338, a) en agitant, puis laissant reposer 30 grammes de *glucose* avec 400 grammes d'alcool méthylique renfermant 10/0 d'acide chlorhydrique ; il s'engendre ainsi le *diméthylglucose-acétal*. On élimine l'acide chlorhydrique par le carbonate d'argent, on évapore et l'on obtient par une nouvelle digestion avec de l'acétone et un peu d'acide chlorhydrique, traitement à l'éther, etc., la *combinaison acétonique*. Aiguilles fusibles à 108°, sublimables. Très solubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, etc. ; soluble dans 7 parties d'eau

bouillante et dans 200 parties d'éther de pétrole bouillant. Saveur amère; *lévoglyre*: $[\alpha]_D = -18^{\circ},5$. L'*acide chlorhydrique étendu* effectue l'hydrolyse à l'ébullition; l'*infusion de levure* et l'*émulsine* sont sans action.

Le *glucose* forme, d'après H. Schiff (267), des combinaisons instables avec un grand nombre d'*aldéhydes*, avec l'*acétone*, l'*héli-cine*, le *camphre*, l'*éther acétique*, mais non avec le chloral, l'*acide pyruvique*, le glyoxylate de calcium. On dissout le *glucose* dans l'*acide acétique* très faiblement étendu, et l'on ajoute les autres substances (le *camphre* dissous aussi dans l'*acide acétique*). Il se dépose des masses gommeuses, incolores, qu'on lave à l'*acide acétique*, qu'on pétrit ensuite sous l'alcool absolu et qu'on lave avec ce liquide jusqu'à ce qu'elles soient durcies; on sèche finalement sur l'*acide sulfurique*. Ce sont des substances amorphes, hygroscopiques, décomposables par l'eau, toujours formées par l'union à *molécules égales* de *glucose* et de l'*autre substance*, par exemple :

Aldéhyde benzylrique-glucose $C^7H^6O.C^6H^{12}O^6$;

Camphre-glucose $C^{10}H^{16}O.C^6H^{12}O^6$.

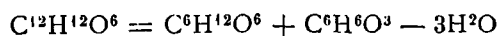
Furfurol-glucose $C^5H^4O^2.C^6H^{12}O^6$, etc. — Le *camphre-glu-cose* séché sur l'*acide sulfurique* a perdu toute odeur de camphre. Il est probable qu'un grand nombre de ces substances fourniront les glucosides de Fischer.

Si l'on dirige du *gaz acide chlorhydrique* dans une solution tenant 1 molécule de *d-glucose* et 1,5 molécule de *résorcine*, il y a, d'après E. Fischer et Jennings (208), perte de H^2O et formation de *glucose-résorcine* $C^{12}H^{16}O^7$; poudre amorphe, insoluble dans l'alcool, partiellement résoluble en ses composants lorsqu'on la chauffe avec de l'*acide chlorhydrique étendu*.

Des substances analogues prennent naissance lorsqu'on choisit d'autres proportions pour les ingrédients de cette préparation. Par ébullition de la *glucose-résorcine* avec la *liqueur de Fehling*, il se fait une solution violet rouge (V. *Réactions du glucose*).

D'une façon semblable, on obtient par le *glucose* et le *pyro-gallol*, le *glucose-pyrogallol* amorphe $C^{12}H^{16}O^8$; l'*orcine* se combine de même avec le *glucose*.

Le *glucose-phloroglucine*



s'obtient, d'après Councler (168, a), lorsqu'on dirige l'acide chlorhydrique dans une solution de ses composants. Il se fait une gelée qu'on purifie par essorage sur des plaques poreuses ou par dissolution dans l'alcool. Amorphe, couleur allant du jaune au brun.

CHLORALOSES

Glucose-chloral anhydre $C^8H^{11}Cl^3O^6$. — Si l'on chauffe dans un tube à 100° du *glucose* avec du *chloral* anhydre, il y a, d'après Heffter (269), élimination d'eau et formation de deux produits de composition identique, mais de solubilité différente. Le premier, peu soluble, formé de petites lamelles fusibles à 230°; le second, de belles aiguilles, aisément soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool ou l'éther, soluble dans environ 150 parties d'eau froide, fondant à 186°. Le composé le plus soluble est vénéneux.

Tous deux réduisent la liqueur de Fehling et donnent, avec le permanganate, des *acides cristallisés*, qui fondent respectivement à 200° et 215° et forment, avec le baryum et les autres métaux, des sels peu solubles.

Hanriot et Richet (270) ont soigneusement étudié ces substances : ils nomment *chloralose* la combinaison plus soluble, fusible à 186°, et *parachloralose* la moins soluble. On chauffe au bain-marie du *glucose* et du *chloral anhydre* (1 kilogramme de chacun), on fait bouillir avec de l'eau la masse vitreuse; il se sépare de la solution le *parachloralose* cristallisé et les eaux-mères agitées avec de l'éther lui cèdent le *chloralose*.

D'après Meunier (271), il s'engendre du *chloralose* et du *parachloralose* si l'on part du *chloral* et du *glucose* en présence de l'*acide chlorhydrique concentré*.

Chloralose $C^8H^{11}Cl^3O^6$. — Grandes aiguilles fusibles à 170°. Assez soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la lessive de potasse; peu soluble dans le chloroforme, à peine dans le pétrole. *Dextrogyre*, $[\alpha]_D = +19^{\circ},4$, et, en solution alcaline $+15^{\circ}$ (Petit et Polonowski [272]). Ne réduit pas immédiatement la *liqueur de Fehling*, mais seulement après une longue ébullition, parce qu'il est décomposé par la potasse bouillante. Réduit l'azotate d'ar-

gent ammoniacal. Les acides étendus le décomposent plus ou moins vite, suivant leur concentration, en *chloral* et *glucose* (272). L'eau agit de même, mais lentement.

A l'ébullition, les alcalis ou le carbonate de sodium décomposent le *chloralose* en produisant de l'*acide formique* et les produits de décomposition du sucre.

La *phénylhydrazine*, l'*hydroxylamine*, l'*hydrogène naissant*, sont sans action.

Tétracétate $C^8H^7Cl^3O^2(C^2H^3O^2)^4$. — S'engendre lorsqu'on chauffe une heure le *chloralose* avec du *chlorure d'acétyle* et du *chlorure de zinc*. Cristaux fusibles à 143°; insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'éther et l'acétone.

Tétrabenzoate $C^8H^7Cl^3O^2(C^7H^5O^2)^4$. — Se prépare lorsqu'on chauffe une solution potassique de *chloralose* avec du *chlorure de benzoyle*. Prismes fondant à 138°; très soluble dans l'alcool ou l'éther, moins dans le chloroforme, à peine dans le pétrole, insoluble dans l'eau.

Acide disulfonique $C^8H^9Cl^3O^4(SO^4H^2)^2$. — On fait digérer avec de l'acide sulfurique fumant, on verse de l'eau au bout de vingt-quatre heures, et, par le carbonate de baryum, on obtient le *sel de baryum* $C^8H^9Cl^3O^4(SO^4)^2Ba$ (les nombres des auteurs ne s'accordent pas. — Tollens).

Le *sel de sodium* forme des aiguilles.

Le *chloralose* est un *hypnotique* puissant et accroit en même temps l'excitabilité de la moelle épinière (273).

Acide chloralique $C^7H^9Cl^3O^5$. — Cet acide renfermant CH^2 en moins s'engendre lorsqu'on chauffe du *chloralose* avec de l'*acide chlorhydrique* étendu et du *permanganate de potassium*. On évapore, on agite avec de l'éther, on transforme en sel de sodium, puis on met de nouveau l'acide en liberté. Fines aiguilles fondant à 212°, assez solubles dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool.

Les *sels de potassium* et de *sodium* sont solubles; les *sels métalliques* se précipitent.

Parachloralose $C^8H^{14}Cl^3O^6$. — Le produit brut (V. plus haut) est cristallisé dans l'alcool. Prismes fusibles à 227°, sublimables. Peu solubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, plus solubles dans l'alcool chaud et la potasse. Pas de pouvoir réducteur; pas

d'action hypnotique. La potasse alcoolique le décompose. Les autres décompositions sont analogues à celles du *chloralose*, mais plus lentes (272).

La *phénylhydrazine*, l'*hydroxylamine*, l'*amalgame de sodium*, sont sans action. L'*acide iodhydrique* engendre un peu d'iode volatil.

Tétracétate $C^8H^7Cl^3O^2(C^2H^3O^2)^4$. — S'obtient par le chlorure d'acétyle et le chlorure de zinc. Longues aiguilles fusibles à 106° , distillables dans le vide.

Benzoate. — Gélatineux, s'obtient par le chlorure de benzoyle et la potasse ou le chlorure de zinc.

Acide disulfonique. — Le sel de baryum $C^8H^9Cl^3O^4(SO^4)^2 Ba$ s'obtient comme la combinaison correspondante du *chloralose*. Aiguilles microscopiques.

Acide parachloralique $C^7H^9Cl^3O^6 + 2H^2O$. — Analogue à l'acide chloralique et obtenu de même. Tables fusibles à 202° , très solubles dans l'éther, l'eau chaude, etc.

Sel de sodium. — Lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

COMBINAISONS DU GLUCOSE AVEC LES ACIDES

Glucose pentacétique $C^6H^7O(C^2H^3O^2)^5$. — Il existe deux *pentacétates* isomères.

a. Erwig et Königs (274), en chauffant du *glucose* avec de l'*anhydride acétique* et du chlorure de zinc, ont obtenu des aiguilles de saveur amère, fondant à $111-112^\circ$, solubles dans 655,5 parties d'eau (275), dans 77,3 parties d'alcool absolu, et plus solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable. Les solutions chloroformiques ou benzéniques sont *dextrogyres*. L'*acide sulfurique étendu* bouillant et l'ammoniaque à froid dédoublent le composé; l'*acétate de phénylhydrazine* agit à peine.

b. Franchimont (275) a étudié à fond des cristaux fusibles à 134° , obtenus par le *glucose*, l'*anhydride acétique* et l'*acétate de sodium*, et décrits jusqu'alors comme *diglucose octacétique*; il a trouvé que ces cristaux sont un *pentacétate* du glucose, isomère avec les aiguilles fusibles à $111-112^\circ$ (V. plus haut). Ils se

dissolvent dans 1175 parties d'eau et 121,7 parties d'alcool absolu, ils sont optiquement *inactifs*.

D'après Tanret (275, a), on obtient, en partant du *dextrose* et de l'*anhydride acétique*, en présence d'*acétate de sodium* ou de *chlorure de zinc*, trois *pentacétates* différents qu'on peut séparer par cristallisation dans l'alcool ou le chloroforme.

Pentacétate	Point de fusion	$[\alpha]_D$
α	130°	+ 4°
β	82°	+ 59°
γ	111°	+ 101°,7

Glucose pentabenzoylique $C^6H^7O(C^7H^5O^2)^5$. — S'engendre suivant Skraup (276) et Kueny (277) lorsqu'on agite des *solutions de glucose* avec du *chlorure de benzoyle* (en présence de soude, d'après Baumann). Aiguilles fusibles à 179°. Dédoublé aisément par digestion avec de l'éthylate de sodium.

On peut, d'après Baisch (279), décomposer à *froid* le *glucose benzoïque* par l'*alcoolate de sodium* et montrer la présence du *glucose*: dans une solution refroidie à — 5°, de 7^{sr},5 de sodium dans 300 centimètres cubes d'alcool absolu, on ajoute 10 grammes de benzoate pulvérisé; au bout de vingt à quarante minutes, on sature par l'acide sulfurique étendu, on enlève l'acide benzoïque avec de l'éther, et après avoir évaporé, traité par l'alcool pour enlever le sulfate de sodium, etc., on caractérise le *dextrose* par fermentation, formation d'osazones, pouvoir rotatoire.

Le *glucose pentabenzoylique* en présence de *phénylhydrazine* ne forme, d'après Skraup, *ni hydrazone*, *ni osazone*, et, par oxydation, il ne donne pas d'*acide gluconique* ou autres semblables.

Avec l'*éther acétylacétique* et l'ammoniaque alcoolique, le glucose forme deux produits cristallisés (Biginelli [278]):

$C^{10}H^{16}AzO^5$, fusible à 130°-131°, et

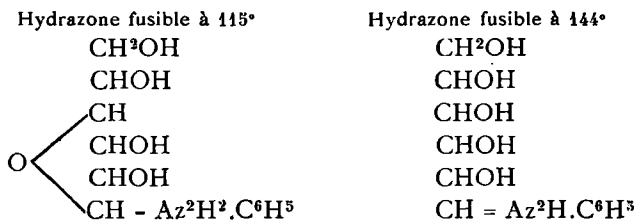
$C^{16}H^{20}AzO^8$, fusible à 189°-190°.

COMBINAISONS DU GLUCOSE AVEC LA PHÉNYLHYDRAZINE

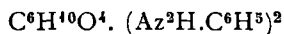
(Voir, première partie, p. 57)

Glucose-phénylhydrazone. — En même temps que le composé déjà décrit, fondant à 144-145°, formant des tables microscopiques, il s'engendre, suivant Skraup (280), une autre hydrazone isomère, plus soluble, particulièrement lorsque la solution de glucose n'a pas été préparée à chaud, mais à froid. Longues aiguilles flexibles, fondant à 115-116° (173). En solution aqueuse, l'hydrazone fusible à 115° est, d'après Jacobi (281), *lévogyre*. Au début, on a $[\alpha]_D = -13^{\circ},3$, au bout de quinze heures $[\alpha]_D = -46^{\circ},9$.

Il est possible que l'*acétate* du glucose fusible à 111-112° et son *hydrazone* fusible à 115-116° possèdent une configuration analogue à celle de l'oxyde d'éthylène, tandis que l'acétate fusible à 134° et l'hydrazone fusible à 144-145° posséderaient une configuration aldéhydique.



Glycosazone, phénylglycosazone, glycose-phénylosazone



S'obtient en partant soit du *d*-glucose, soit du *d*-fructose, soit du *d*-mannose. Aiguilles jaunes, fusibles à 205°, *lévogyre* en solution dans l'acide acétique cristallisable (282). Pavy (282, a) a donné des reproductions photographiques de la glycosazone et de la galactosazone.

Glycose-diphénylhydrazone C⁶H¹²O⁵.Az²(C⁶H⁵)². — Prend naissance, d'après Stahel (283), lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de glucose et de diphénylhydrazine. Prismes peu solubles, fusibles à 161-162°.

Glycosone $C^6H^{10}O^6$

Syn. : *Oxydextrose, oxyglucose, glucosone.*

Prend naissance, d'après E. Fischer (284), lorsqu'on traite la *glycosazone* par l'acide chlorhydrique concentré. On filtre la solution colorée pour séparer le *chlorhydrate de phénylhydrazine*, on débarrasse celle-ci de l'acide chlorhydrique, etc., et l'on obtient un sirop qui, additionné de *phénylhydrazine* régénère déjà à froid, mais lentement, et rapidement à 50-60°. de la *glycosazone*.

Il est encore avantageux de précipiter la *glycosone* sous forme de sel de plomb, par addition de baryte à une solution plombifère, puis de décomposer le sel plombique par l'acide sulfurique.

La *glycosone* est un sirop qui réduit la liqueur de Fehling et ne fermente pas ; elle est faiblement *lévogyre*. Les *alcalis* et les *terres alcalines* la décomposent en formant des sels solubles. Elle se combine à l'*acide cyanhydrique* pour former un composé cristallisé. *Elle s'unit très aisément avec les dérivés de l'hydrazine et avec les diamines.*

Glycosone-méthylphénylhydrazine $C^6H^{10}O^5.Az^2.CH^3.C^6H^5$. — Une partie de *glycosone*, 1 partie de méthylphénylhydrazine et 10 parties d'alcool absolu donnent, au bout d'une demi-heure, des cristaux qui, après recristallisation, forment des lamelles blanches (285). Soluble dans l'eau et dans l'alcool, fond à 174°.

Méthylphénylglucosazone $C^6H^{10}O^4(Az^2.CH^3.C^6H^5)^2$. — S'engendre en abandonnant longtemps à froid ou chauffant peu de temps, à 70°, 1 partie de *glycosone*, 10 parties d'eau et un excès de *méthylphénylhydrazine* avec de l'acide acétique. Il se précipite d'abord une huile, puis apparaissent des cristaux. Presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, plus soluble à chaud dans le benzène ; fusible à 152°. Ce corps n'a pu être obtenu en partant du *glucose* directement.

La *glycosone* engendre, d'après Fischer, du *furfurol*, si on la chauffe avec de l'eau en tube scellé, ou si on la fait bouillir avec des acides ; de plus, chauffée avec de l'*acide chlorhydrique*, elle donne de l'*acide lévulique*.

La *glycosone* est ramenée par la *poudre de zinc* et l'*acide acé-*

tique à l'état de *lévulose*, et celui-ci est transformé lui-même en *mannite* par l'amalgame de sodium. Il ne se régénère plus de glucose, en sorte que le *glucose* peut être transformé en *lévulose*, en passant par la *glycosone* (V. p. 357).

Anhydroglyco-mp-diamidotoluène $C^6H^{10}O^4.Az^2C^6H^3.CH^3$. — S'engendre (285) en chauffant au bain-marie, sans addition d'acide, des solutions aqueuses de *glycosone* et d'*orthotoluylène-diamine*. Fines aiguilles incolores, flexibles, fusibles un peu au-dessus de 180°.

Anhydrogluco-o-diamidobenzène $C^6H^{10}O^4.Az^2C^6H^4$. — Proviens du *glucose* ou de la *glycosone* avec l'*orthophénylène-diamine* (285).

Glucose-benzoylhydrazide $C^6H^{12}O^5.Az^2H.C^7H^5O$. — S'engendre, d'après Wolff (285, a), quand on fait bouillir cinq ou six heures, avec de l'alcool à 96° des quantités équivalentes de *glucose* et de *benzoylhydrazine*. On obtient la substance par refroidissement ou évaporation. Aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide, décomposées par l'eau à l'ébullition, avec régénération partielle des constituants. Ce dédoublement est intégral, si l'on ajoute de l'*aldéhyde benzyle*, qui précipite la *benzoylhydrazine*, en sorte que, de la liqueur filtrée, on peut retirer le *glucose*.

Cette précipitation par la *benzoylhydrazine* peut servir à séparer le *glucose* dans ses mélanges avec le *lévulose*, etc.

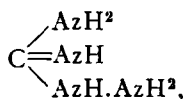
Glucose-nitrobenzoylhydrazide $C^6H^{12}O^5.Az^2H.C^7H^4(AzO^2)O$. — Se produit, d'après Herzfeld (285, b), en faisant bouillir ses éléments avec de l'alcool à 96° et se précipite en aiguilles.

Très peu soluble dans l'eau froide, ce corps est partiellement décomposé par ce liquide à l'ébullition; il est même décomposé lentement par l'eau froide, et le dédoublement est complet, si l'on ajoute de l'*aldéhyde benzyle*. Très peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'alcool méthylique; fortement *lévogyre*.

Glucose-benzène-sulfonylhydrazine $C^6H^{12}O^5.Az^2H.SO^2C^6H^3$. — S'engendre, d'après Wolff (285, a), en chauffant ses éléments avec de l'alcool. Petites aiguilles fusibles à 154-155°, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude. Décomposé par l'eau à 70°.

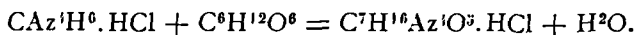
Glucose-amidoguanidine. — D'après Wolff (286) et aussi d'après Herzfeld et Wolff (287), le *dextrose* réagit de la même manière

qu'avec la phénylhydrazine, avec l'amidoguanidine qui, d'après Thiele (288), possède la constitution



c'est-à-dire elle aussi présente le *groupement de l'hydrazine* ; il y a alors élimination d'eau.

Si l'on emploie des sels d'*amidoguanidine*, il se fait des sels de la *combinaison glucosique* indiquée plus haut, ainsi :



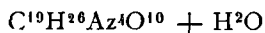
Chlorhydrate de dextrose-amidoguanidine $\text{C}^7\text{H}^{16}\text{Az}^4\text{O}^5 \cdot \text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$. — On chauffe doucement au bain-marie 18 grammes de dextrose, 100 centimètres cubes d'alcool, assez d'eau pour dissoudre à peu près la moitié du dextrose, et 11^{gr},05 de *chlorhydrate d'amidoguanidine* : après dissolution, on met le mélange de côté, le produit cristallise alors. Beaux cristaux rhombiques. La substance après déshydratation fond à 165°. Très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, presque pas dans l'éther. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -8^{\circ},94$. Décomposé par les acides et les alcalis.

Sulfate de dextrose-amidoguanidine. — Cristaux tabulaires ; lévogyre. Le sulfate acide est sirupeux.

Azotate de dextrose-amidoguanidine. — S'obtient en fondant ensemble du dextrose et du *nitrate d'amidoguanidine*. Aiguilles fusibles à 180°.

Acétate de dextrose-amidoguanidine. — Aiguilles.

Un *acétate de dextrose pentacétique-amidoguanidine anhydre*



s'engendre par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur le *nitrate de dextrose-amidoguanidine* ; il renferme *six groupes acétyles*. Aiguilles microscopiques, solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, le benzène bouillant, mais non dans la ligroïne. Il est plus *lévogyre* que l'*azotate de dextrose-amidoguanidine*. Par la baryte, on enlève cinq groupes acétyles,

et il se fait un *dérivé anhydro-monoacétylé* $C^9H^{16}Az'O^5 + 2H^2O$. Cristaux rhombiques, solubles dans l'eau et l'alcool; *dextrogyre*; ne réduit point la *liqueur de Fehling*, même après avoir été chauffé avec les acides.

D'après Lobry de Bruyn et Franchimont (289), le *glucose* se dissout assez aisément dans l'*ammoniaque* méthylalcoolique (200 et 250 grammes par litre), et peu à peu il se dépose des cristaux d'une base isomère avec la *glucosamine* tirée de la chitine. Par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, ils cèdent leur azote.

Stone (*Amer. Chem. Journ.*, t. XVII, n° 3. tir. à part; V. aussi *Ch. Z.*, 1895, rép., p. 111) a observé, en dirigeant du *gaz ammoniac* dans de l'alcool tenant en suspension du *glucose*, la dissolution de ce *glucose*. Au bout de quatorze jours, il se déposa des cristaux de *glucose-ammoniaque* $C^6H^{12}O^6.AzH^3$, fusibles à 122-123°. La solution aqueuse est *dextrogyre*: $[\alpha]_D = + 22^{\circ}-22^{\circ},9$; on n'a pas observé de birotation.

Le *glucose-ammoniaque* réduit moins de cuivre que le *glucose* de la *liqueur de Fehling* et réagit aussi plus difficilement avec la *phénylhydrazine*. L'*acide sulfhydrique* précipite un *dérivé sulfuré* de la solution du *glucose-ammoniaque*.

Glucose-oxime $C^6H^{12}O^5.AzOH$. — Se produit, d'après Jacobi (290), par évaporation d'une solution de *glucose* et d'*hydroxylamine*. Fins prismes, fusibles à 136-137°, très solubles, saveur faiblement sucrée, réduit à chaud la *liqueur de Fehling*. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = - 2,2^{\circ}$ après dix-huit heures; la rotation initiale est plus forte.

RÉACTIONS DU GLUCOSE

Le *sulfate* et l'*acétate de cuprammonium*, c'est-à-dire le *sulfate* et l'*acétate* de cuivre dissous dans le moins possible d'*ammoniaque*, précipitent au bout de quelque temps les solutions de *glucose* (Guignet [291]).

Le *thymol*, avec l'acide sulfurique fournit encore, d'après Lindo (292), des réactions colorées avec les glycoses.

Chauffées avec du *sulfate de cuivre*, les solutions concentrées de *glucose*, d'après Monnet (293), déposent lentement du *cuivre microcristallin*; avec des *solutions alcalines de cuivre*, l'*oxyde cui-*

vreux déposé tout d'abord se transforme par une longue ébullition en *cuivre amorphe*.

D'après Ihl (294) et Wohl (295), le *bleu de méthylène* se décolore lorsqu'on le chauffe avec de la *soude* et une *solution de dextrose* ou de *l'urine diabétique*. Comme l'urine normale renferme de faibles quantités de substances réductrices, il faut, avant l'essai, étendre avec 9 parties d'eau.

Suivant Crismer (296), la *safranine* est décolorée par une solution de *glucose*, additionnée de *carbonate de sodium*. L'acide urique, la créatine et autres substances qui décolorent la liqueur de Fehling ne donnent pas cette réaction; au contraire, la décoloration de la safranine se fait avec l'albumine des œufs.

Hoppe-Seyler (297) décèle le sucre dans le vin ou l'urine par la *coloration bleue* (formation d'indigo) avec l'*acide orthonitrophénylpropionique* et la *soude*. On dissout 5^{gr},76 de cet acide dans 100 centimètres cubes d'une lessive de soude à 10 0/0, puis on étend la liqueur à 1150 centimètres cubes. Si l'on chauffe pendant un quart d'heure 5 centimètres cubes de cette liqueur avec dix gouttes d'*urine*, on n'observe qu'une réaction à peine sensible, parce qu'il n'y a point de corps réducteur, mais l'addition de 0,5 0/0 d'une substance réductrice amène la *coloration bleue*. L'*urine* normale ne produit, après addition de 1 centimètre cube de celle-ci, qu'une coloration verte. L'albumine trouble peu la réaction; 2 0/0 d'albumine ou un excès de sucre produisent une coloration rouge.

D'après Rosenbach (298), la solution de *glucose* bouillie avec un peu de lessive de *soude* et de solution de *nitroprussiate de sodium* produit une coloration *brun rouge* ou *orangé rouge*. De même pour les urines *sucrées*, si l'on acidule les mélanges, ils donnent une coloration *bleuâtre* avec les urines *sucrées*, *verdâtre* avec les urines normales.

Comme *réaction des glucoses et des sucres* (et aussi de l'amidon, etc.), E. Fischer et Jennings (299) utilisent la formation de *dérivés de la résorcine* et leur action sur la liqueur de Fehling. On ajoute 2 grammes de *résorcine* à 2 centimètres cubes de *liqueur sucrée*, on refroidit, on sature de *gaz chlorhydrique* et on laisse reposer une à deux heures; on étend alors, on sature par la soude et l'on fait bouillir avec un peu de liqueur de Fehling; s'il y a du sucre, il se fait une belle *coloration rouge*.

Pour trouver le *sucre* dans l'*urine*, von Jaksch (300) a proposé l'essai par la *phénylhydrazine*. On chauffe dans un tube à essai au bain-marie bouillant, pendant vingt à trente minutes, 6 à 8 centimètres cubes d'*urine* avec deux pincées (pointe de canif) de *chlorhydrate de phénylhydrazine* et trois pincées d'*acétate de sodium* et, s'il est nécessaire, un peu d'eau. On plonge alors dans l'eau froide et, au bout de quelques heures, on examine au microscope (Hirschl) le précipité cristallin qui s'est bientôt formé, s'il y a des quantités sensibles de sucre. Si l'on peut distinguer au milieu du précipité des *aiguilles jaunes* isolées ou groupées en druses, c'est que du *sucre* est présent; des lamelles jaunes ou des globules bruns ne sont pas caractéristiques de la présence du sucre. Plusieurs auteurs recommandent chaleureusement cet essai; on peut ainsi reconnaître 0,1 0/0 et même 0,03 0/0 de sucre. Hirschl (300) attribue les écailles, ou les globules amorphes indiqués plus haut, à la présence d'*acide glucuronique* dans l'*urine* étudiée.

Par agitation de l'*urine* diabétique avec du *chlorure de benzoyle* et de la *soude* (et aussi, à un bien moindre degré, avec l'*urine normale*), suivant le procédé de Baumann, on obtient des *précipités de glucoses benzoïques* (V. ces mots).

Wedenski (301) ajoute à l'*urine* fraîche un peu de lessive de soude, filtre pour retenir les phosphates précipités et agite 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée avec 3-5 centimètres cubes de chlorure de benzoyle et 25-40 centimètres cubes de lessive de soude à 10-12 0/0, jusqu'à disparition de l'odeur de chlorure de benzoyle. De 100 centimètres cubes d'*urine*, il obtient 0^{gr},138-1^{gr},309 de benzoate; Baisch (302), de 1 litre d'*urine*, en obtint un peu plus de 2 grammes, et Salkowski (303), de 100 centimètres cubes d'*urine*, 0^{gr},01-0^{gr},36. Voir aussi Luther (304).

D'après von Udranski, von Fodor (305) et Baisch (279), pour 100 centimètres cubes d'*urine*, on prend 10 centimètres cubes de *chlorure de benzoyle* et 80-100 centimètres cubes de *lessive de soude* à 10 0/0, puis l'on agite jusqu'à disparition de l'odeur du chlorure de benzoyle. Le précipité est aussitôt recueilli sur un filtre, lavé, trituré avec de l'acide chlorhydrique étendu, lavé et séché. Le faible précipité extrait de l'*urine* normale renferme, d'après Baisch, en outre du glucose, un hydrate de carbone non

fermentescible qui fournit une osazone fusible à 175-180° (isomaltose) (220) et peut-être, en outre, de la *gomme animale* (Baisch).

La réaction avec les *phénols* et spécialement l' α -*naphтол* en présence d'acide sulfurique concentré, utilisée par Ihl et particulièrement par Molisch, pour la recherche des sucres, a été travaillée par von Udranski (306), de manière à ce qu'elle devint d'une application générale et présentée sous les noms d'« *essai au naphтол* » ou d'« *essai au furfurol* ». Ce nom rappelle que, suivant von Udranski, l'*eau de furfurol*, même très étendue, en présence d'*acide sulfurique concentré*, fournit une belle *coloration violet rouge*, et certains phénomènes d'absorption dans le spectre, non seulement avec l'acide cholique (Mylius), mais aussi avec de nombreuses autres substances, notamment l' α -*naphтол*. Comme cette même réaction se produit lorsqu'on mélange des *solutions* étendues de *sucre* avec l' α -*naphтол* et l'*acide sulfurique* et que, d'après H. Schiff, il s'engendre toujours du *furfurol* lorsqu'on chauffe des solutions sucrées avec de l'acide sulfurique concentré, la précédente *réaction sucre- α -naphтол* a été appelée, par Molisch et von Udranski, *réaction naphтол-furfurol*. Pour l'effectuer, on met une goutte de solution sucrée ou d'urine, etc., avec deux gouttes d'une solution alcoolique à 1 0/0 d' α -*naphтол*, dans un verre propre, et on fait couler, au fond du verre 1-2 centimètres cubes d'acide sulfurique tout à fait pur et concentré, de telle sorte que celui-ci se ramasse au-dessous du liquide trouble qui le surmonte (V. aussi, bien plus bas).

Sur le plan de contact des deux couches, se montre un *anneau vert* et au-dessous une *zone rouge* qui, si l'on refroidit et qu'on agite un peu, passe au *rouge cramoisi*, avec une pointe de *bleu*.

Ceci a lieu encore avec des *solutions sucrées* à 0,05 0/0 seulement, et toujours avec de l'urine diabétique, même lorsque celle-ci a été étendue de dix fois son volume d'eau, car l'urine à 0,5 0/0 de sucre, étendue de dix volumes d'eau, renferme 0,05 0/0 de sucre. Si, au contraire, l'urine étendue au décuple ne présente pas la réaction, c'est qu'elle renferme moins de 0,5 0/0 de sucre et ne doit pas être considérée comme diabétique.

Cette réaction a lieu avec tous les *hydrates de carbone* et aussi avec l'*acide glucuronique*.

Luther (307), Roos (308) et Treupel (309) ont essayé et confirmé cette réaction sous le nom de « *réaction du furfurol* ». Pour être sûr d'avoir de bons résultats, il est nécessaire d'employer : 1° de l'acide sulfurique parfaitement pur ; 2° de l' α -naphthol pur ; 3° pour faire les solutions de naphthol de l'alcool tout à fait pur ou encore du *chloroforme*, parce qu'autrement il peut se produire des colorations vertes perturbatrices. De plus, il est bon d'ajouter à la goutte de solution sucrée, 0,5 centimètres cubes d'eau, puis alors 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré, parce que, de cette façon, on a un plus fort échauffement et une meilleure réaction, de telle sorte que la limite inférieure de la quantité de sucre pour laquelle la réaction se produit encore, se trouve portée à 0,02 0/0 (V. aussi *Saccharose*.)

Une autre réaction, indiquée par von Udranski comme « *réaction du furfurol de Schiff* », est fondée sur ce que, suivant Schiff, tous les *hydrates de carbone* chauffés soit seuls, soit avec de l'*acide sulfurique concentré*, donnent un peu de *furfurol* qui colore en rouge un papier à l'*acétate de xylidine* ou d'*aniline*, tenu au-dessus de la liqueur.

On chauffe une goutte de *solution sucrée* ou d'*urine* étendue, dans un tube à essai avec 1 centimètre cube d'*acide sulfurique concentré* et l'on dispose à l'orifice une petite bande de papier à filtre, qui a été trempé au sein d'une solution de *xylidine* dans l'*acide acétique cristallisable* et un peu d'*alcool*, puis séchée.

La présence de 0,2 0/0 de sucre dans la goutte essayée suffit encore pour amener une coloration rouge ; si l'*urine*, après avoir été étendue de 4 volumes d'eau ne fournit point la réaction, c'est qu'elle n'est pas diabétique.

L'*albumine* fournit des réactions semblables à celles du sucre ; aussi l'urine albumineuse doit-elle, avant l'essai, être *débarrassée de son albumine*, et ceci ne doit pas se faire par l'*acide azotique*, ce dernier troublant la réaction du furfurol.

La *réaction du furfurol* de Schiff est, d'après von Udranski, fournie par *n'importe quelle urine*, et d'après cela on y trouve toujours quelque hydrate de carbone, *sucre*, gomme animale, ou dérivé de l'acide glucuronique (Tollens). Si l'on précipite par le *chlorure de benzoyle* et la soude, le précipité donne la réaction à un haut degré, mais on retrouve aussi celle-ci dans la liqueur filtrée, pourvu qu'on en prenne non plus seulement une goutte,

mais plusieurs centimètres cubes. (V. aux *pentoses* pour la formation du furfurol en partant des hydrates de carbone.) V. plus loin, sur la recherche du sucre dans l'urine (309, a).

DÉTERMINATION QUANTITATIVE DU GLUCOSE

(Première partie, p. 74.) La plus importante des méthodes chimiques de dosage du *dextrose* est, comme autrefois, celle qui emploie des *solutions alcalines de cuivre*, c'est-à-dire ce qu'on appelle la *liqueur de Fehling*.

Les travaux originaux de Soxhlet ont été faits avec une solution préparée de la manière indiquée (p. 70); mais divers travaux semblables, entre autres ceux de Preuss et Herzfeld (310) ont été effectués avec des solutions complétées à plus de 500 centimètres cubes. Aucune contradiction n'ayant été soulevée jusqu'à présent, il y a lieu de penser que les deux solutions donnent les mêmes résultats pour le dosage du *dextrose*. Toutefois, à ma connaissance, ceci n'a pas encore été spécialement prouvé.

Boroträger (311) conseille, pour le contrôle des *liqueurs de Fehling*, de préparer une *solution* de 0^{gr},5 de *sucre interverti* pour 100 centimètres cubes, en dissolvant dans l'eau 19 grammes de *saccharose* pur, et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de densité 1,188, de manière à faire 100 centimètres cubes, abandonnant le tout une nuit à la température ordinaire, puis neutralisant 25 centimètres cubes de ce liquide avec la soude au tournesol, et ajoutant de l'eau de façon à faire 1 litre.

Salkowski (326) recommande, pour le *dosage de sucre dans l'urine*, de faire bouillir 10 centimètres cubes d'*urine*, 20 centimètres cubes de *liqueur de Fehling* récente, et 80 centimètres cubes d'eau, puis d'aciduler faiblement avec de l'acide chlorhydrique, étendre légèrement avec de l'eau bouillie, et d'ajouter du *thiocyanate d'ammonium*. De cette façon, l'oxyde cuivreux dissous est précipité à l'état de *thiocyanate de cuivre*, recueilli sur un filtre au bout de vingt-quatre heures, séché et pesé.

Politis (312) chauffe la solution de *glucose* avec un excès d'une *liqueur de Fehling*, spéciale, 1/10 normale, filtre pour rete-

nir l'oxyde cuivreux et, après avoir acidulé, titre le cuivre qui est dissous, avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de sodium.

Causse (313) conseille d'ajouter, à 10 centimètres cubes de *liqueur de Fehling*, 20 centimètres cubes d'eau et 4 centimètres d'une solution à 5 0/0 de *ferrocyanure de potassium*, de faire bouillir et de verser lentement la *solution de sucre* ; la fin du titrage est alors indiquée par une *décoloration sans dépôt d'oxydure de cuivre*. On n'a pas encore d'essais de contrôle. D'après des recherches de Pott à Göttingen, la méthode ne paraît pas offrir d'avantages sur les anciens procédés (Tollens).

Wein (314) a rassemblé, de façon à les rendre d'un usage commode, diverses *tables* dont on a besoin pour les analyses de sucres.

On peut aussi, d'après Wein (315), au lieu de la solution d'Allihn, employer la solution (sodique) de Soxhlet : alors, il faut cependant employer d'*autres tables* de Wein pour réduire numériquement à l'état de dextrose le cuivre pesé. Pour tout le reste, on opère de la même façon.

Au lieu de petits tubes filtrants garnis d'amiante, beaucoup de chimistes font aussi usage des *filtres de papier*, et tout récemment, plusieurs recommandent de nouveau de peser l'*oxyde cuivrique* obtenu par grillage de l'oxyde cuivreux ; parmi eux, par exemple, Prager (316) qui élève des doutes sur l'inaltérabilité de l'amiante employée pour les filtres. D'autres méthodes sont encore recommandées notamment par Gaud (317).

En raison de quelques désavantages que possèdent les diverses « *liqueurs de Fehling* » et de la réaction mutuelle qui intervient par une ébullition prolongée entre le *saccharose* lui-même et la liqueur de Fehling, réaction qui peut troubler, par exemple, les *dosages de sucre interverti en présence de saccharose*, on a récemment fait beaucoup d'analyses avec les solutions de *carbonate de cuivre dans le carbonate de potasse*, indiquées pour la première fois par Soldaini (318), et qui sont maintenant présentées collectivement comme « *liqueurs de Soldaini* ».

A. Soldaini dissolvait primitivement 13 grammes de carbonate de cuivre dans 416 grammes de bicarbonate de potassium en dissolution dans l'eau, et étendait de manière à former 1 litre.

Plus tard, E. Soldaini a donné la recette suivante : on dissout

dans l'eau, pour faire 1 litre, 3^{gr},464 de sulfate de cuivre cristallisé, et 297 grammes de carbonate monopotassique, on fait bouillir longtemps et l'on complète le volume à 1 litre.

100 centimètres cubes de cette solution bleue sont portés à l'ébullition, puis additionnés peu à peu de solution sucrée jusqu'à décoloration et dépôt de l'oxyde cuivreux. Un second essai définitif fait avec la quantité de sucre donnée par le premier essai approximatif fournit le nombre exact de centimètres cubes de solution sucrée. L'ébullition doit durer un quart d'heure.

Degener et Schweizer (319), Bodenbender et Scheller (320), Striegler (321) employaient d'autres rapports, et Striegler a donné une table pour le *sucre interverti*.

Preuss (322) emploie 15^{gr},8 de sulfate de cuivre, et 594 grammes de bicarbonate de potassium pour faire 2 litres ; il fait bouillir dix minutes 150 centimètres cubes de cette solution avec celle du *sucre interverti*. Il a donné une table pour ces essais.

Herzfeld (323) fait une solution de 6^{gr},756 de sulfate de cuivre en 100 centimètres cubes, verse celle-ci dans une liqueur renfermant 297 grammes de bicarbonate de potassium dans 750 centimètres cubes d'eau, chauffe le mélange une heure au bain-marie, et ajoute de l'eau pour faire 1 litre. On fait bouillir rapidement 100 centimètres cubes de cette solution et 50 centimètres cubes de la solution sucrée (particulièrement, solution de saccharose où l'on veut doser le *sucre interverti*), et l'on maintient l'ébullition pendant cinq minutes. Alors, on ajoute 100 centimètres cubes d'eau froide, on filtre, on réduit à l'état de cuivre, etc. Des tables ont été données à ce sujet.

Ost (324) dissout, d'une part, 23^{gr},5 de sulfate de cuivre et, d'autre part, 250 grammes de carbonate dipotassique avec 100 grammes de carbonate monopotassique dans l'eau, verse la solution cuivrique dans celle des carbonates de potassium, mélange le tout et remplit pour faire 1 litre. On peut employer cette solution comme celle de Fehling pour les *dosages volumétriques*, mais elle convient surtout pour le *dosage pondéral des différents sucres*. On fait bouillir pas trop fort pendant dix minutes 50 centimètres cubes de la solution cuivrique précédente avec la solution sucrée, et assez d'eau pour que le volume total soit de 75 centimètres cubes, puis on refroidit. L'oxyde cuivreux est ras-

semblé sur un filtre d'amiante, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis réduit dans un courant d'hydrogène.

Ost donne des tables pour *glucose* (dextrose), *lévulose* (fructose), *sucre interverti*, *galactose*, *arabinose*, et l'on peut y voir que les proportions d'oxydule de cuivre sont notablement plus fortes (jusqu'au double), que celles qui se précipitent de la liqueur de Fehling. De plus, on constate que les diverses sortes de sucres se comportent aussi vis-à-vis de cette liqueur d'une manière un peu différente. Le *lactose* se laisse moins bien doser de cette manière.

Schmöger (325) a essayé à fond la *solution de carbonate cuivrique* d'Ost, et il s'est, en général, bien trouvé de son emploi. Il a remarqué cependant, que, si la liqueur à essayer renferme de la *chaux*, celle-ci se précipite partiellement avec l'oxyde cuivreux, et que, d'une solution trop riche en cuivre, il se dépose aisément à l'ébullition de l'*oxyde cuivrique*.

Souvent on a employé la *méthode de fermentation* pour le dosage du sucre dans l'urine, en prenant le poids spécifique de l'urine primitive, et celui de la même urine après addition de levure et fermentation. La différence est alors multipliée par un certain *facteur* (d'après Roberts 230, Manasséine 219, Antweiler et Breidenbend 218 à 263, Worm-Müller 218 à 274), et l'on obtient ainsi la *teneur pour cent de l'urine en sucre*. Abstraction faite de ce que, comme le montre Budde (327), les facteurs doivent varier avec la richesse saccharine de l'urine, la méthode ne me paraît pas plus profitable, en raison de la grande difficulté de conduire toujours régulièrement la fermentation, que la mesure directe de l'*anhydride carbonique* dans n'importe lequel de ces petits appareils à fermentation où l'on traite l'urine par la levure et où l'on évalue le volume du gaz carbonique.

Schütz (328) a construit un aréomètre pour prendre la densité de l'*urine* avant et après fermentation.

Roos (308) a appliqué aux urines des animaux les diverses méthodes de dosage du *sucre physiologique* dans l'urine normale et, pour l'*urine des chiens*, il a obtenu par l'« essai au furfurole » une coloration qui indique 0,32-1,46 0/0 de glucose, et par l'essai au benzoyle, 0,46-1,21 0/0 d'éther benzoïque; l'*urine des lapins* et des *chevaux* en a fourni moins; il est vrai qu'après addition préalable d'acétate de plomb et filtration l'*osazone* obtenue par

la phénylhydrazine se déposait seulement après refroidissement en longues aiguilles déliées, fusibles à 192-194° (peut-être *malto-sazone* [Tollens]).

Pour doser le *sucre* dans le *sang*, on chauffait le *sang* d'après Claude Bernard avec une *solution de sulfate de sodium* et de l'*acide acétique*, et l'on étudiait la liqueur filtrée, à l'aide de la liqueur de Fehling, etc.

D'après Schmidt-Mühlheim et Seegen, on ajoute au *sang du chlorure ferrique* et de l'*acétate de sodium*, on chauffe et l'on essaie la liqueur filtrée.

D'après Abeles (329), il est encore bien plus commode, pour avoir une bonne clarification, d'employer une *solution alcoolique d'acétate de zinc*, avec du *carbonate de sodium*. On mélange 50 centimètres cubes de sang avec 50 centimètres cubes d'alcool absolu, renfermant 2^{gr},5 d'*acétate de zinc*, on filtre et l'on exprime le caillot, on épuise ce dernier par l'alcool, puis les liqueurs filtrées réunies sont rendues alcalines par le *carbonate de sodium*. La liqueur filtrée parfaitement claire est concentrée à 20-30 centimètres cubes, étendue d'eau, additionnée encore d'un peu d'*acétate de zinc* et de *carbonate de sodium*, étendue à 300 centimètres cubes, filtrée et titrée à la façon habituelle.

Suivant cette méthode, Pickard (223) a obtenu de belles liqueurs claires, d'où l'on pouvait finalement précipiter une *gly-cosazone* fusible à 204-205°.

Pour doser le *sucre* dans le *vin*, il faut d'abord le *décolorer*; ce qui peut se faire, soit par le *sous-acétate de plomb* (d'après Borträger [330], après avoir neutralisé le vin par la soude, on évapore à sec, puis on reprend par l'eau), ou bien, d'après Vogel (331), d'une manière plus simple, par le *noir animal* (V. aussi König et Karsch, au *Fructose*).

On trouvera des généralités sur le *dosage des sucres, de l'amidon*, etc., à l'état pur ou dans les végétaux, dans le travail de E. Schulze (332).

APPENDICE AU *d*-GLUCOSE

a. *Anhydroglucose* ou *lévogluco-sane* C⁶H¹⁰O⁵. — Cette formule a été contrôlée par la méthode de Raoult (c'est celle de la saccharine).

Cette substance bien cristallisée, appelée par Tanret (333) *Lévoglucosane*, prend naissance lorsqu'on fait bouillir longtemps avec de la *baryte* en solution concentrée, les glycosides *picéine*, *salicine*, *coniférine*; il se fait, en outre, les autres produits de dédoublement des glycosides en question, et l'on s'en débarrasse par agitation avec de l'éther. On purifie par recristallisation. Grands cristaux rhombiques très solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 178°. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -66^{\circ},6$; pour une concentration plus forte : $-71^{\circ},3$; dans l'alcool : $-70^{\circ},3$; dans l'éther acétique : -77° .

Il ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne fermente pas. Par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, il s'hydrolyse en donnant du glucose. Les solutions dissolvent beaucoup de *baryte* et de *chaux*.

Lévoglucosane-tribenzoïque $C^6H^7O^2(C^3H^3O^2)^3$. — Obtenue par le chlorure de benzoyle et la soude; pulvérulent, fond à 194°.

Lévoglucosane-triacétique $C^6H^7O^2(C^2H^2O^2)^3$. — Obtenue par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc. Fines aiguilles, fusibles à 107-108°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -45^{\circ},5$.

b. Glycosamine $C^6H^{13}AzO^3$. — La *glycosamine* qui, comme on sait, se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur la *chitine*, a été obtenue par Winterstein (333, a), en traitant la cellulose des champignons par l'acide chlorhydrique concentré.

Suivant Hoppe-Seyler (333, c), la *chitine*, traitée par la potasse en fusion, fournit, en même temps que de l'acide acétique, une substance très soluble dans les acides acétique ou chlorhydrique étendus, la *chitosane*, dont le chlorhydrate forme des cristaux quadratiques. Avec l'anhydride acétique, la *chitosane* régénère la *chitine*; avec les anhydrides propionique ou benzoïque, elle engendre des *chitines* analogues.

Avec l'acide chlorhydrique concentré, la *chitosane* fournit de la *glycosamine*.

Pum (334) a tiré de la *glycosamine*, par le chlorure de benzoyle et la soude, une *glycosamine pentabenzoylé* $C^6H^8Az(C^7H^3O^2)^5$.

Aiguilles blanc de neige, fusibles à 203°. Kueny (335), au contraire, comme l'avait primitivement trouvé Baumann (336), a obtenu le *tétrabenzoylate* $C^6H^9AzO(C^7H^3O^2)^4$. Ce dernier est tout

à fait inerte, il ne réagit ni avec la phénylhydrazine, ni avec l'acide cyanhydrique. L'acide azotique fumant le transforme en dibenzoate. Il s'unit à l'iodure de méthyle (336).

c. *Mycosine* $C^{14}H^{28}Az^2O^{10}$. — Matière amorphe retirée par Gilson (333, b) des champignons, *Claviceps purpurea* et *Agaricus campestris*, suivant les méthodes d'isolement et de purification de la cellulose. Elle se rattache à la *glycosamine* et est peut-être très voisine de la *méthylglycosamine* $C^6H^{12}(CH^3)AzO^5$ (V., plus haut, Winterstein [333, a]).

On épuise les champignons par l'éther, par la lessive de soude étendue et aussi par l'ébullition avec l'acide sulfurique à 2,5 0/0, on fait digérer le résidu avec du chlorate de potassium et de l'acide azotique, puis on le fond avec de la potasse.

La *mycosine* est azotée, elle se colore en violet rose par l'iode et l'acide sulfurique et elle est insoluble dans l'oxyde cuivrique ammoniacal.

L'acide chlorhydrique très étendu et aussi l'acide acétique étendu la dissolvent, l'acide chlorhydrique plus concentré la précipite à l'état de chlorhydrate, de même la lessive de potasse.

Chlorhydrate de mycosine $C^{14}H^{28}Az^2O^{10}.2HCl$, poudre microcristalline.

Sulfate de mycosine, s'obtient en chauffant la base avec de l'acide sulfurique étendu.

b. — *l-Glucose* $C^6H^{12}O^6$

Cette substance, *symétrique du d-glucose* se produit, d'après E. Fischer (337), lorsqu'on traite en solution acide la *lactone l-gluconique* par l'*amalgame de sodium*. On se débarrasse par l'alcool de la soude à l'état de sulfate, et on laisse cristalliser le sirop qui a pris naissance. Petits cristaux durs, prismatiques, formant le plus souvent des mamelons, fusibles à 141-143°. Ressemble beaucoup au *d-glucose*, mais cependant cristallise plus facilement. Saveur sucrée. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -51^{\circ},4$.

Le *l-glucose* ne fermente pas au contact de la levure de bière.

l-Glycosazone $C^6H^{10}O^4(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Aiguilles jaunes fusibles à 205°. Identique avec l'*osazone* du *l-mannose* et du *l-fructose* ; *lévogyre* (0^{gr},1 d'osazone dissoute à chaud dans 12 grammes

d'acide acétique cristallisable donne, dans le tube de 10 centimètres, une rotation de $-0^{\circ},85$).

l-Glucose-diphénylhydrazone $C^6H^{12}O^3.Az^2 (C^6H^5)^2$. — On chauffe deux heures à 100° en tube scellé 1 partie de *l*-glucose en solution alcoolique avec 1,5 partie de diphénylhydrazine, on évapore, on lave à l'eau l'huile formée et on la laisse cristalliser. Aiguilles incolores, peu solubles ; semblable au dérivé droit, fusible à $163-164^{\circ}$.

D'après E. Fischer (338), le *l*-glucose forme avec l'alcool et l'acide chlorhydrique un *méthyl-l-glucoside*, amorphe jusqu'à présent et non dédoublable par l'invertine (1).

c. — *i-Glucose* $C^6H^{12}O^6$

S'engendre lorsqu'on mélange parties égales de *glucoses droit* et *gauche* (337). C'est un sirop (est-ce un simple mélange de *d*- et *l*-glucoses, ou bien une combinaison racémique ?). Inactif. Sous l'influence de la levure, le *d*-glucose fermente seul, il reste du *l*-glucose.

Avec la *phénylhydrazine*, il se fait à chaud une *phénylglycosazone*.

i-Glucose-diphénylhydrazone $C^6H^{12}O^3.Az^2 (C^6H^5)^2$. — Se prépare comme ses isomères. Fines lamelles incolores, fusibles à $132-133^{\circ}$ (30° plus bas que ses isomères).

B. — **Mannose** (2) $C^6H^{12}O^6$

Se présente comme *mannoses* droit, gauche et inactif (V. leur configuration, p. 340).

d-Mannose $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *Isomannitose*, *séminose* (V. première partie, p. 81, 221 et 267).

Cet *hexose* n'a été obtenu jusqu'à présent qu'amorphe. E. Fi-

(1) V. la note de la p. 407. (Trad.)

(2) Le *lévulose* ou *fructose* qui, en raison de sa formation habituelle aux dépens du saccharose et de sa présence très répandue dans le suc des plantes, est ordinairement étudié à la suite du *dextrose* ou *glucose*. se trouvera décrit plus loin, surtout en raison de ce que sa constitution s'éloigne du *glucose*, du *mannose*, etc.; c'est en effet un *cétose*.

scher (435) l'a retiré concurremment avec du *lévulose*, en oxydant la *mannite* par l'*acide azotique* (ce mélange avait été antérieurement décrit sous le nom de *mannitose*) et l'a soigneusement étudié et décrit, soit par lui-même, soit en collaboration avec Hirschberger (436).

Le *mannose* résulte toujours par hydrolyse d'un grand nombre de substances végétales et provient d'un principe qui s'y trouve contenu, la *mannane* ou *séminine*.

Reiss (437) l'a obtenu en partant d'une nombreuse série de matières végétales aux *parois cellulaires épaissies*, particulièrement de diverses graines ou fruits durs, comme les noix de corozzo, les noyaux de dattes, et l'a appelé *séminose*.

Déjà antérieurement, il avait été tiré de cette façon, par Gans et Tollens (438), des *tubercules de salep*. On le trouve encore dans le bois de sapin ou de pin (439). Des substances qui par hydrolyse fournissent du *mannose* (V. *Mannane*) ont été, en outre, retirées de végétaux du Japon, par Loew, Ischii et Tsuji (746, a, p. 435).

Kromer (440) a retiré par hydrolyse de la *scammonine* et peut-être de l'*ipoméine* un sucre très semblable au *mannose*. Amorphe, $[\alpha]_D = +17^{\circ},8$.

Il a été reproduit *synthétiquement* par E. Fischer (V. p. 361).

Le *mannose* possède une propriété caractéristique, très favorable à sa recherche et à sa séparation, c'est celle de fournir avec la *phénylhydrazine* une *hydrazone très peu soluble* dans l'eau : $C^6H^{12}O^5.Az^2H.C^6H^5$.

PRÉPARATION. — a. *Par la mannite*. — Fischer (441) chauffe pendant cinq à six heures, à 40-45°, 3 kilogrammes de *mannite* avec 20 litres d'eau et 10 litres d'*acide azotique* de densité 1,41, refroidit le tout, neutralise par le carbonate de sodium et, après avoir rendu légèrement acide par l'acide acétique, précipite par l'*acétate de phénylhydrazine*. (Pour les décompositions de l'hydrazone, V. plus bas.)

b. *Par les substances végétales*. — On chauffe quatre heures au bain-marie des *tubercules de salep* pulvérisés (441) avec 6 parties d'acide sulfurique à 5 0/0, et, après avoir laissé refroidir, neutralisé et filtré, on précipite par l'*acétate de phénylhydrazine*.

Il est plus avantageux de faire la préparation en partant des *noix de corozzo* ou *ivoire végétal*, fruits du *Phytelephas macro-*

carpa, très riches en *mannane* (séminine) et dont il est facile de se procurer la sciure ou tournure comme déchet de la fabrication des boutons de corozzo.

Reiss extrayait d'abord la *mannane* des sciures à l'aide de l'*acide sulfurique* à 70 0/0, puis procédait à l'hydrolyse; il est cependant plus avantageux d'hydrolyser directement les sciures elles-mêmes (442). On chauffe six heures au bain-marie, 1 partie de *sciure de noix de corozzo*, et 2 parties d'*acide chlorhydrique* à 6 0/0, on exprime et on lave le résidu. La solution est traitée par le noir animal, neutralisée et précipitée par l'*acétate de phénylhydrazine*. On obtient en hydrazone 37 0/0 de la sciure.

De l'*hydrazone* on retire le *mannose* par un procédé ennuyeux, il est vrai, mais encore bien praticable.

On dissout à la température ordinaire 100 grammes de *mannose-hydrazone* (441) dans 400 grammes d'*acide chlorhydrique*; au bout d'une demi-heure, on refroidit dans un mélange réfrigérant et l'on essore à la trompe le chlorhydrate de phénylhydrazine qui s'est déposé.

La liqueur filtrée, de couleur rouge foncé, est étendue de son propre volume d'eau, saturée par le carbonate de plomb, séparée du chlorure de plomb par filtration à la trompe, rendue alcaline par la baryte et débarrassée de *phénylhydrazine* et des impuretés par agitation avec de l'éther (V. aussi Herzfeld [441, a]).

La solution est décolorée par l'acide carbonique et le noir animal, concentrée dans le vide à 300 centimètres cubes, débarrassée d'un reste de chlorure de baryum par l'acide sulfurique et le carbonate de plomb. On évapore à consistance sirupeuse, on précipite un peu de plomb par l'acide sulfhydrique, puis le *mannose* par l'éther. On obtient 60 grammes de sirop qui renferme 90 0/0 de *mannose* pur.

Le *mannose* $C^6H^{12}O^6$ s'obtient sous forme de sirop ou, si on l'a, à plusieurs reprises, dissous dans l'alcool absolu chaud, précipité par l'éther et abandonné au sein de l'alcool absolu, sous forme de gomme dure, amorphe et déliquescente. Le *mannose* est peu soluble dans l'alcool absolu, et insoluble dans l'éther.

Le *mannose* est faiblement *dextrogyre* (442): $[\alpha]_D = +14^{\circ},36$. Le *mannose* *fermente aisément* par la levure de bière et aussi par le *Saccharomyces apiculatus* (443). Il *ne recolore pas la fuch-*

sine décolorée par l'acide sulfureux. Il réduit la liqueur de Fehling, 1 centimètre cube correspond à 4^{er},307 de mannose.

Pour reconnaître et aussi doser le mannose, on se sert de l'acétate de phénylhydrazine qui, au bout de peu de temps à froid, ou sous l'influence d'une très douce chaleur, précipite la mannose-hydrazone presque insoluble dans l'eau, tandis que les autres espèces de sucre ne donnent un précipité à froid qu'après un repos de quelques jours. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, le mannose donne de l'acide lévulique (441, 444), en se dédoublant à la façon du glucose et du galactose, mais, il est vrai, plus lentement que le lévulose.

Mise à digérer avec du mannose, la levure de bière, soumise à l'inanition, se remplit, d'après Cremer (445), de glycogène.

Chez des lapins soumis au jeûne, le mannose produit, d'après Cremer (445, p. 51), une augmentation du glycogène.

Avec le brome, le mannose donne de l'acide mannonique (442).

Traité par l'amalgame de sodium, le mannose se réduit à l'état de mannite, beaucoup plus facilement que le dextrose (436); au début, il ne se dégage presque pas d'hydrogène.

Le mannose se combine avec l'acide cyanhydrique, surtout en présence de quelques gouttes d'ammoniaque; il se dépose l'amide de l'acide mannose-carbonique (manno-heptonique) (441).

Chauffé avec de l'eau à 140°, le mannose fournit, en même temps que de l'humine, un peu de furfurol (441).

Le chlorure d'acétyle engendre un produit acétylé amorphe, ressemblant à l'acéto-chlorhydrose (442).

Le sous-acétate de plomb (446, 437) précipite immédiatement les solutions de mannose, si elles sont concentrées, et peu à peu si elles sont étendues. L'acétate de plomb ammoniacal précipite du :

Mannosate de plomb $C^6H^{12}O^6.PbO^3 + H^2O$ (Reiss [437]). — Blanc, gélatineux, soluble dans un excès d'acétate, et aussi dans l'eau chaude (446).

Mannose-hydrazone $C^6H^{12}O^5.Az^2H.C^6H^5$. — Le précipité brut obtenu, suivant Fischer, avec l'acétate de phénylhydrazine est le plus souvent jaune; par recristallisation au sein d'une grande quantité d'eau bouillante, il forme de fines lamelles brillantes, presque incolores ou orangées. Fusible à 188° avant la recristallisation (435), à 195-200°, après celle-ci (446). Très peu

soluble dans l'eau, l'alcool absolu ou l'acétone ; plus soluble dans l'alcool étendu. Dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré, puis dans l'eau, elle est passagèrement *lévogyre* (447).

Mannose-diphénylhydrazone, $C^6H^{12}O^5 \cdot Az^2(C^6H^5)^2$. — On chauffe deux heures au bain-marie, d'après Stahel, une solution concentrée de mannose avec une solution alcoolique de diphénylhydrazine ; l'addition d'éther précipite le produit sous forme cristalline. Prismes incolores, fusibles à 153°.

Osazone, d-glycosazone (441) $C^6H^{10}O^4 (Az^2H.C^6H^5)^2$. — S'engendre si l'on chauffe longtemps de la mannose-hydrazone avec de l'eau et de l'acétate de phénylhydrazine. Fines aiguilles jaunes, fusibles à 205-206° ; *lévogyre* en solution dans l'acide acétique cristallisable. Identique avec l'osazone du dextrose et du lévulose.

Mannose-oxime ou *isonitrosomannose* $C^6H^{12}O^5 AzOH$ (446, 437, 449). — S'engendre bientôt cristallisé par le mélange d'une solution concentrée de mannose avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de sodium. Beaux cristaux incolores, fusibles à 184° par échauffement brusque, à 176-180° par échauffement graduel. Très soluble dans l'eau chaude, presque pas soluble dans l'alcool absolu. Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 3^{\circ}, 2$.

Mannose-éthylmercaptopal (450). — Analogue au glucose-éthylmercaptopal. Aiguilles fondant à 132-134°.

***l*-Mannose** $C^6H^{12}O^6$

Ce composé, isomère stéréochimique symétrique du *d*-mannose, prend naissance par réduction de l'acide *l*-mannonique ou *arabinose-carbonique* (Fischer [451]). On dissout 1 partie de la lactone de cet acide dans 10 parties d'eau, on acidule par un peu d'acide acétique, et l'on agite au sein d'un mélange réfrigérant, avec de l'amalgame de sodium en solution acide. La liqueur fortement réductrice est alors décolorée par le noir, ensuite neutralisée, évaporée, débarrassée par cristallisation, puis par l'alcool, du sulfate et du *l*-mannonate de sodium, et concentrée de nouveau. On peut encore l'obtenir comme résidu de la fermentation du mannose inactif par la levure, le *d*-mannose étant alors détruit.

Le *l*-mannose ressemble extrêmement par ses propriétés au *d*-mannose, sauf qu'il est *lévogyre* au lieu de dextrogyre.

Vis-à-vis de la *phénylhydrazine*, il se comporte comme le *d-mannose*, avec cette différence que l'*hydrazone* dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré, puis dans l'eau, offre une rotation transitoire non pas gauche, mais *droite* (Fischer [447]).

Avec la *levure*, le *l-mannose* fermente *très difficilement*, si toutefois il fermente.

L'*amalgame de sodium* en solution faiblement alcaline produit de la *l-mannite*. cependant la transformation est plus lente que celle du *d-mannose* en *d-mannite*.

Osazone, l-glycosazone $C^6H^{10}O^4(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Aiguilles jaunes fusibles à 205°, *identiques avec l'osazone du l-glucose et du l-fructose, dextrogyre* en solution dans l'acide acétique cristallisable, tandis que l'*osazone* du *d-glucose*, du *d-mannose* et du *d-fructose* est *lévogyre*.

Avec l'*acide cyanhydrique*, le *l-mannose* donne le nitrile de l'*acide l-mannoheptonique* (452).

***i-Mannose* $C^6H^{12}O^6$**

Cette modification *inactive par compensation* résulte du mélange des mannoses droit et gauche. Elle a été encore obtenue par Fischer (447) dans la réduction par l'*amalgame de sodium* en liqueur acide, de la *lactone i-mannonique* (provenant d'un mélange des *lactones d- et l-mannoniques* [la seconde est la *lactone arabinose-carbonique*]).

Sirop incolore, très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool méthylique et très peu soluble dans l'alcool absolu. Optiquement inactif.

La *levure* dédouble très rapidement le *d-mannose* contenu dans le *mannose inactif*, mais au contraire très peu ou pas du tout le *l-mannose*, en sorte que ce dernier se retrouve inaltéré.

L'*i-mannose* traité par l'*amalgame de sodium* en solution alcaline fournit l'*i-mannite*, qui est identique avec l'*α-acrite*.

i-Mannose-hydrazone $C^6H^{12}O^5.Az^2H.C^6H^5$. — Ressemble beaucoup aux autres mannoses-hydrzones; fond à 195°. La solution dans l'acide chlorhydrique étendu est optiquement inactive.

Osazone, i-glycosazone $C^6H^{10}O^4(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Après une demi-heure de chauffe, 1 partie d'*i-mannose*, 2 parties d'acétate de phénylhydrazine et 40 parties d'eau fournissent de la *glyco-*

sazone inactive qui, après recristallisation dans l'alcool absolu, fond à 217° et recristallise en aiguilles au sein de 250 parties d'alcool bouillant. La solution faite dans 60 parties d'acide acétique cristallisable n'agit pas sur la lumière polarisée. Fischer regarde comme identique l'*i-glycosazone* et l'*α-acrosazone* (de l'*acrose*, obtenue par l'acroléine et la baryte).

C. — Gulose $C^6H^{12}O^6$

Hexose très voisin du *glucose*, existe à l'état de *d*-, *l*- et *i*-guloses. (V. sa constitution, p. 340).

d-Gulose $C^6H^{12}O^6$

Préparé par E. Fischer et Piloty (453) en partant de l'*acide saccharique* et de l'*acide gulonique*. On réduit par l'*amalgame de sodium* en solution acide la *lactone gulonique*, on neutralise par l'acide sulfurique, on traite par l'alcool, etc. Sirop incolore. Le *d-gulose* ne fermente pas avec la levure.

Avec la *phénylhydrazine*, il s'engendre une *hydrazone* et une *osazone* (V. *l-gulose*).

Par l'*acide azotique*, le *gulose* est transformé en *acide d-saccharique*.

l-Gulose $C^6H^{12}O^6$

S'engendre, d'après E. Fischer et Stahel (454), par réduction en liqueur acide, au moyen de l'*amalgame de sodium*, de la *lactone l-gulonique* (*xylose-carbonique*).

Sirop sucré, faiblement *dextrogyre*, non fermentescible; fournit avec l'*amalgame de sodium* de la *l-sorbite*.

Phénylhydrazone $C^6H^{12}O^5.Az^2H.C^6H^5$. — S'engendre au moyen de 1 partie de sirop, de phénylhydrazine, d'acide acétique à 50 0/0 et de 2,5 parties d'eau. Après recristallisation, il forme de fines aiguilles blanches, très solubles dans l'eau chaude, un peu moins solubles dans l'eau froide et l'alcool, fusibles à 143°.

Phénylosazone $C^6H^{10}O^4 (Az^2H.C^6H^5)^2$. — Se produit lorsqu'on chauffe avec un excès de *phénylhydrazine*. Flocons jaunes, très ténus, qu'on purifie par recristallisation dans l'eau chaude ou dans l'alcool étendu. Fond à 156°.

i-Gulose C⁶H¹²O⁶

Se produit d'après Fischer (454, a) dans la réduction par l'amalgame de sodium de la solution à 10 0/0 des lactones *d*- et *l*-guloniques. Sirop incolore, incristallisable.

Phénylhydrazone C⁶H¹²O⁵.Az²H.C⁶H⁵. — Se produit à l'aide de 3 grammes de sirop, 2 grammes d'eau, 2 grammes de phénylhydrazine et quelques gouttes d'acide acétique. Fines aiguilles incolores, fusibles à 143°, très peu solubles dans l'eau froide. Si l'on fait abstraction des propriétés optiques, ce corps ressemble tellement à la *l*-gulose-hydrazone que l'on ne peut dire avec certitude si l'on doit le considérer comme une combinaison racémique ou seulement comme un mélange mécanique des deux hydrazones actives.

Phénylosazone C⁶H¹⁰O⁴ (Az²H. C⁶H⁵)². — Se produit lorsqu'on chauffe une solution aqueuse du sucre avec de l'acétate de phénylhydrazine. Purifié par des cristallisations répétées dans l'éther acétique, il forme des aiguilles jaunes fusibles à 157-159° (non corrigé). Il se distingue de la *l*-gulosazone par une bien moindre solubilité dans l'eau chaude et par la nature de la cristallisation. En solution alcoolique à 2,5 0/0 dans un tube de 10 centimètres, il ne produit pas de rotation sensible. Il montre une grande ressemblance avec son isomère, la *β*-acrosazone du bromure d'acroléine ou de la glycérine), mais s'en distingue par sa moindre solubilité dans l'éther acétique.

Parabromophénylosazone. — Fines aiguilles jaunes, fusibles à 180-183°. Moins solubles dans l'éther acétique que son isomère, la *parabromo-β*-acrosazone, très semblable, du reste, à cette dernière, à tous les autres points de vue.

D. — Idose C⁶H¹²O⁶

Existe à l'état de *d*-, *l*- et *i*-idoses (V. leur configuration, p. 340, 341). Ceux-ci proviennent de la réduction des acides idoniques correspondants; un d'entre eux, l'acide *l*-idonique, se produit en même temps que l'acide *l*-gulonique en partant du xylose. Chauffés avec de la pyridine, ces deux acides se trans-

forment l'un dans l'autre. On obtient de même l'acide *d*-idonique par l'acide *d*-gulonique. C'est tout ce qu'on sait de ces corps (E. Fischer [3, a, p. 3203]).

E. — Galactose $C^6H^{12}O^6$

C'est avec raison qu'on attribue de moins en moins le nom de *lactose* au galactose ; ce nom doit être réservé pour le *sucré de lait*.

Voir, pour sa formule de constitution, p. 340.

Il existe trois *galactoses* :

d-Galactose, l'hexose connu depuis longtemps ;

l-Galactose, isomère optiquement symétrique du précédent ;

i-Galactose, substance inactive.

d-Galactose $C^6H^{12}O^6$

(Voir, première partie, p. 94.)

Le *d*-galactose s'extrait non seulement des matières premières indiquées antérieurement, mais encore d'un grand nombre d'autres substances renfermant des hydrates de carbone amorphes ou difficilement cristallisables, lesquels se dédoublent par hydrolyse lorsqu'on les chauffe avec des acides étendus.

Nous citerons parmi celles-ci la mousse d'Islande (396) et autres lichens (397), le gui (396), la glu des oiseaux (396), la gomme de myrrhe (398) ; avec les gommés de pêcher (390) et de prunier (399), on obtient, de plus, du dextrose et des pentoses. En outre, tous les végétaux contenant du *galactane* ou du *paragalactane*, étudiés par E. Schulze (400) avec Steiger et Maxwell (401), ainsi que les *substances pectiques* des *carottes* et des *poires* (396), les *exsudats* des *betteraves à sucre* (von Lippmann [402]).

Le *galactose* s'engendre, en outre, avec du *dextrose* et du *lévulose* (comme cela a lieu pour le raffinose) en partant du *stachyose* qui, par hydrolyse, se transforme par moitié en *galactose* (E. Schulze et von Planta [403]). Il résulte encore avec *dextrose*, de l'hydrolyse de la *digitaline* amorphe (*digitonine*, Kiliani [404]).

D'après E. Fischer (403), on revient au galactose lorsqu'on traite, par l'amalgame de sodium, la *lactone galactonique*.

Le sucre extrait de la substance cérébrale, et décrit antérieurement comme *cérébrose*, a été reconnu identique avec le *galactose* (Thierfelder [406], Brown et Morris [407]).

Ost (408) prépare le *galactose* par le *sucre de lait* en le faisant bouillir six heures avec quatre fois son poids d'acide sulfurique à 20/0 ou quatre heures avec dix fois son poids du même acide. La liqueur est débarrassée d'acide et évaporée ; le *galactose* brut qui se dépose peu à peu si l'on a eu soin d'amorcer avec un peu de galactose, est purifié par recristallisation.

On réussit le mieux cette recristallisation en chauffant doucement le *galactose* brut avec les $\frac{4}{5}$ de son poids en eau ; après dissolution, on ajoute le double du poids de l'eau en alcool à 93° (Tollens [409]). Fond, d'après Muntz (410), E. Fischer (411), E. Schulze (412), à 162°.

Parcus et Tollens (413) ont trouvé, pour rotation initiale du galactose, $[\alpha]_D = +117^{\circ},2$.

Ainsi qu'on l'a indiqué antérieurement, le *galactose* a montré à certains auteurs (Pasteur, Fudakowski, von Lippmann, Stone et Tollens) une bonne *fermentation* au contact de la *levure de bière*, tandis que, d'après d'autres, ceci n'a pas lieu, au contraire (Kiliani, Koch, Herzfeld, Hayduck). Bourquelot (414) a essayé d'expliquer ce désaccord en disant que le *galactose pur* ne fermente pas avec la levure, tandis que le galactose mélangé avec du *dextrose*, du *lévulose* ou du *maltose*, est entraîné à fermenter lui-même par la fermentation de ces derniers. Tollens et Stone (415) ont alors fait voir que le *galactose pur*, dans des conditions favorables, c'est-à-dire avec une levure de bière vigoureuse et en présence de décoction de levure, comme liquide nutritif, fermente plus lentement, il est vrai, que le dextrose, mais presque aussi complètement que lui. En l'absence d'un bon liquide nutritif, la fermentation reste incomplète.

D'après F. Voit (416) et Cremer (417), le galactose ne fermente pas avec le *Saccharomyces apiculatus*.

Avec l'*acide cyanhydrique* et quelques gouttes d'*ammoniaque*, le *galactose* fournit, d'après Kiliani (418) et aussi Maquenne (419), l'amide de l'*acide galactose-carbonique* (*galacto-heptonique*). Suivant E. Fischer (419, a), il s'engendre ici deux acides isomères.

Le *sulfate de cuivre ammoniacal* précipite le *galactose* de ses solutions (Girard [420]).

COMBINAISONS DU GALACTOSE

Galactose pentacétique $C^6H^7O(C^2H^3O^2)^5$. — S'engendre, d'après Erwig et Königs, en chauffant du *galactose* avec de l'*anhydride acétique* et de l'*acétate de sodium* (Liebermann). Cristaux mesurables, brillants, fusibles à 142° , peu solubles dans l'eau ou dans l'alcool froid ; très solubles dans l'eau chaude, l'alcool chaud, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'acide acétique cristallisable, l'éther acétique. Dextrogyre. Ne réagit ni avec la phénylhydrazine, ni avec l'hydroxylamine, ni avec le brome. Se dédouble par ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

Galactose pentabenzoylique $C^6H^7O(C^7H^5O^2)^5$. — S'engendre, d'après Skraup (424), en traitant une solution de *galactose* par du *chlorure de benzoyle* et la *soude* (Baumann-Schotten). Mamelons cristallins ou fines aiguilles, fusibles à 165° . (Panormoff [425] a trouvé $78-82^\circ$).

La *galactose-hydrosazone* est *lévogyre* en solution aqueuse (426) : $[\alpha]_D = -21^\circ,6$ (427).

Galactose-diphénylhydrazone $C^6H^{12}O^5.Az^2(C^6H^5)^2$ (Stahel [428]). — Prismes fondant à 157° .

La *galactosazone* $C^6H^{10}O^4(Az^2H.C^6H^5)^2$ est en solution acétique, *optiquement inactive* (429).

Le *galactose-oxime* ou *isonitrosogalactose* $C^6H^{12}O^5AzOH$ a été préparé par Jacobi (430) au moyen de l'*hydroxylamine*. *Dextrogyre* : $[\alpha]_D = +14^\circ,5-15^\circ$.

Galactose-anilide $C^6H^{12}O^5.AzC^6H^5$. — Se produit d'après Sorokin (431), lorsqu'on chauffe jusqu'à dissolution de l'*aniline*, du *galactose* et de l'alcool, qu'on évapore à moitié, qu'on précipite par l'éther et qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Petites aiguilles solubles dans l'alcool et dans l'eau, fusibles vers 147° . *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -31-33^\circ$. Décomposé par les alcalis et les acides.

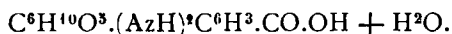
Galactose-paratoluide $C^6H^{12}O^5.AzC^7H^7$. — Se prépare de même. Petites aiguilles fusibles à 139° ; $[\alpha]_D = -34^\circ$ dans l'alcool méthylique, et $-10^\circ,9$ dans l'alcool éthylique.

Galactose-o-diamidobenzène $C^6H^{10}O^5.(AzH)^2C^6H^4$. — Obtenu par Griess et Harrow (432) en partant des parties constituantes. Petites aiguilles peu solubles, fusibles à 246° .

Chlorhydrate $C^6H^{10}O^5.(AzH)^2C^6H^1.HCl + 1,5H^2O$.

Bromhydrate $C^6H^{10}O^5.(AzH)^2C^6H^1.HBr$. — Ces deux sels forment des aiguilles ou des lamelles solubles dans l'eau.

Acide galactose-o-diamidobenzoïque



Petits mamelons ou aiguilles microscopiques, obtenues par le galactose et l'acide γ -diamidobenzoïque (432):

Galactose-éthylmercaptal $C^6H^{12}O^5(SC^2H^5)^2$, se produit, d'après E. Fischer (422), en chauffant à 50-60° le galactose, le mercaptan et l'acide chlorhydrique. Très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool chaud. Aiguilles fusibles à 140-142°; lévogyre.

Le galactose-amylmercaptal forme des cristaux.

Méthylgalactoside $C^6H^{11}O^6.CH^3 + H^2O$. — Obtenu par E. Fischer et Beensch (423), par le galactose, l'alcool méthylique et le gaz acide chlorhydrique (V. Méthylglucoside).

Suivant Fischer (166, a), il se forme, si l'on chauffe à l'ébullition, du galactose et de l'alcool méthylique renfermant 0,25 0/0 d'acide chlorhydrique, puis, qu'on maintienne ensuite pendant longtemps la température à 100°, un α - et un β -méthylgalactosides. On enlève l'acide chlorhydrique par le carbonate d'argent, on évapore à sirop, et l'on précipite par l'acétone le méthylgalactoside.

L'éther acétique dissout à l'ébullition la combinaison α , qui cristallise par refroidissement, tandis que la combinaison β reste indissoute.

α -Méthylgalactoside $C^6H^{11}O^6.CH^3 + H^2O$. — Aiguilles ou prismes, très soluble. Se déshydrate par dessiccation à 85-90°. Fusible (anhydre), à 111-112°. *Dextrogyre*: $[\alpha]_D = +179^\circ$. Hydrolysé par les acides, mais non par la levure, ni l'émulsine.

β -Méthylgalactoside $C^6H^{11}O^6.CH^3$. — Cristaux très solubles dans l'eau, solubles dans 25 parties d'alcool absolu chaud. Optiquement inactif en solution aqueuse; *dextrogyre* dans une solution renfermant du borax; $[\alpha]_D = +2^\circ,6$. Dédoublé par l'émulsine.

En outre de ces deux composés, il en existe encore un troisième.

Ethylgalactoside $C^6H^{11}O^6.C^2H^5$ (423). — Analogue au méthyl-

glycoside. Aiguilles fusibles à 136°; *dextrogyre*: $[\alpha]_D = 178,7$.

Acide galactosido-gluconique $C^6H^{11}O^6.C^6H^{11}O^6$ (423). — Se prépare en partant du *galactose*, de l'*acide gluconique* et de l'*acide chlorhydrique*. Pour l'isoler, on utilise sa faible solubilité dans l'*acide acétique cristallisable*. Les acides étendus le doublent en ses deux constituants.

Sel de calcium $(C^{12}H^{21}O^{12})^2Ca$, amorphe.

Suivant Lobry de Bruyn et Franchimont (423), le *galactose* se dissout dans l'*alcool méthylique ammoniacal* en formant des cristaux azotés.

Sur la *recherche du galactose dans les végétaux* (V., plus haut, p. 375).

DOSAGE DU GALACTOSE

D'après Ost, d'une solution de *carbonate cupro-potassique*, 50 milligrammes de galactose réduisent 143-145 milligrammes de cuivre.

Steiger (434) emploie une liqueur de Fehling modifiée comme il suit :

a. 34^{gr},64 sulfate de cuivre cristallisé dans 500 centimètres cubes de solution ;

b. 173 grammes sel de Seignette dans 400 centimètres cubes d'eau ;

c. 500 grammes soude caustique dans 1 litre de solution.

On mélange 80 centimètres cubes de solution *b*, 20 centimètres cubes de solution *c*, et 100 centimètres cubes de solution *a*, on fait bouillir trois ou quatre minutes 60 centimètres cubes de la liqueur résultante avec 60 centimètres cubes d'eau et 25 centimètres cubes de liqueur sucrée ; puis, on recueille sur un filtre l'*oxyde cuivreux*, on le lave et on le sèche ; voici un extrait de la table (milligrammes) :

Galactose.	Cuivre.	Galactose.	Cuivre.
250	434,5	100	188,7
225	393,6	50	94,8
150	277,5	25	49,9

l-Galactose C⁶H¹²O⁶

Se produit, d'après Fischer et Hertz (426), lorsqu'on traite le *galactose inactif* par la *levure*, le *d-galactose fermentant seul*. Symétrique parfait du *d-galactose* ; fusible à 162-163°. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -74^{\circ},7$.

Hydrazone, fusible à 158-160°, *dextrogyre* en solution aqueuse.

Osazone, fusible à 192-195°.

Traité par l'*acide azotique*, le *l-galactose* fournit de l'*acide mucique* ordinaire, et, traité par l'amalgame de sodium, il donne de même de la *dulcite* ordinaire.

i-Galactose C⁶H¹²O⁶

S'obtient, d'après Fischer et Hertz (426), en réduisant par l'amalgame de sodium en solution acide, la *lactone galactonique inactive* qui résulte elle-même de la réduction de l'*acide mucique* (*lactone mucique* ou *mucate diéthylique*). Résulte vraisemblablement aussi de l'oxydation de la *dulcite* (426). Cristaux durs, incolores, fusibles à 140-142°. Traité par la *levure*, le *i-galactose* engendre du *l-galactose*.

Phénylhydrazone, fusible à 158-160°. *Osazone* fusible à 206°.

F. — Talose C⁶H¹²O⁶

V. la configuration, p. 340.

d-Talose C⁶H¹²O⁶

Hexose de l'acide talonique.

Le *sirop d'acide d-talonique* est, suivant E. Fischer (455), réduit par l'amalgame de sodium en solution acide. Sirop.

La *phénylhydrazone* est très soluble ; la *phénylosazone* est peu soluble et ne peut se distinguer de la *galactosazone*.

Traité par l'amalgame de sodium en solution faiblement alcaline, le *talose* se convertit en *talite*.

i-Talose C⁶H¹²O⁶

Ce sucre paraît se former lorsqu'on oxyde de la *dulcite* par le *peroxyde de plomb* et l'*acide chlorhydrique*; toujours est-il que le mélange des sucres réducteurs ainsi engendrés donne naissance, en présence de l'amalgame de sodium, non seulement à de la *dulcite*, mais encore à de l'*i-talite* (453).

G. — Fructose C⁶H¹²O⁶

Syn. : *Léulose*, *sucre de fruits* (V., première partie, p. 80).

D'après E. Fischer, c'est un *cétose*. (V. sa configuration p. 345.) Se présente comme *d*-, *l*- et *i*-fructose ou *d*-, *l*- et *i*-léulose. Le *d*-fructose est le sucre *lévogyre* appelé jusqu'ici *léulose*. Ces deux noms sont employés concurremment.

d-Fructose (ou *d*-léulose) C⁶H¹²O⁶

En outre des provenances indiquées antérieurement, il se rencontre entre autres dans les tomates (*Lycopersicum esculentum*), suivant Briosi et Gigli (339) et suivant Passerini (340) en même temps que du *dextrose*, mais en quantité prédominante. Il résulte, comme on sait, de l'hydrolyse de l'*inuline*, de l'*irisine*, de la *sinistrine*, etc. Cette hydrolyse est produite aussi d'après Bourquelot (341) par un ferment provenant de l'*Aspergillus niger*, (peut-être l'inulase). Il est possible que le léulose résulte en quantité notable de l'oxydation de la *sorbite* par le *brome*; du moins, le mélange provenant de cette oxydation donne de la *glucosazone* ordinaire (342) qui peut provenir du *léulose*.

Külz (342) a retiré de l'*urine* un *sucre lévogyre*, ressemblant beaucoup au *léulose*, en ce sens que sa rotation diminue lorsque la température augmente, qu'il fournit la réaction avec la *résorcine* et qu'il donne une *osazone* fondant à 203°, mais se distingue cependant du *léulose* par quelques caractères, notamment en ce qu'il précipite par le sous-acétate de plomb (V. aussi Zimmer, Röhmann, et autres [343]).

D'après Salkowski (344), il s'engendre un *sucre lévogyre*, très

vraisemblablement du *fructose*, lorsqu'on fait macérer de la *levure* avec de l'eau chargée de *chloroforme*; si la levure a été préalablement stérilisée, rien de pareil ne se produit.

Le sucre doux des fruits renferme, en même temps que du saccharose (Kulisch [343], Behrend [346]), en outre du *dextrose*, (*glucose*), un excès de *lévulose*. Ceci résulte particulièrement des recherches sur le jus des pommes et des poires à cidre. Ainsi Behrend trouve de fortes rotations spécifiques à *gauche*, pour l'ensemble du sucre: $[\alpha]_D \doteq -70-80^\circ$ et même plus, de telle sorte qu'il doit y avoir 3 ou 4 parties de *fructose* pour 1 de glucose.

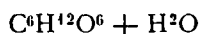
La préparation du *lévulose* se fait suivant les indications de Hönig, Schubert et Jesser (348), qui ont été maintes fois éprouvées par d'autres et par moi-même. On chauffe une heure au plus au bain-marie 1 partie d'*inuline*, avec 5 parties d'acide sulfurique à 1/2 0/0; on chauffe alors avec du carbonate de baryum et l'on évapore la liqueur filtrée jusqu'à sirop clair, lequel cristallise relativement vite, lorsqu'on l'amorce avec un peu de *lévulose*. On peut aussi dissoudre le sirop dans l'alcool absolu chaud, décanter la liqueur après refroidissement pour la séparer du dépôt et amorcer. Il se dépose alors lentement des cristaux durs de *lévulose anhydre*.

Wohl (349) emploie *très peu d'acide chlorhydrique* et peu d'eau. Dans une fiole d'Erlenmeyer, on met 50 centimètres cubes d'eau et une quantité d'acide chlorhydrique représentant 0,01 0/0 du poids de l'*inuline*, plus 1/2 0/0 environ du poids de ses cendres, on ajoute 200 grammes d'*inuline*, puis on chauffe au bain-marie bouillant pendant une demi-heure en ayant soin d'agiter. On ajoute alors un peu de carbonate de calcium et l'on verse le mélange dans un litre d'alcool absolu chaud. Après filtration, on évapore dans le vide jusqu'à sirop et l'on amorce avec un peu de *lévulose*. La masse étant devenue grenue et cristalline, on fait recristalliser dans 3-4 parties d'alcool absolu. Fischer (350) recommande ce procédé. Ost (351) emploie plus d'eau; je trouve aussi que la quantité d'eau est trop faible.

Industriellement, on prépare du *lévulose* cristallisé à la fabrique par actions Schering (351) en partant des *mélasses* interverties, après précipitation par la *chaux* (V. Dubrunfaut).

Forme cristalline (352). D'après Hönig et Jesser, il existe un

hydrate cristallisé $C^6H^{12}O^6 + 1/2 H^2O$. Sur un hydrate



qui perd son eau dans le vide sur l'acide sulfurique. V. Sulz (352, a).

La *rotation spécifique* du *fructose* est, d'après Hönig et Jesser (348), à 20° :

$$[\alpha]_D = - 113^{\circ},9635 + 0^{\circ},2583q,$$

q étant la teneur 0/0 de la solution en eau ; d'où l'on tire, pour une solution à 10 0/0 : $[\alpha]_D = - 90^{\circ},716$. Jungfleisch et Grimbert (354) ont donné la formule :

$$[\alpha]_D = - (101^{\circ},38 - 0^{\circ},56t + 0^{\circ},108 [p-10]),$$

où p est la teneur 0/0 de la solution en sucre, t la température ; en sorte que, pour une solution à 10 0/0 à 20°, on a :

$$[\alpha]_D = - 90^{\circ},18.$$

Parcus et Tollens (355) ont trouvé, pour des solutions à 10 0/0 à 20° : $[\alpha]_D = - 92^{\circ},92^{\circ},5$. Ost (356) a trouvé à 20° :

$$[\alpha]_D = - (91^{\circ},9 + 0^{\circ},111p),$$

d'où, pour des solutions à 10 0/0 : $[\alpha]_D = - 93^{\circ},01$. Wohl (349) a trouvé pour des liqueurs à 10 0/0 : $[\alpha]_D = - 91^{\circ},8$; et Kanonnikoff (357) : $- 94^{\circ},86$. O'Sullivan (358) a calculé : $- 93^{\circ},8$. Les chiffres de Herzfeld (359) : $[\alpha]_D = - 77^{\circ},81$, sont beaucoup trop faibles. Le nombre $90^{\circ},18$ s'accorde avec la rotation du sucre interverti, cette dernière étant : $- 19^{\circ},008$ (348). On a observé une faible multirotation, disparaissant bientôt (Parcus et Tollens [354]). La présence des *acides* augmente la rotation (Gubbe, Herzfeld, Jungfleisch et Grimbert). La présence des produits de décomposition qui peuvent être engendrés par les acides diminue la rotation (Wohl [349]). Le lévulose offre une moindre rotation en solution alcoolique : Winter (358) a trouvé : $[\alpha]_D = - 46^{\circ},98$. Pour

des températures plus élevées, la rotation diminue d'environ moitié.

La densité des solutions de lévulose (359) est, d'après différents tableaux de Herzfeld (359), Chancel et aussi Hönig et Jesser, un peu inférieure à celle des solutions de glucose d'égale concentration, par exemple :

Teneur pour cent.	Densité.
6	1.02150
10	1.03870
15	1.06053
20	1.08253

Au contact de la levure ordinaire, le lévulose fermente un peu plus lentement que le glucose, suivant Gayon et Dubourg (360); il fermente plus rapidement avec le *Saccharomyces exiguus*, mais au contraire beaucoup plus lentement avec le *Mucor alternans*; enfin, d'après Linossier et Roux (361), avec l'*Oidium albicans*, la fermentation est également beaucoup plus lente que celle du glucose.

Au contact de l'amalgame de sodium, le lévulose se transforme aisément en mannite, mais non avec le zinc et l'acide acétique (Herzfeld [359]). D'après Fischer (332), le lévulose traité par l'amalgame de sodium engendre à peu près poids égaux de mannite et de sorbite.

Lors de l'oxydation du lévulose par l'acide azotique, il se fait, suivant Kiliani (363) non pas de l'acide tartrique ordinaire, ni de l'acide racémique, mais de l'acide tartrique inactif.

Le fructose se dissout, suivant Lobry de Bruyn et Franchimont (364) dans l'alcool éthylique ou méthylique ammoniacal en formant un produit amorphe et un produit azoté cristallisé (peut-être l'*isoglycosamine*) qui ne cède presque pas d'azote lorsqu'on le fait bouillir avec les acides étendus.

Lévulosate de calcium. — Winter (359) n'a pas obtenu le sel de Dubrunfaut $2C^6H^{12}O^6.3CaO$, mais celui de Péligot en belles aiguilles microscopiques; frais et simplement séché sur des plaques poreuses, il offre la composition



tandis qu'après dessiccation sur la potasse, s'étant coloré en jaune, il est devenu $C^6H^{12}O^6.CaO + 0,5H^2O$.

Chauffés avec de l'eau de chaux, le *lévulose* et le *sucre interverti* forment, d'après Jesser (363) des précipités qui contiennent différents sels. Il s'engendre, en outre, des acides volatils. Le *lévulose* se détruit un peu plus facilement que le *dextrose* et forme avec la *baryte*, etc., un peu d'*acide carbonique*.

On n'a pu préparer aucun *lévulosate*, avec la *baryte* et la *strontiane*.

Lévulosate de plomb $C^6H^{12}O^6.2Pb(OH)^2$, et autres. — Solubles dans la potasse; la solution est *dextrogyre*.

Le *lévulose* précipite par l'*acétate de plomb* et l'*ammoniaque*.

Il s'unit au *chlorure de plomb* pour donner $C^6H^{12}O^6.2PbCl^2$.

Avec l'*azotate de plomb*, il se fait $C^6H^{12}O^6.3(AzO^3)^2Pb$.

Le *lévulose* dissout l'*oxalate de calcium*, l'*hydrate de plomb*, l'*iode*, le *fer* (au contact de l'air).

Fructose pentacétique $C^6H^7O(C^2H^3O^2)^5$. — Se prépare suivant Erwig et Königs (366), lorsqu'on ajoute avec précaution du *lévulose* à une solution chaude de *chlorure de zinc* dans l'*anhydride acétique*, on recueille le produit en agitant avec de l'éther. Soluble dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'eau chaude. La solution chloroformique est faiblement *dextrogyre*.

Avec la *phénylhydrazine*, cet acétate ne fournit pas d'*osazone*.

Kueny (367), en agitant du *lévulose* avec du *chlorure de benzoyle* et de la soude, a obtenu un *éther tribenzoïque*.

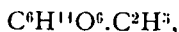
Fructose tétrabenzoïque $C^6H^8O^2(C^7H^5O^2)^4$. — Préparé par Skraup (368) à l'aide du *chlorure de benzoyle* et de la soude, sous deux formes isomériques, fusibles respectivement à 85° et 108°.

Fructose pentabenzoïque $C^6H^7O(C^7H^5O^2)^5$. — Obtenu par Panormow (369), qui employait une lessive de soude plus concentrée. Fusible à 78-79°.

Méthylfructoside. — Cette combinaison analogue au méthylglucoside a été obtenue par F. Fischer, (166, a) en dissolvant du *fructose* (*lévulose*) dans l'*alcool méthylique* avec un peu d'*acide chlorhydrique* et laissant reposer. On se débarrasse de l'acide chlorhydrique avec le carbonate d'argent, on évapore, etc.

Masse amorphe, très soluble, se décomposant lorsqu'on la chauffe avec des acides étendus.

Winter (359) admet l'existence d'un *lévulose éthylique*



dans le résidu de l'évaporation des *solutions de lévulose* dans l'alcool absolu.

Fructose-diacétone $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^{16}$ ($= \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 + 2\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3 - 2\text{H}^2\text{O}$). — Se prépare, d'après E. Fischer (166, a), en dissolvant du *lévulose* dans l'*acétone*, avec de l'acide chlorhydrique à 0,2 0/0. On évapore, on dissout dans l'éther, et l'on précipite le produit par l'éther de pétrole.

Aiguilles fusibles à 118-119°, solubles dans l'eau, l'éther, le benzène; lévogyre, $[\alpha]_{\text{D}} = -161^{\circ}, 4$. Ne réduit la liqueur de Fehling qu'après avoir été chauffé avec des acides étendus, par suite d'hydrolyse.

Le *lévulose* s'unit à la *toluidine*, d'après Sorokine (370).

Le *lévulose* paraît former une combinaison cristallisée avec le *glucose*, comme l'a indiqué autrefois Berthelot; ainsi Winter (359) décrit des croûtes, tirées du *sucré interverti*, pour lesquelles on a : $[\alpha]_{\text{D}} = -43^{\circ}$, sans multirotation lors de la dissolution.

DÉTERMINATION ANALYTIQUE DU FRUCTOSE (LÉVULOSE)

a. QUALITATIVE. — Le *lévulose* et les substances qui le renferment ou lui donnent naissance par voie d'hydrolyse, comme le saccharose, le raffinose, etc., fournissent, d'après Séliwanoff (371), avec la *résorcine* et l'*acide chlorhydrique* une *coloration rouge feu* (non rouge cerise). Celle-ci se voit le mieux, si l'on prend volumes égaux d'acide chlorhydrique de densité 1,19 et d'eau, mais il vaut mieux opérer avec 1 volume d'*acide chlorhydrique de densité 1,19* et 2-3 volumes d'eau, parce que l'acide chlorhydrique plus concentré fournit même avec le *glucose* (dextrose) une faible coloration rose. On chauffe un granule des sucres nommés plus haut, avec un peu de *résorcine* et 5 centimètres cubes environ de l'*acide chlorhydrique* indiqué. On n'observe pas de *réaction spectrale* (Tollens).

L'*osazone* précipitée à chaud par l'acétate de phénylhydrazine est, d'après Fischer (372), la *d-glycosazone* ordinaire, fusible

à 204° et *lévogyre* (0^{er},1 d'*osazone*, dissous à chaud, dans 12 grammes d'acide acétique cristallisable, font tourner, dans un tube de 1 décimètre, de 0°,85 à *gauche*) (V. p. 357).

D'après Winter (373), on peut retirer le *lévulose* d'un mélange de *glucose*, de *lévulose* et de *saccharose*, en précipitant par l'*acétate de plomb ammoniacal en solution étendue*. Le *saccharose* reste en solution, le *glucose* et le *lévulose* se précipitent. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec peu d'eau, puis on fait arriver de l'*anhydride carbonique*; le *glucosate de plomb* est alors détruit, et le *glucose* rentre en solution. On filtre encore et on détruit par l'acide sulfhydrique le *lévulosate de plomb* qui était resté inattaqué.

b. QUANTITATIVE. — Pour le *dosage pondéral du lévulose*, au moyen de la solution d'Allihn, il existe une table dressée par Hönig et Jesser (348), pour deux minutes d'ébullition; en voici un extrait (milligrammes) :

Lévulose.	Cuivre.	Lévulose.	Cuivre.
10	13,73	150	265,32
50	88,75	200	347,91
100	178,88	250	426,73

Ost (351) a donné une table pour le *dosage pondéral* à l'aide de sa liqueur de Soldaini (V. *Glucose*).

Sieben a proposé de faire le dosage simultané du *dextrose* et du *lévulose* en mesurant d'abord la somme des deux sucres à l'aide de la liqueur de Fehling; puis, il détruit le *lévulose* en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique et dose le *dextrose* restant; d'après Herzfeld et Dammüller (374) et aussi Wiechmann (375), cette méthode ne peut s'employer que s'il y a poids égaux à peu près de *dextrose* et de *lévulose*, et il faut remarquer, particulièrement, qu'après trois heures d'ébullition l'*acide chlorhydrique six fois normal* ne détruit pas entièrement le *lévulose* et, d'autre part, attaque aussi un peu le *dextrose*.

König et Karsch (375, a) donnent des recettes détaillées pour le dosage simultané du *dextrose* et du *lévulose*, particulièrement dans les *vins sucrés* et dans le *miel*. On mesure la *rotation* d'une solution aqueuse du *miel*, on mélange alors avec un grand excès

d'alcool absolu, on laisse en repos pendant un à trois jours, et l'on prend de nouveau la rotation.

Pour le *miel* pur, la seconde mesure fournit toujours une *rotation gauche*; mais la première, en raison de la présence de produits étrangers et dextrogyres, peut donner une *rotation droite*.

Pour trouver les quantités de *dextrose* et de *lévulose*, on utilise la différence de réaction des deux sucres, d'une part, sur la liqueur de Fehling, d'autre part, sur celle de Sachsse (V. première partie, p. 63 et 77).

Dans les *vins sucrés* et aussi dans le *miel*, il y a prépondérance tantôt du *dextrose* et tantôt du *lévulose*, d'après König (*dextrose* : *lévulose* = 100 : 78-133); de même dans le *miel* (*dextrose* : *lévulose* = 100 : 39-111,3). Si le *miel* est additionné de *sucres de fécule*, c'est naturellement le *dextrose* qui prédomine fortement.

l-Fructose $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *l-lévulose*, *antilévulose*.

Symétrique du *lévulose* ordinaire, lequel appartient à la série droite. D'après E. Fischer, il se retire du *lévulose inactif* ou *α -acrose* par l'addition de *levure de bière*, celle-ci ne détruisant que le *d-lévulose* contenu dans le *i-lévulose*. Il résultera encore du *l-mannose*, quand on passe par l'*osazone* et l'*osone*, car on obtient alors la *l-glycosazone* et la *l-glycosone*. *Dextrogyre*. *Non fermentescible*, ou à peine, par la levure.

Osazone (l-glycosazone) $C^6H^{10}O^4(Az^2H.C^6H^5)^2$. — On l'obtient en partant du *l-fructose*, du *l-mannose* ou du *l-glucose*. Aiguilles jaunes, fusibles à 203°. *Dextrogyre* en solution dans l'acide acétique cristallisable (377) (0^{gr},1 d'*osazone* dissous à chaud dans 12 grammes d'acide, dans le tube de 1 décimètre, fait tourner de + 0°,85).

i-Fructose

Syn. : *i-lévulose*, *α -acrose*.

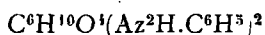
Ce sucre, composé des *fructoses droit et gauche*, s'engendre par le mélange de ses deux constituants, ou bien encore lorsqu'on

décompose par l'acide chlorhydrique la *i-glycosazone* de n'importe quelle origine (378), puis qu'on traite l'osone ainsi formée par le zinc et l'acide acétique. Il résulte encore de l' α -*acrosazone* fusible à 216-217°, qui est précipitée par la *phénylhydrazine* (378) en même temps que d'autres osazones, du mélange de sucres synthétiques, connu sous le nom de *méthylénitane* ou de *formose* brut.

Fischer pense que l'*i-fructose* existe déjà tout formé dans le mélange des sucres en question, et constitue le α -*acrose* (377, p. 389).

Par fermentation avec la levure de bière, le *i-fructose* est dédoublé : le *d-fructose* disparaît et il reste du *l-fructose*.

Osazone du lévulose inactif (Fischer et Tafel [379])



α -*acrosazone*, *i-glycosazone*. — S'engendre en partant du *i-lévulose*, du *i-glucose* et du *i-mannose*, ainsi que du *méthylénitane* ou *formose* brut, ou encore de la glycérine oxydée et du bromure d'acroléine (380), après traitement par la baryte. Point de fusion voisin de 217°, plus élevé que celui des glucosazones droite et gauche (est-ce une combinaison racémique ?). Par l'acide chlorhydrique concentré, elle fournit la *i-glycosone* (α -*acrosone*) sous forme de sirop qui, avec l'acétate de *phénylhydrazine* régénère l'*osazone* et, avec l'*orthotoluyène-diamine*, fournit des aiguilles fusibles vers 185° (V. *glycosone*).

Chauffée avec l'eau à 140°, l' α -*acrosone* engendre du *furfurool* et de l'*humine*; chauffée dix-huit heures au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique à 180/0, elle produit de l'acide *lévulique*; avec l'acide acétique et la poudre de zinc, de l' α -*acrose* ou *i-fructose*, qui est (au moins partiellement) fermentescible et engendre, avec l'*amalgame de sodium*, de l' α -*acrite* ou *i-mannite*, fusible à 168° (377) (V. plus loin).

APPENDICE AU *i*-FRUCTOSE

Formose

Voir, première partie, p. 250.

Bien des controverses se sont élevées sur la matière réductrice résultant de l'*aldéhyde méthylique*, traitée par la *chaux* ou par

d'autres bases (381). Boutlerow l'avait appelée, comme on sait, *méthylénitane*, et j'avais gardé ce nom comme terme collectif pour le mélange; mais O. Lœw, au contraire, a soutenu que le sirop est un *sucre pur, fermentescible*, et lui a donné le nom de *formose*. E. Fischer a fait voir que le *formose* brut renferme divers glucoses $C^6H^{12}O^6$: traité par la *phénylhydrazine*, il donne lieu entre autres produits à une précipitation de α -*acrosazone* ou *i-glycosazone*, fusible à 217° et de β -*acrosazone*, fusible à $148-150^\circ$, peut-être voisine de la *sorbosazone* (382).

Le sucre contenu dans la β -*acrosazone* fusible à $148-150^\circ$ est désigné une fois pour toutes par Fischer sous le nom de *formose*.

Lœw (383) a perfectionné la préparation du *formose brut* ou *méthylénitane*. La *potasse* et la *soude* agissent sur l'*aldéhyde méthylrique*, surtout en produisant de l'*acide formique*; la *magnésie* seule n'agit pas, mais elle agit en présence du *plomb*, ce dernier s'oxyde en formant de l'*hydrate plombique*. On a ainsi les mêmes produits qu'avec la *chaux*, mais en quantités plus fortes.

Le mieux est de chauffer au bain-marie à 60° , jusqu'à disparition de l'odeur d'*aldéhyde formique*, 4 litres d'eau, 40 grammes d'*aldéhyde formique*, 0^{sr} , 5 de magnésie, 2-3 grammes de sulfate de magnésium et 350-400 grammes de plomb. On évapore vers 50° , on traite le sirop par l'alcool et un peu d'éther pour séparer les sels; puis on précipite le *sucre* par l'éther et la ligroïne. Sirop jaune pâle, sucré, partiellement *fermentescible* par la *levure de bière*, avec production d'alcool; Lœw appelle *méthose* ce mélange sucré, mais au contraire Fischer identifie le sirop avec les produits antérieurement obtenus, il soutient que Boutlerow avait tiré le premier un principe sucré de la *méthylénitane*, que Lœw a amélioré cette préparation, mais que le sirop (comme je l'ai moi-même toujours affirmé [381]) n'est *pas une substance unique*, mais un *mélange* (378).

Le *méthose* est, à la façon du lévulose, très facile à décomposer, avec production d'humine et d'acide formique, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. Le *poids moléculaire* des substances contenues dans ce sirop a été déterminé approximativement par von Klobukow (384) au moyen de la cryoscopie et trouvé sensiblement égal à $C^6H^{12}O^6$.

L' α -*acrosazone* (V. plus haut) a été préparée par Fischer et

Tafel (380) avec le *bromure d'acroléine*, et avec la *glycérine oxydée* par le brome et le carbonate de sodium (10 parties de *glycérine*, 60 parties d'eau, 33 parties de carbonate de sodium cristallisé, 13 parties de *brome*).

Après qu'on a neutralisé l'alcali, enlevé le brome par l'acide sulfureux, et ajouté à la liqueur 1 0/0 de soude, la liqueur peu à peu ne réduit plus à froid, mais elle réduit à chaud la liqueur de Fehling.

L'*acétate de phénylhydrazine*, par un chauffage prolongé au bain-marie, précipite des sirops de formose un mélange d'osazones d'où l'on peut extraire par le benzène les portions les plus solubles. Il reste alors deux osazones dont l'une se dissout par ébullition avec de l'*éther acétique*.

L'osazone insoluble dans l'éther acétique forme de belles aiguilles jaunes, qui, après purification, fondent à 207° ; c'est l'*α-acrosazone* ou *i-glycosazone* (V. ce mot).

L'*osazone* soluble dans l'éther acétique bouillant $C^{18}H^{22}Az^{10}O^4$ forme de très fines aiguilles réunies en boules et fond à 138-159°. Elle est soluble dans 300 parties d'eau bouillante et est vraisemblablement la *β-acrosazone* du *bromure d'acroléine* ; elle se rapproche de la *sorbosazone* (peut-être aussi des pentosazones, Tollens [380]). Elle diffère de la *i-gulosazone* (454, a).

Sucre interverti $C^6H^{12}O^6$

V. première partie, p. 88.

Mélange équimoléculaire de *d-glucose* (*dextrose*) et de *d-fructose* (*lévulose*), résultant, comme on sait, du *saccharose* par l'action des *ferments* ou des *acides étendus*.

Hammerschmidt (385) a étudié les lois de l'*inversion du saccharose* : il dissolvait toujours la moitié du poids normal de *saccharose* dans l'eau avec des quantités graduellement croissantes d'*acide chlorhydrique* de manière à faire 100 centimètres cubes, et il observait la polarisation à diverses températures après des temps déterminés. Il résulte de ces formules et de ces tableaux que, à des températures élevées, de très faibles quantités d'*acides chlorhydrique* ou *bromhydrique* suffisent pour intervertir le sucre (V. aussi [386], et *Saccharose*).

La préparation du *sucre interverti*, c'est-à-dire du mélange de *dextrose* (*d-glucose*) et de *lévulose* (*d-fructose*), résultant de l'hydrolyse du *saccharose*, se fait de même par l'*acide chlorhydrique*, ou bien même par d'autres acides dont il suffit de prendre de *très faibles quantités*. On chauffe, d'après Wohl (376) et Kollrepp, à 95°, 1.000 kilogrammes de *sucre de canne* avec 240 litres d'eau, on ajoute 0,222 d'*acide chlorhydrique* à 38 0/0 préalablement dilué au volume de 10 litres, et l'on maintient une demi-heure à 80-90°. Si le sucre est plus riche en cendres, on prend un peu plus d'*acide chlorhydrique* ou encore d'autres acides. On sature la faible proportion d'acide contenu dans le produit par du *carbonate de sodium* ou de la *chaux de sucrerie*. On peut chasser par la vapeur d'eau la petite quantité d'*acides organiques* volatils qui peuvent être présents.

L'*inversion du saccharose* par l'*acide carbonique* employée par Follenius est, d'après Herzfeld (387), Tummeley et Vier, très lente et incomplète; au contraire, l'*acide sulfureux* à 0,3-1 0/0 agit déjà énergiquement et complètement après un quart d'heure de chauffe à 100°.

De nouvelles recherches de Hönig et Jesser (348) et d'Ost (356) ont pleinement démontré que le sucre interverti renferme exactement poids égaux de glucose et de fructose, car des mélanges à parties égales de ces deux glycoses, possèdent en dissolution la même rotation spécifique que des solutions de sucre interverti d'égale concentration. D'après Ost, on a pour la température de 20° :

$$[\alpha]_D = -19,82 + 0,04p$$

Si l'on dépose de la *levure* dans le *sucre interverti*, on sait que le *glucose* de celui-ci fermente plus énergiquement que le *lévulose*; par suite, la *rotation gauche* du mélange sucré augmente graduellement. D'après Gayon et Dubourg (388), cet effet est très variable avec la nature des ferments et, tandis qu'avec certaines levures la rotation initiale de — 100° s'est élevée à — 103-123°, elle a atteint parfois — 163° avec le *Mucor alternans*.

La *densité des solutions de sucre interverti* a été prise par Herzfeld (389). Voici un extrait de sa table :

Sucre interverti o/o.	Densité.	Sucre interverti o/o.	Densité.
10	1,03901	20	1,08218
12	1,04737	22	1,09114
14	1,05588	24	1,10019
16	1,06453	26	1,10930
18	1,07330		

Les solutions du sucre interverti, d'après Herzfeld, ne possèdent pas une saveur plus sucrée, mais bien plus agréable que les solutions de saccharose d'égale concentration.

En raison de sa très lente cristallisation, le *sucre interverti* est employé pour la préparation des conserves de fruits et peut servir de *miel artificiel* (390).

Le *miel turc* est, d'après Fajans (391), un produit artificiel tiré du saccharose et rendu mousseux par une décoction de racines de saponaire.

Pour *doser* le *sucre interverti* par les *méthodes pondérales*, il existe différentes tables dont quelques-unes sont reproduites dans le *Recueil des tables* de Wein (314). Allihn emploie sa solution particulière à la potasse (p. 70) et fait bouillir une demi-heure. Lehmann fait usage d'une autre solution et fait bouillir un quart d'heure. Herzfeld et Preuss (392) emploient la liqueur de Soxhlet et font bouillir trois minutes; les résultats sont, dans leurs tableaux, exprimés en sucre de canne.

Voici un extrait de la table de Preuss (milligrammes):

Cuivre.	Sucre interverti.	Cuivre.	Sucre interverti.
30	8,3	225	117,7
45	16,6	240	126,3
60	25,0	255	134,9
75	33,3	270	143,5
90	41,7	285	152,1
105	50,1	300	160,6
120	58,5	315	169,3
150	66,9	330	177,9
155	75,4	345	186,5
165	83,8	360	195,2
180	92,3	375	203,8
195	100,8	390	212,5
210	109,5	400	218,2

Lorsque de grandes quantités de saccharose accompagnent le *sucre interverti* ou les sucres réducteurs, il faut faire usage d'autres tables, parce que, dans ces circonstances, il se précipite plus de cuivre de la liqueur de Fehling qu'en l'absence de saccharose (V. à ce sujet les journaux sucriers, particulièrement les tables de Meissl).

Il semble de plus que, dans les produits sucrés impurs, dans les mélasses, etc., il existe parfois, en outre du *sucre interverti*, des substances réductrices qui ne sont cependant pas des glycoses. V. dans la grande Bibliographie sur ce sujet, par exemple, les mémoires de Degener et Schweizer (393), Bodenbender et Scheller (394), et surtout Herzfeld (395).

H. — Sorbose $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *Sorbinose, sorbine.*

V. première partie, p. 97.

Le *sorbose* est, d'après Kiliani et Scheibler (458), un *cétose* de formule



Freund (456) explique le fait indiqué antérieurement que le *sorbose* peut parfois s'extraire du jus de sorbes, et d'autres fois ne peut en être retiré, par la présence dans le jus, de *sorbite* ou d'une substance gélatineuse voisine de la sorbite, donnant un éther acétique cristallisé fusible à 100° et un *acétal dibenzoyrique* fusible à 190-191°, c'est ce produit qui, *par oxydation*, fournit le *sorbose*.

Pour préparer le *sorbose*, on doit étendre le jus de façon que sa densité soit 1,06-1,09, et l'abandonner à l'air (environ un an), jusqu'à ce qu'il fournisse par évaporation du *sorbose*. Ce sont vraisemblablement les moisissures qui opèrent l'oxydation. On évapore préalablement le jus filtré, et le *sorbose* cristallise.

Si l'on traite la *sorbite* par le *brome*, d'après Vincent et Delachanal (457), il ne se fait point de *sorbose*, mais bien du glucose.

D'après Kiliani et Scheibler (458), le brome attaque à peine le *sorbose*. Le *sorbose* se combine à l'*acide cyanhydrique*, mais sans fournir de produits déterminables (458).

Par une oxydation ménagée avec 2 parties d'acide azotique de densité 1,37, il s'engendre de l'acide *trioxyglutarique* optiquement actif, difficile à séparer, identique avec l'acide tiré de l'*arabino*-*nose* (459) et fusible à 127°. La question est encore douteuse (458) de savoir s'il est identique avec l'acide *aporsorbique* de Desaignes, fusible à 110°. C'est en raison de la non-formation d'un acide en C⁶, qu'on doit regarder le *sorbose* comme un *cétose*.

L'amalgame de sodium donne avec le *sorbose* de la *sorbite* suivant Vincent et Delachanal (457); pour isoler cette dernière, on la fait passer à l'état d'acétal benzylidénique. V. aussi (458).

Phénylsorbosazone C⁶H¹⁰O⁴(Az²H.C⁶H⁵)². — Se précipite, suivant Fischer (460), après qu'on a chauffé pendant deux heures ses éléments constituants, sous forme d'une huile qui par refroidissement cristallise, et est assez soluble dans l'alcool chaud et dans l'acétone. Fines aiguilles jaunes, fusibles à 164°.

Méthylsorboside C⁶H¹¹O⁶.CH³. — On obtient ce glycoside, d'après E. Fischer (166, a), en chauffant, puis laissant reposer du *sorbose* avec de l'alcool méthylique renfermant 1 0/0 d'acide chlorhydrique. On élimine l'acide à l'aide du carbonate d'argent, on évapore et l'on obtient le glycoside cristallisé en reprenant par l'éther acétique bouillant. Tables fusibles à 119-121°, très solubles, moins solubles dans l'acétone et dans l'éther acétique. Lévogyre: $[\alpha]_D = -88^{\circ},7$. N'est dédoublé ni par l'infusion de levure, ni par l'émulsine.

Appendice aux hexoses

Glycoses à six atomes de carbone et moins de six atomes d'oxygène

A. — *Rhamnose* C⁶H¹²O⁵ + H²O

Syn.: *Isodulcîte*.

V. première partie, p. 258.

Le *rhamnose* se produit lors de l'hydrolyse, non seulement des substances indiquées antérieurement, mais encore de la *rutine*, cette fois en notable proportion; Schunck (461) prouve qu'une molécule de *rutine* C¹²H⁵⁰O²⁵ engendre trois molécules de rham-

nose ; il paraît résulter encore de la *franguline* (462), en même temps que l'*émodin* ou *acide frangulique*, ainsi que peut-être de la *fisétine*, matière colorante du bois de fustet (463), de la *datis-cine* (Schunck et Marchlewski [464]).

Par toutes ses propriétés, le *rhamnose* appartient aux glycoses et non aux mannites. C'est un *méthylpentose* (suivant Fischer et Tafel [465], et aussi Maquenne [466], un *méthylarabinose*), parce que, suivant Herzig, il fournit par oxydation de l'*acide acétique* et que, distillé avec de l'acide sulfurique, il engendre du *méthyl-furfurol*.

Rhamnose anhydre $C^6H^{12}O^5$. — Le glycoses anhydre, qui n'était jusqu'ici connu qu'à l'état amorphe, peut, d'après E. Fischer (466, a), être obtenu cristallisé dans l'acétone ; aiguilles fusibles à 122-126°.

Immédiatement après avoir été dissous, le *rhamnose* est *lévo-gyre* : $[\alpha]_D = - 4^{\circ},5-5^{\circ}$ (Jacobi et Fischer [467], Schnelle et Tollens [468]), bientôt la rotation passe à *droite*, et, après une heure et demie à deux heures, on a : $[\alpha]_D = + 8^{\circ},56$ (468). La rotation constante s'élève avec la température :

$$[\alpha]_D = + 9^{\circ},18 - 0^{\circ},035t.$$

Ces nombres se rapportent au *rhamnose hydraté*.

Dissous dans les alcools méthylique, éthylique, isobutylique ou amylique, le *rhamnose* est *lévogyre* ; $[\alpha]_D$ peut atteindre $- 10^{\circ},7$, peut-être en raison de la formation d'alcoolates. D'après Sule (469), il est *dextrogyre* dans l'alcool isopropylique.

Par l'action de l'*amalgame de sodium*, le *rhamnose* engendre de la *rhamnite* cristallisée $C^6H^{14}O^5$ (Fischer et Tafel [470], Fischer et Piloty [471]) ; d'après Rayman (472), il s'engendre en même temps un alcool bouillant à 100° et une combinaison à odeur de menthe poivrée, bouillant à 200°.

Par l'*acide azotique* de diverses concentrations, le *rhamnose*, d'après Will et Peters (473) n'engendre point d'*acide isodulcitique*, mais de l'*acide trioxyglutarique* $C^5H^8O^7$.

Avec le brome et l'eau, il se fait, d'après Will et Peters (474), et, d'après Rayman (472), de l'*acide rhamnionique* (ou *isodulcitonique*) $C^6H^{12}O^6$ que Rayman avait d'abord regardé comme une *saccharine*.

D'après Fischer et Tafel (475) et aussi Will et Peters (474), le *rhamnose* s'unit à l'acide cyanhydrique, et le produit résultant traité par la baryte fournit l'acide *rhamnose-carbonique* ou *isodulcité-carbonique* $C^7H^{14}O^7$ (acide rhamnohexonique).

D'après Fischer et Tafel (476), le *rhamnose* traité à froid par parties égales de *phénylhydrazine* et d'eau, engendre la *rhamnose-hydrazone* $C^6H^{12}O^4.Az^2H.C^6H^5$. Petites lamelles incolores très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Fusible à 159°. Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 54^{\circ},2$ (467). A chaud, avec l'acétate de phénylhydrazine, on obtient la *rhamnosazone* $C^6H^{10}O^3 (Az^2H.C^6H^5)^2$, fondant à 180° (477); cette dernière, traitée par l'acide chlorhydrique, donne, d'après E. Fischer, la *rhamnosome* (478).

Rhamnose-diphénylhydrazone $C^6H^{12}O^4.Az^2(C^6H^5)^2$. — D'après Stahel (479), on chauffe pendant deux heures à 100° une solution des éléments constituants dans l'alcool absolu, et l'on précipite l'hydrazone par l'éther. Cristallise de l'eau chaude en aiguilles fondant à 134°.

Rhamnodiazine $C^{18}H^{32}.Az^2O^8$. — Se produit, d'après Rayman et Chodounsky (480), lorsqu'on traite le *rhamnose* par l'ammoniaque et l'éther acétylacétique. Aiguilles molles, fusibles à 180°. L'acide chlorhydrique alcoolique en sépare $C^4H^{10}O$ d'après Rayman et Pohl (481); il reste des prismes $C^{14}H^{22}.Az^2O^7$. La naphtylamine, etc., engendre des produits analogues.

D'après Jacobi (482), le *rhamnose*, par évaporation avec l'hydroxylamine, engendre le *rhamnosoxime* $C^6H^{12}O^4 = AzOH$. Tables incolores, fusibles à 127°. Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 13^{\circ},7$; au début, rotation moindre.

Rhamnose et alcool amylique $C^6H^{12}O^5.C^2H^5$. — Si l'on chauffe une solution de rhamnose avec de l'alcool amylique, l'eau se dégage, d'après Rayman (472) et le résidu se dissout dans l'éther. C'est l'amylalcoolate indiqué plus haut, du reste incristallisable.

Éthylrhamnoside $C^6H^9O^5.C^2H^5$. — Glycoside artificiel obtenu par E. Fischer (483, p. 673). On dissout le *rhamnose* dans son poids d'alcool absolu, et, après refroidissement, on additionne de six parties d'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool. Au bout de douze heures, on étend d'eau, on sature par la soude, on évapore, et l'on extrait l'éthylrhamnoside par l'alcool absolu et

l'éther. On peut le distiller dans le vide. Sirop visqueux, à saveur amère, soluble même dans l'éther; ce n'est qu'après hydrolyse qu'il agit sur la liqueur de Fehling ou sur la phénylhydrazine.

Le *méthylrhamnoside* ressemble beaucoup à la combinaison éthylée.

Rhamnose-éthylmercaptal (484). — Analogue au glucose-éthylmercaptal. Aiguilles fusibles à 133-137°.

Rhamnose-acétone ou *acétone-rhamnoside* C⁹H¹⁶O³. — S'engendre, d'après E. Fischer (166, a), à l'aide du *rhamnose anhydre* et de l'*acétone* renfermant de l'acide chlorhydrique. Prismes fusibles à 89-90°; distillable dans le vide. Très soluble même dans l'éther; peu soluble dans l'éther de pétrole. Saveur amère; *dextrogyre*: $[\alpha]_D = +17^{\circ},75$. Ne réduit pas directement la liqueur de Fehling, mais seulement après qu'on a chauffé avec des acides étendus, l'hydrolyse s'opérant très aisément.

Maquenne (485) a signalé comme *réaction spéciale* du *rhamnose* la formation du *méthylfurfurol* par distillation avec l'acide chlorhydrique. Seulement, il ne faut pas oublier que, suivant Günther et Tollens (486), le *méthylfurfurol* résulte, aussi dans les mêmes conditions du *fucose* et du *quinovose*.

B. — Fucose C⁶H¹²O⁵

Sucre isomère du *rhamnose*, extrait des *algues marines* ou *fucus*, par Bieler et Tollens (487) à l'état amorphe, puis par Günther et Tollens (486) sous forme cristallisée. C'est de cette substance que résulte le *méthylfurfurol* contenu dans le « *fucusol* ». Après avoir lavé les *varechs* à l'eau et à l'acide chlorhydrique étendu, on les chauffe pendant douze heures à 100° avec de l'acide sulfurique à 3 0/0. La liqueur saturée par la baryte, puis évaporée, débarrassée des gommages par l'addition d'alcool, renferme un sirop qui, précipité par la *phénylhydrazine*, fournit une *hydrazone*; cette dernière, par l'acide chlorhydrique concentré, régénère le sucre à un plus grand état de pureté et celui-ci cristallise lentement. Jolies aiguilles microscopiques, extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 130-140°. Fortement *lévogyre*: $[\alpha]_D = -77^{\circ}$, avec *multirotation* considérable. Réduit la liqueur de Fehling un peu

moins fortement que le glucose, devient jaune avec la soude, rouge avec l' α -naphтол ou le thymol et l'acide sulfurique, mais ne fournit pas la coloration rouge des pentoses avec la *phloroglucine* et l'acide chlorhydrique. Distillé avec l'acide chlorhydrique, le *fuco*se fournit du *méthylfurfurol*.

Hydrazone $C^6H^{12}O^4.Az^2H.C^6H^3$. — S'engendre au moyen de ses parties constituantes, en présence de très peu d'eau, fond à 170-173°.

Osazone. — S'obtient quand on chauffe les solutions étendues de *fuco*se avec de l'acétate de *phénylhydrazine*. Jaune citron, fond vers 160°.

C. — *Quinovose* $C^6H^{12}O^5$

Sucre isomère du *rhamnose* et du *fuco*se, qui s'obtient sous forme d'*éthylglycoside* $C^8H^{16}O^5$, en même temps que de l'acide *quinovique*, lorsqu'on dédouble la *quinovine* par l'acide chlorhydrique alcoolique.

L'*éthylquinovoside* a été antérieurement décrit comme *quinovite* (première partie, p. 264) avec la formule $C^6H^{12}O^4$ qui fournit sensiblement les mêmes chiffres pour cent à l'analyse que $C^8H^{16}O^5$.

Le *quinovose* $C^6H^{12}O^5$ s'obtient, d'après E. Fischer et Liebermann (488), en chauffant, une heure et demie, au bain-marie la *quinovite* avec de l'acide chlorhydrique à 5 0/0; il se fait en même temps de l'alcool.

Sirop à saveur sucrée et légèrement amère, soluble dans l'alcool absolu, mais non dans l'éther. Offre les réactions habituelles des glycoses. Fournit avec le brome un acide.

Par distillation du *quinovose* avec de l'acide chlorhydrique, il se fait du *méthylfurfurol*.

La *quinovosazone* $C^6H^{10}O^3(Az^2HC^6H^3)^2$ s'engendre avec la *phénylhydrazine* et l'acide acétique. Fines aiguilles jaunes, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, le chloroforme, le benzène, plus solubles dans l'alcool absolu chaud. Le meilleur dissolvant est l'acide acétique cristallisable chaud.

L'*éthylquinovoside* $C^6H^{14}O^5C^2H^5$ est la *quinovite* connue antérieurement (Voir première partie, p. 264). Il est très soluble dans l'éther et ne réduit que faiblement la liqueur de Fehling, même après ébullition prolongée.

Éthylquinovoside triacétique $C^6H^8O^2.C^2H^5(C^2H^3O^2)^3$. — C'est le produit cristallisé décrit antérieurement comme *quinovite triacétique* (Ce fait que la quinovite ne fixe que trois groupes acétylés et, par suite, ne possède que trois hydroxyles, est un argument en faveur de la *constitution éthylénoxydique* de ce glycoside [Tollens]).

APPENDICE AUX HEXOSES

Alcool avec six atomes d'oxygène et sept atomes de carbone

Rhamnohexose (1) $C^7H^{14}O^6$

Glycose renfermant CH.OH en plus que le rhamnose, obtenu synthétiquement en partant de celui-ci, par Fischer et Piloty (489).

On réduit à froid par l'amalgame de sodium, en solution acide et en agitant bien, la *lactone* de l'*acide rhamnose-carbonique* ou *rhamnohexonique* $C^7H^{12}O^6$. On sature par la soude, on concentre, on sépare par l'alcool le sulfate de sodium, et, de la liqueur évaporée, on retire le *sucré synthétique*. Petits prismes ou tables incolores, anhydres, fusibles à 180-181°; très solubles dans l'eau, un peu dans l'alcool méthylique, plus difficilement dans l'alcool absolu. Saveur sucrée, réduit la liqueur de Fehling, ne fermente pas. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -61^{\circ},4$; au début on observe de la multi-rotation.

L'*amalgame de sodium* réduit en solution alcaline le *rhamnohexose* à l'état de *rhamnohexite* $C^7H^{16}O^6$.

L'*hydrazone* est très soluble, l'*osazone* peu soluble.

Rhamnohexosazone $C^7H^{12}O^4(Az^2H.C^6H^3)^2$. — Se précipite en quinze minutes au bain-marie, par l'acétate de phénylhydrazine.

(1) C'est le nom choisi par E. Fischer. Pour tous ces dérivés tirés du *rhamnose* par la méthode d'addition de l'acide cyanhydrique, il faut bien faire attention qu'ils renferment 1 atome de carbone (celui du groupe méthyle), en plus du nombre indiqué par leur nom. Ainsi, on a :

Rhamnohexose	$C^7H^{14}O^6$	Acide rhamnohexonique	$C^7H^{14}O^7$
Rhamnoheptose	$C^8H^{16}O^7$	Acide rhamno-octonique	$C^8H^{18}O^8$
Rhamnohexite	$C^7H^{16}O^6$	Etc.	

Fines aiguilles jaunes, feutrées, très solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'eau; fusibles vers 200° (1).

VI. — Heptoses $C^7H^{14}O^7$

A. — Glucoheptose $C^7H^{14}O^7$

α -GLUCOHEPTOSE $C^7H^{14}O^7$. — Obtenu par E. Fischer (450), en réduisant l'acide α -glucoheptonique par l'amalgame de sodium en solution acide; il cristallise bientôt au sein du sirop. Beaux cristaux rhombiques, solubles dans 10,5 parties d'eau à 44°, très solubles dans l'eau chaude, très peu solubles dans l'alcool absolu. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -19^{\circ},7$; on observe de la *multitrotation*. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, ce corps donne beaucoup d'*humine* et très peu de *furfurol*.

Avec le brome et l'eau, on obtient de l'acide α -heptonique.

Avec l'amalgame de sodium, il se fait de la α -glucoheptite. L'heptose ne fermente pas avec la levure (491); il fournit avec l'acide cyanhydrique les nitriles des acides α - et β -gluco-octoniques.

Phénylhydrazone $C^7H^{14}O^6.Az^3H.C^6H^5$. — S'engendre en partant de 1 partie d'heptose, 1,5 partie d'eau, 1 partie de *phénylhydrazine*. Cristaux solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Fusible vers 170°.

Osazone $C^7H^{12}O^5(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Se produit lorsqu'on chauffe avec l'acétate de *phénylhydrazine*. Fines aiguilles jaunes solubles dans 60 parties d'alcool absolu, fondant vers 195°. Donne avec l'acide chlorhydrique concentré de la *glucoheptosone*.

α -Glucoheptose hexacétique $C^7H^8O(C^2H^3O^2)^6$. — Se forme par ébullition avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc (V. *Glucose pentacétique*). Cristaux fusibles à 156°, peu solubles

(1) D'après E. Fischer, il existe deux *rhamnohexoses* $C^7H^{14}O^6$, résultant respectivement de la réduction des acides α - et β -*rhamnohexoniques* par l'amalgame de sodium en liqueur acide (1126, 1127, 1128, 1129).

Le *rhamnohexose* qu'on vient de décrire est le α -*rhamnohexose*; le β -*rhamnohexose* se distingue de celui-ci par la disposition inverse, dans la formule de configuration, de l'hydrogène et de l'hydroxyle voisins du groupe COH.

La même différence existe entre les deux acides *rhamnohexoniques*.

dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Décacétate de di- α -glucoheptose $C^{14}H^{16}O^3(C^2H^3O^2)^{10}$. — Se produit au moyen du α -glucoheptose, de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Cristaux qui, après recristallisations répétées, fondent à 131-132°. Ce composé pourrait être aussi un *glucoheptose hexacétique isomère* correspondant au deuxième *glucose pentacétique* (V. ce mot) (Tollens).

Avec le *mercaptan*, il se fait, d'après E. Fischer (492) du α -glucoheptose-mercaptal. Cristaux fusibles à 152-154°.

Méthylglucoheptoside $C^7H^{13}O^7.CH^3$. — Se produit, d'après E. Fischer (166, a), lorsqu'on chauffe longtemps à 100° du glucoheptose avec de l'alcool méthylique renfermant un peu d'acide chlorhydrique (V. *Méthylglucoside*). Il se fait vraisemblablement en même temps un glycoside isomère.

Prismes, fusibles à 167-169°; très soluble dans l'eau, soluble dans 20 parties d'alcool absolu chaud, très peu soluble dans l'acétone à chaud, presque insoluble dans l'éther. Saveur sucrée. Ce corps n'est dédoublé, ni par l'*infusion de levure*, ni par l'*émulsine*.

β -GLUCOHEPTOSE $C^7H^{14}O^7$. — Sirop résultant de la lactone β -glucoheptonique réduite par l'amalgame de sodium en solution acide.

Phénylhydrazone $C^7H^{14}O^6.Az^2H.C^6H^5$. — On traite 2 parties du sirop par 1,5 partie de *phénylhydrazine*. Fines aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Osazone $C^7H^{12}O^3(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Ressemble tout à fait, comme on pouvait s'y attendre, à la α -glucoheptosazone.

B. — Mannoheptose $C^7H^{14}O^7$

Existe sous forme de *d*-, *l*- et *i*-mannoheptoses.

d-MANNOHEPTOSE $C^7H^{14}O^7$. — Obtenu par Fischer et Passmore (493) en traitant la lactone *d*-mannoheptonique par l'amalgame de sodium en solution acide; pour la purification complète, on transforme en *hydrazone* et on décompose celle-ci par l'*acide chlorhydrique*. Très fines aiguilles réunies en boules, fusibles à 134-135°. Très soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool absolu. Parait cristalliser dans l'alcool méthylique avec 1 molé-

cule d'eau. *Dextrogyre* : $[\alpha]_D + 68^{\circ},6$; il y a multirotation. Non fermentescible par la levure; précipite de sa solution aqueuse par le sous-acétate de plomb.

Hydrazone $C^7H^{14}O^6.Az^2H.C^6H^5$. — Fines aiguilles incolores, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud. Fusibles à $197-200^{\circ}$. Dissous dans l'acide chlorhydrique, il est inactif au moment de la dissolution, mais devient bientôt *dextrogyre*.

Osazone $C^7H^{12}O^5(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Prend naissance lorsqu'on chauffe longtemps l'*hydrazone* avec de l'*acétate de phénylhydrazine* et de l'eau. Aiguilles jaunes très peu solubles dans l'eau et moins dans l'alcool chaud, fusibles vers 200° . En solution dans l'acide acétique cristallisable, *dextrogyre*.

l-MANNOHEPTOSE $C^7H^{14}O^7$. — Se produit, d'après E. Fischer et Smith (494), lorsqu'on réduit par l'amalgame de sodium en liqueur acide, la lactone *l-mannoheptonique* et s'extrait à la façon ordinaire. Sirop ou poudre blanche déliquescente. Ne paraît pas fermenter avec la levure.

Hydrazone $C^7H^{14}O^6.Az^2H.C^6H^5$. — Se précipite bientôt par l'*acétate de phénylhydrazine* d'une solution de *l-mannoheptose*, et peut se faire recristalliser dans l'eau chaude. Aiguilles incolores fusibles vers 196° .

Osazone $C^7H^{12}O^5(Az^2H.C^6H^5)^2$. — S'obtient au bain-marie de la façon habituelle. Aiguilles jaunes, fusibles à 203° , très peu solubles même dans l'alcool chaud.

i-MANNOHEPTOSE $C^7H^{14}O^7$ (494). — Résulte de la lactone *i-mannoheptonique* par l'*amalgame de sodium* en solution acide. Sirop optiquement inactif, non fermentescible par la levure.

Hydrazone $C^7H^{14}O^6.Az^2H.C^6H^5$. — Ressemble à ses isomères, fond à $175-176^{\circ}$.

Osazone $C^7H^{12}O^5(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Aiguilles jaunes, fusibles à 210° .

C. — Galaheptose $C^7H^{14}O^7$

Se produit, d'après Fischer et Behringer (495), lorsqu'on traite l'*acide galaheptonique* par l'*amalgame de sodium en solution acide*.

La *phénylhydrazone* est peu soluble, fond à 199° .

Osazone, fusible vers 220°.

Le *galaheptose* fixe l'*acide cyanhydrique*.

D'après E. Fischer (405, a), il existe même un second *galaheptose*.

D. — Digitalose C⁷H¹⁴O⁶

Kiliani (496), ayant chauffé avec 8 parties d'alcool à 50° centésimaux et 2 parties d'acide chlorhydrique concentré, la *digitaline vraie* bien pure (mais non la *digitaline cristallisée*, qui, d'après Kiliani, est formée pour la plus grande partie de *digitonine cristallisée*), a obtenu, en outre de la *digitaligénine* C¹⁶H²²O², un sirop d'où l'on a pu isoler avec la phénylhydrazine un mélange de glycosazones, avec le brome un *acide glyconique* et en même temps la lactone cristallisée, fusible à 138°, C⁷H¹²O⁵, de l'*acide digitalonique* C⁷H¹⁴O⁶.

Le *digitalonate d'argent* C⁷H¹³O⁶Ag forme de fines aiguilles. La formation de cet acide témoigne de l'existence, dans le sirop précédent, d'un *heptose*, c'est-à-dire du *digitalose*.

Appendice aux heptoses

Alcools à sept atomes d'oxygène et huit atomes de carbone

Rhamnoheptose C⁸H¹⁶O⁷ (1)

Glycose obtenu synthétiquement par Fischer et Piloty (497) en partant du *rhamnose* et renfermant 2CH.OH en plus du *rhamnose*. On le prépare en réduisant l'*acide rhamnoheptonique* par l'*amalgame de sodium* en liqueur faiblement acide (V. *Rhamnohexose*).

On n'a pu encore le faire cristalliser, mais on peut le précipiter sous forme d'*hydrazone* et le régénérer de celle-ci, comme on fait du *mannose* avec la *mannose-hydrazone*. Sirop lévogyre: $[\alpha]_D = + 8^{\circ},4$ environ.

Rhamnoheptose-hydrazone C⁸H¹⁶O⁶.Az²H.C⁶H⁵. — Se précipite à froid des solutions aqueuses du sucre, par l'*acétate de phé-*

(1) V., sur ce nom, la note de la p. 465.

nylhydrazine. Fines aiguilles incolores, fusibles vers 200°; peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

Rhamnoheptosazone $C^8H^{14}O^5 (Az^2H.C^6H^5)^2$. — Se précipite lorsqu'on chauffe pendant dix minutes une solution du sucre avec l'acétate de phénylhydrazine. Fines aiguilles jaunes fusibles vers 200°. Très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid ou chaud.

VII. — Octoses $C^8H^{16}O^8$

A. — Gluco-octose $C^8H^{16}O^8$

α -GLUCO-OCTOSE.

Résulte de la *lactone α -gluco-octonique* réduite par l'*amalgame de sodium* en liqueur acide (498).

L'*hydrate* $C^8H^{16}O^8 + 2H^2O$ forme de fines aiguilles, lentement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool éthylique absolu, plus solubles dans l'alcool méthylique, douées d'une saveur sucrée et offrant toutes les réactions des sucres. *Lévo-gyre*: $[\alpha]_D = -50^{\circ},5$ (rapporté au sucre anhydre), faible multi-rotation. Ne fermente pas avec la levure.

Donne avec l'*acide cyanhydrique* les *nitriles des acides α - et β -glucononiques*, et avec l'*amalgame de sodium* la *α -gluco-octite*.

Phénylhydrazone $C^8H^{16}O^7.Az^2H.C^6H^5$. — Cristallise aisément, peu soluble dans l'eau froide. Aiguilles touffues, fondant à 150°.

Osazone $C^8H^{14}O^6(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Aiguilles jaunes, presque insolubles dans l'eau, recristallisables dans l'alcool, fondant à 210-212°.

β -GLUCO-OCTOSE.

N'a pas encore été préparé à l'état de pureté (V. *Acide β -gluco-octonique*).

B. — *d*-Manno-octose $C^8H^{16}O^8$ (493)

Résulte de la *lactone *d*-manno-octonique* par l'*amalgame de sodium* en solution acide. Sirop incolore, saveur sucrée, très

soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Non fermentescible. Faiblement *dextrogyre*: $[\alpha]_D = + 3^\circ$ environ.

Hydrazone $C^8H^{16}O^7.Az^2H.C^6H^5$. — Fines aiguilles incolores, très peu solubles, même dans l'eau chaude, fusibles à 212° .

Osazone $C^8H^{14}O^6(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Fines aiguilles jaunes presque insolubles dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant.

C. — **Gala-octose** $C^8H^{16}O^8$

Résulte, d'après E. Fischer (495, a), de l'union du *galaheptose* avec l'acide cyanhydrique, etc.

Appendice aux octoses

Alcools à neuf atomes de carbone et huit atomes d'oxygène

Rhamno-octose $C^9H^{18}O^8$

Ce sucre synthétique paraît s'engendrer, d'après Fischer et Piloty (497), lorsqu'on réduit l'*acide rhamno-octonique* par l'amalgame de sodium en solution acide, car il se forme alors un sucre réduisant la liqueur de Fehling et donnant une *osazone* fusible vers 216° .

VIII. — **Nonoses** $C^9H^{18}O^9$

A. — **Glucononose** $C^9H^{18}O^9$

Obtenu par E. Fischer (500) en réduisant l'*acide gluconononique* sirupeux par l'amalgame de sodium en solution acide. Sirop faiblement lévogyre. Ne fermente pas avec la *levure*. Fournit, avec l'*amalgame de sodium*, de la *glucononite*.

Phénylhydrazone $C^9H^{18}O^8.Az^2H.C^6H^5$. — Résulte de ses parties constituantes à froid. Soluble dans 25-30 parties d'eau chaude, et très peu soluble dans l'eau froide ou l'alcool. Fond à $195-200^\circ$.

Osazone $C^9H^{16}O^7(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Se dépose *très lentement*. Aiguilles jaunes, très peu solubles, fusibles à $220-223^\circ$.

B. — Mannononose $C^9H^{18}O^9$

Obtenu par l'acide mannonononique (501) au moyen de l'amalgame de sodium en solution acide. Cristallise en petits agrégats sphériques. Soluble à chaud dans l'alcool à 96°; fond vers 130°.

Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 50^\circ$, aussitôt après la dissolution. Le mannononose *fermente* avec la *levure* tout aussi facilement que le *glucose* ordinaire auquel il ressemble, du reste, beaucoup en tous points.

Hydrazone $C^9H^{18}O^8.Az^2H.C^6H^5$. — Fines aiguilles blanches peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude; fusibles vers 223°.

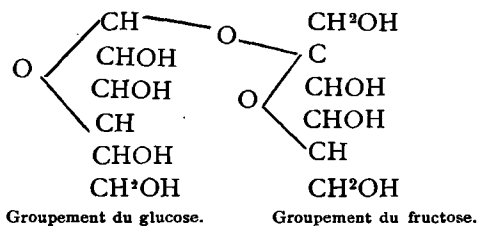
Osazone $C^9H^{16}O^7(Az^2H.C^6H^5)_2$. — Belles aiguilles jaunes, fusibles vers 217°.

Disaccharides ou Saccharoses

*Bioses des hexoses*A. — Sucre de canne ou Saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$

Syn. : *Sucrose* (première partie, p. 103).

V., pour l'*histoire du sucre de canne*, le livre de von Lippmann (502). E. Fischer indique comme formule de constitution du saccharose (503) la suivante (V. première partie, p. 13) :



Le saccharose a été récemment retrouvé dans beaucoup de végétaux, et il doit compter certainement parmi les substances les plus répandues dans le règne végétal.

Le plus souvent, on a conclu à la présence de *saccharose*, lorsqu'on trouvait un hydrate de carbone *dextrogyre* et non réducteur par lui-même, mais qui, après inversion, devient *lévogyre* (ou moins *dextrogyre*) et réduit fortement la liqueur de Fehling. En fait, ce sont là les caractères du *saccharose*, et, dans la plupart des cas, il n'y a pas de critique à faire des conclusions précédentes; seulement il ne faut pas oublier qu'il existe encore d'autres hydrates de carbone, en outre du *saccharose*, se comportant d'une façon semblable à ce point de vue.

On doit citer particulièrement ici les recherches étendues de Müller-Thurgau (504) sur le *saccharose* et le glucose dans les pommes de terre gelées. On a encore trouvé du *saccharose* dans les pois de soja (505), les arachides (Burckhard [506]), dans les feuilles de la betterave, de la canne à sucre (Winter [507]), de la vigne, des pommes de terre non mûres, dans les noix de coco, etc. (V. aussi plus bas).

La présence du *saccharose* dans les céréales a été niée par von Asboth (508); cependant on a indubitablement retiré du *saccharose* du maïs, de l'orge et d'autres céréales (V. plus bas).

Suivant Ladd (509), on trouve dans le *trèfle* 1,2-3,8 et dans le *Phleum pratense* 4,7-7,6 0/0 de *saccharose*.

Dans les *fruits sucrés*, etc., on a trouvé très souvent du *saccharose* à côté du glucose et du lévulose, et nous ne rapporterons ici qu'un petit nombre d'exemples.

Dans les *bananes sèches*, on observe, d'après Niederstaedt (512), 52,5 0/0 de *sucre de canne et de fruit*; suivant Parsons (513), environ 1 0/0 dans les *oranges amères aigrelettes*, et 8 0/0 de *saccharose* dans les *oranges douces*.

Behrend (514) a trouvé, dans le jus de diverses sortes de *pommes fraîches*, jusqu'à 6 0/0 de *saccharose*; au bout de six mois, la moitié environ était passée à l'état de *sucre interverti*.

D'après Kulisch (517), on a 0/0 :

	Saccharose.	Glycoses.
Ananas.....	11,33	1,98
Fraises.....	6,33	4,98
Abricots.....	6,04	2,74
Bananes mûres....	5,00	10,00
Pommes.....	1-5,4	7-13

Dans des *fraises* américaines, Stone (518) a trouvé 4-6 0/0 au plus de *glycose*, mais *pas de saccharose*, car après inversion le pouvoir réducteur avait légèrement diminué.

Dans les caroubes, il existe du saccharose (Berthelot [511]).

Dans les feuilles de betteraves à sucre, Herzfeld (510) a récemment trouvé de nouveau toujours du *saccharose* en même temps qu'un peu de *sucre réducteur*.

Dans les feuilles de betteraves, feuilles de poiriers, pieds de choux-fleurs, feuilles et bulbes d'oignon, aiguilles de pin, Kayser (515) a trouvé, en même temps que du sucre interverti, des quantités notables de *saccharose*; il en a été trouvé aussi par Brown et Morris (516), qui regardèrent ce dernier comme le *premier produit d'assimilation de l'anhydride carbonique* (V. p. 364).

On doit tenir pour absolument indubitable la présence du saccharose dans les végétaux, lorsqu'on réussit à l'extraire en *cristaux*. Cette opération n'est pas toujours facile à exécuter, même lorsqu'on élimine les impuretés par un traitement à l'alcool, etc. On réussit plus aisément à retirer le sucre de canne, à l'état de pureté, en le précipitant à l'état de *sucrate de strontium*, et E. Schulze (519) a repris l'étude de ces méthodes. A l'extrait alcoolique bouillant des substances en expérience, on ajoute un peu d'une solution saturée chaude de strontiane, on fait bouillir encore une demi-heure, on filtre sur l'entonnoir à filtrations chaudes, on lave avec un peu d'alcool, on presse le précipité entre du papier, on reprend par l'eau, on précipite par l'acide carbonique; après filtration pour retenir le carbonate de strontium, on évapore la liqueur, on épuise le résidu par l'alcool, et en évaporant l'extrait sur l'acide sulfurique, on cherche à avoir des cristaux. Au besoin, on répète la précipitation par la strontiane (523). Si l'on a des sirops concentrés, en les faisant bouillir avec de l'alcool absolu, on obtient parfois une poudre formée de petits cristaux purs (Tollens). On a pu retirer le *saccharose* en cristaux des pommes (Kulisch [520]), des *pommes de terre* (tubercules) *non mûres* (Schulze et Seliwanoff [519]), des *germes de pommes de terre étiolés* (519), du pollen de *Pinus silvestris* (521), des carottes (519), des feuilles de vigne ou de pommes de terre (522), du *maïs sucré* et du *maïs badois* (Washburn et Tollens [523], V. aussi Marcacci [524]), de la patate (*Batata edulis*) Stone [525]), des tubercules de cassave (Ewell et Wiley [526]),

des fèves (*Faba vulgaris*), et vraisemblablement des vesces par Maxwell (527), du *Gymnocladus canadensis* par Stone et Test (528). D'autre part, E. Schulze et Frankfurt (519) en ont trouvé dans les grains de froment, seigle, avoine, sarrazin, chanvre, tournesol, pois, soja, café et dans les cosses de pois. On n'a pas trouvé de sucre de canne dans les graines de lupin).

Richardson et Crampton (530) ont trouvé du saccharose dans les grains de froment; Merck (531), dans la racine d'*ipécacuanha*.

FABRICATION DU SUCRE EN GRAND

Ici les substances étrangères accompagnant le sucre, c'est-à-dire le « non-sucre », jouent naturellement un grand rôle. Sur ce « non-sucre organique », nous renvoyons, pour plus de détails, aux monographies de Deghuée (532).

Le sucre réducteur accompagnant le sucre de canne dans la canne à sucre est regardé le plus souvent comme du sucre interverti; cependant, d'après Winter (533), on n'y trouverait pas de lévulose, ce qui est mis en doute par Wiley (534), entre autres. (Le sucre interverti des mélasses peut avoir pris naissance aux dépens du saccharose, pendant la fabrication).

Pour purifier le jus de diffusion tiré des betteraves, ainsi qu'on l'a décrit antérieurement déjà, en outre du traitement par la chaux et l'anhydride carbonique, on a conseillé l'addition d'un grand nombre de substances très diverses, comme le tannin, la magnésie, les composés fluosiliciques, la baryte hydratée, le sulfure de baryum, l'eau oxygénée, etc., mais aucun n'a été l'objet d'un emploi général; dans le procédé Kuthe-Anders (535), comme on fait usage de moins de chaux que dans le procédé habituel, on ajoute de la boue calcaire provenant d'une opération antérieure, ce qui permet d'avoir des jus plus faciles à filtrer. On a encore préconisé l'emploi d'un courant électrique, du carbonate de sodium, et aussi de l'acide fluosilicique, du fluosilicate de plomb, etc. Bien souvent la chaux n'est pas éteinte de manière à faire un lait, mais on ajoute directement la chaux vive au jus de betteraves.

Le charbon d'os est aujourd'hui, du moins en Allemagne, de moins en moins usité pour la purification des jus. Comme les

betteraves s'améliorent et s'enrichissent en sucre, d'année en année, il suffit maintenant de purifier, particulièrement par l'*acide sulfureux* et une *bonne filtration*, pour arriver rapidement à des cuites bien cristallisables.

Pour *évaporer* le jus filtré, on fait souvent usage aujourd'hui d'« *appareils ruisselants* », c'est-à-dire d'*appareils à vide*, dans lesquels le jus à évaporer n'est pas chauffé en une seule grande masse, mais circule en couche mince à travers des tubes chauffés à la vapeur par l'extérieur (536), ou bien sur des tubes ou des vases d'autres formes chauffés intérieurement. Aussitôt que les petites quantités de jus traversant l'appareil ont été de cette façon rapidement concentrées, elles en sortent et se trouvent ainsi exposées moins longtemps à la chaleur que précédemment. Le sirop concentré entièrement, ou presque entièrement, amené à l'état de « *masse cuite* » dans l'appareil à vide (en cuivre ou tout récemment en fer) (537), est maintenant évacué bien souvent, non plus dans des caisses de cristallisation, mais dans de grands vases munis de tubes, pouvant être chauffés, les « *malaxouses chaudes, Sudmaischen* » où, sous l'action d'une température déterminée, et d'une agitation modérée, se poursuit la cristallisation du sucre commencée dans les appareils à vide. Le lendemain, le sucre peut être essoré.

Pour cela, on a recommandé l'usage des turbines « à action continue », d'où l'on peut, de temps à autre, extraire, sans arrêt de la machine, le sucre débarrassé de sirop par la force centrifuge.

Pour extraire plus rapidement le sucre contenu encore dans les eaux-mères de première et deuxième cristallisation, ou de *premier et deuxième jet*, on fait usage, d'après Bock, « de la cristallisation en mouvement », c'est-à-dire que, par un mécanisme particulier, on triture lentement le sirop et l'on arrive ainsi à ce que les cristaux se forment plus réguliers, plus beaux, et aussi en moins de temps que si la masse était restée en repos.

D'après des dispositifs récents, les *cossettes de betteraves*, débarrassées de sucre, ne sont plus, en général, livrées à la consommation étant simplement exprimées, mais on leur fait subir une dessiccation préalable dans des appareils particuliers (ceux de Büttner et Meyer, Mackensen, Petry et Heckmann, et autres).

Lors du raffinage, Soxhlet (538) recommande maintenant la *sciure de bois réduite en poudre fine*, additionnée de *terre à diatomées* ou *kieselguhr* pour la clarification des solutions sucrées.

Herzfeld (539) a donné de nouveaux renseignements sur la *formation des mélasses* par les *sels* ou par les *substances organiques*. Il montre que diverses substances, ajoutées en *petites proportions* aux liqueurs sucrées, diminuent la solubilité du sucre, et agissent aussi comme « dessalants ». Mais si ces substances sont ajoutées aux solutions sucrées, en *plus fortes proportions*, elles accroissent la solubilité du sucre et agissent comme *générateurs de mélasse*, en sorte que l'eau-mère garde plus de sucre que si aucun sel n'avait été ajouté. Par exemple, en ajoutant diverses quantités d'*acétate de potassium* à une solution sucrée, on obtient à 30° des eaux-mères (mélasses) contenant :

	EAU	SUCRE	ACÉTATE DE POTASSIUM	SUCRE pour 100 gr. d'eau contenue dans la mélasse.
1	30,04	64,33	5,63	214,10
2	16,70	50,79	42,51	304,10
3	13,95	45,22	40,86	324,80

Les eaux-mères sirupeuses, obtenues à la même température de solutions de sucre pur, renferment pour 100 parties d'eau, environ 219 grammes de sucre, de telle sorte qu'avec peu de sel il y a diminution, et avec beaucoup de sel, augmentation du sucre resté dans l'eau-mère. On a étudié, surtout en solution étendue, le *chlorure de sodium*, le *chlorure de potassium*, ainsi que d'autres *sels* de potassium, sodium, calcium et *magnésium* et aussi des mélanges de sels à *acides organiques*, tels que ceux qu'on trouve dans les mélasses de betteraves, l'*albumine*, la *dextrine*, la *dextrane*, etc.

Le *raffinose* n'agit pas pis que les sels, mais moins défavorablement que la plupart des sels. Aulard (540) est arrivé à des résultats semblables en ce qui concerne le *raffinose*.

Nugues (541) a encore étudié ces relations et il a trouvé que bien des *sels*, comme le chlorure de calcium, l'acétate ou le lac-

tate de calcium, le sulfate de potassium, le chlorure de potassium, *diminuent la formation des mélasses* en augmentant la proportion de sucre cristallisé, tandis que d'autres sels, comme l'azotate de potassium, les carbonates de potassium et de sodium, ainsi que la potasse et la soude, sont, au contraire, en partie, *d'énergiques générateurs de mélasses*, en empêchant de notables portions de sucre de cristalliser.

PROPRIÉTÉS DU SACCHAROSE

Sur la cristallisation en grands ou petits cristaux, et sur l'influence des substances étrangères à ce point de vue, on possède des observations étendues de Wulff (542); V. aussi Bock (543).

Le *saccharose*, à l'état solide, ne se dissout pas dans la *glycérine* anhydre, tandis que le sirop qui l'imprègne ou les diverses impuretés se dissolvent dans la glycérine (Karcz [544]) (V. *Dosage du saccharose*).

Pour retarder ou empêcher la dévitrification des bonbons de sucre d'orge, etc., on y ajoute souvent du *glucose* ou encore de la *dextrine* (545).

Quoique le *raffinose* se rencontre souvent dans les cristaux de « sucre pointu » et qu'il occasionne la cristallisation du saccharose sous cet aspect, cependant, d'après Herzfeld (546) et Aulard (547), ce n'est pas toujours le *raffinose* qui détermine la formation de ces cristaux « pointus »; ceux-ci peuvent aussi se former dans des sirops exempts de *raffinose*, pourvu que la présence de certains sels, par exemple, des *sels de calcium*, communique à la masse une certaine viscosité.

Herzfeld (548) a fait paraître une table donnant la *solubilité du sucre dans l'eau*, à diverses températures; elle est à peu près d'accord avec une ancienne table due à Flourens, mais elle s'écarte notablement de celles d'autres auteurs. En voici un extrait (100 grammes de solution saturée à t° renferment p grammes de saccharose) :

<i>t</i>	<i>ρ</i>	<i>t</i>	<i>ρ</i>
0	64,18	55	73,20
5	64,87	60	74,18
10	65,58	65	75,18
15	66,33	70	76,22
20	67,09	75	77,27
25	67,89	80	78,36
30	68,70	85	79,46
35	69,55	90	80,61
40	70,42	95	81,77
45	71,32	100	82,97
50	72,25		

DENSITÉ DES SOLUTIONS

Scheibler (549) a calculé les poids spécifiques des solutions de sucre, pour toutes les teneurs pour 100, prises à la température de 15° et rapportées à l'air à la même température: c'est donc une table pour les degrés de Brix à 15°. Une autre table donnée par Scheibler (550) permet la réduction à 15° des lectures faites sur le saccharimètre à d'autres températures. Dupont (551) a également ramené à 15° les degrés de saccharimètre. La table de Vivien, très employée en France, donne le nombre de grammes de sucre contenus dans 100 centimètres cubes de liqueur et la densité correspondante à 15°.

Perier (552) donne cette règle que, si l'on divise par 0,00388 la densité trouvée à 15°, avec 4 décimales, on obtient le nombre de grammes de sucre pour 100 centimètres cubes; par exemple, si le poids spécifique est 1,1746, la richesse est de $\frac{1,1746}{0,00388} = 45$ gr. dans 100 centimètres cubes. Cette relation est suffisamment exacte pour de faibles concentrations, mais non pour de plus fortes concentrations.

POUVOIR ROTATOIRE VIS-A-VIS DE LA LUMIÈRE POLARISÉE

Landolt (553) a déduit des observations de Schmitz et Tollens la formule suivante pour la température de 20° :

$$[\alpha]_D = 66,67 - 0,0095c,$$

où c est le nombre de grammes de sucre par 100 centimètres cubes (les centimètres cubes se rapportant à 4°); pour une solution à 10 0/0, on trouve : $[\alpha]_D = 66^{\circ},575$.

Nasini et Villavecchia (554) donnent la formule :

$$[\alpha]_D = 66^{\circ},438 + 0^{\circ},010312p - 0^{\circ},00035449p^2,$$

pour des solutions de 3 à 65 0/0; on trouve ainsi pour des solutions à 10 0/0 : $[\alpha]_D = 66^{\circ},51$ (à 100 0/0, on aurait 63°,924). Pour des liqueurs très étendues, la rotation s'élève notablement (pour des solutions à un tiers 0/0 : $[\alpha]_D = 68^{\circ},5$), et une formule particulière exprime cet accroissement.

Pribram (555) a trouvé, au contraire, pour des solutions *très étendues des rotations moindres* que pour des liqueurs à 10 0/0.

L'élévation de température amène une légère diminution de rotation; d'après Andrews (556), pour chaque degré centigrade, $[\alpha]_D$ diminue de 0°,0114.

Farnsteiner (557) a fait de nombreux essais sur l'influence qu'exercent sur la *rotation spécifique* du saccharose les sels très solubles, notamment les chlorures alcalins et alcalino-terreux; d'après ceux-ci, la *diminution du pouvoir rotatoire* est très notable, elle croît avec la quantité de sel et aussi la concentration de celui-ci, de telle sorte que, si l'on ajoute de l'eau, l'influence des sels se trouve diminuée. Les chlorures de magnésium, calcium, strontium, baryum exercent une action qui va en décroissant du premier au quatrième, en sorte que l'action est en raison inverse du poids moléculaire. De même pour les chlorures de sodium et de potassium. Par exemple une solution de 1 partie de saccharose, 8,643 parties d'eau, 3,948 parties de chlorure de magnésium, a donné : $[\alpha]_D = 61^{\circ},47$, d'où une dépression de 5°. V. aussi Herles (558).

Décompositions du saccharose

Sur la décomposition du *sucre de canne* par la *chaleur*, la formation de *caramel*, etc., on possède des travaux de Sabanéieff et Antuschewitz (559) ainsi que de Cross, Bevan et Isaacs (560). D'après ces derniers, il s'engendre beaucoup d'*acétone*, lorsqu'on chauffe longtemps le *saccharose* à 150-200°.

D'après Sabanéïeff et Antuschewitz, le *caramel* n'est pas un hydrate de carbone, mais $C^{123}H^{188}O^{90}$ (détermination cryoscopique); lors de sa formation, il y a dégagement d'*anhydride carbonique*.

D'après Mylius (561) et aussi Stone et Tollens (562), le *saccharose*, par distillation avec de l'*acide sulfurique* moyennement étendu, fournit du *furfurol*, mais en très petite quantité. De même, si l'on distille avec de l'*acide chlorhydrique*, il se fait *très peu de furfurol* (Günther et Tollens 563)], d'après de Chalmot (564), au plus 0,2 0/0 du sucre.

Avec l'*acide sulfurique concentré* et l'*α-naphtol*, les solutions de *sucre* donnent de belles *colorations* rouges, que von Udransky rapporte à la formation transitoire de *furfurol* (V. plus bas *Réactions*).

Avec la *résorcine* et l'*acide chlorhydrique*, on observe la *coloration* rouge de Séliwanoff.

Par oxydation ménagée à l'aide de l'*acide chromique*, le *saccharose* fournit, d'après Cross, Bevan et Beadle (565) des substances qui, distillées avec de l'*acide chlorhydrique*, donnent du *furfurol*; ce seront donc des *pentoses*, de l'*acide glucuronique*, peut-être de la *glycosone* ou des substances analogues.

Chauffé longtemps avec un *lait de chaux* à 100°, le *saccharose* produit un peu d'*acide lactique* (Beythien, Parcus et Tollens [566]), il ne se fait *pas de raffinose*.

Par distillation sèche du *saccharose* avec 3 parties de *chaux*, Fischer et Laycock (567) ont obtenu en outre des gaz, de l'eau et beaucoup d'*acétone*, un liquide huileux d'où on a pu isoler, non pas la *métacétone* qui, d'après Fischer et Laycock, n'existe pas, mais de l'*aldéhyde propylique*, du *diméthylfurfurane*, des *carbures d'hydrogène*, etc.

Maumené (568) maintient qu'il se forme un sucre dénué de pouvoir rotatoire, l'*inactose*, lorsqu'on chauffe le *saccharose* avec de l'azotate d'argent neutre. On doit ajouter en même temps très peu de soude (0,1-0,2 0/0).

Les *solutions* concentrées de *saccharose* se décomposent peu à peu par l'ébullition. Von Lippmann a mis en lumière les pertes qui se produisent en grand pour cette raison, et Wohl a trouvé que le *sucre interverti* formé tout d'abord se détruit ensuite de

son côté, en sorte qu'il y a diminution de la rotation gauche et aussi du pouvoir réducteur (*reversion*).

Les solutions de sucre étendues, renfermant des substances légèrement alcalines, se décomposent d'autant plus, lors de l'évaporation, que la température est plus élevée. Il faut faire attention à cette destruction du sucre dans la concentration du jus de betteraves. Herzfeld (370) en a fait une étude approfondie.

D'après Eckleben (369), des solutions concentrées de sucre de canne s'invertissent lentement lorsqu'on les chauffe à 120°, un peu plus vite en présence d'*acide carbonique*, beaucoup plus vite en présence d'un peu d'*acide acétique*.

En présence de *glycérine*, cette *inversion* se trouve accélérée d'après Donath (371); au contraire, d'après Bordt (372), elle se trouve ralentie.

Dans des circonstances encore mal connues, le *saccharose* peut, d'après von Lippmann (372, a), engendrer des *acides mellique* et *pyromellique*, en même temps que des *substances humiques*.

Maumené (372, b) a fait de nouvelles communications relatives à l'action du *permanganate de potassium* sur le *sucre*.

Pour ce qui est de l'*inversion* avec les acides, il y a lieu de citer particulièrement les recherches étendues de Gubbe (373), au sujet de l'influence qu'exercent, sur les produits formés, les quantités variables d'*acide chlorhydrique* employé pour l'*inversion*. Il est bon, lors de l'*inversion*, de ne pas employer trop d'*acide chlorhydrique* et de laisser la température s'élever un peu au-dessus de 68° (V. Herzfeld et les règlements pratiques de la loi sur les sucres). Wohl (376) a trouvé que, à 100°, il suffit de quantités extrêmement petites (0,1 0/0) d'*acide chlorhydrique*, pour amener l'*inversion* des solutions de *saccharose* (V. aussi Ost [377]).

D'après Bishop (378), il suffit de 0st,3 d'*acide chlorhydrique* dans une solution de 8 grammes de *saccharose* occupant 50 centimètres cubes, pour amener l'*inversion* complète. S'il y a un peu de *dextrine* dans la liqueur, elle n'est pas attaquée.

A 100°, les acides, même très faibles, invertissent plus vivement qu'à la température ordinaire : par exemple de l'*acide succinique* 1/100 normal, intervertit 4.000 fois plus vite à 100° qu'à 25° (Trevor [377, a] ainsi que Bräutigam et Hauer [377, b]); Kablukoff et Zacconi (373) ont, à l'imitation d'Ostwald, com-

paré la *force inversive* de divers *acides* vis-à-vis du *saccharose*, soit en solution aqueuse, soit en solution alcoolique. Ils trouvent que, toujours, c'est l'*acide chlorhydrique* qui agit le plus rapidement (constante 100); l'*acide sulfurique* agit plus lentement (54,8; l'*acide monochloracétique* agit rapidement, l'*acide trichloracétique* très lentement. En présence d'alcool, les rapports des vitesses sont un peu différents.

V., sur l'action de l'*acide fluorhydrique* et des *fluorures* vis-à-vis du sirop de sucre, Herzfeld et Paetow (579); sur celle de l'oxyde ferrique, Schachtrupp et Spunt (580).

Les *mélasses* ou *jus sucrés* renfermant des sels d'acides organiques faibles peuvent être additionnés d'acide sulfurique ou phosphorique, jusqu'à changement de couleur du tournesol, et chauffés quelque temps, sans qu'il y ait d'inversion sensible (Prinsen-Geerligs [574]).

Les solutions de sucre dissolvent un peu d'*oxalate de calcium*; une solution à 5 0/0 dissout 0,024 0/0 de ce sel (Wehmer [581]).

D'après Pecht (582), les solutions sucrées formeraient aisément des émulsions avec les *corps gras*.

L'*alumine* et l'*oxyde de chrome hydraté* se dissolvent à peine dans les solutions de sucre, même en présence d'un peu de potasse (583).

Zuntz (584) a fait voir que le *sucre de canne* n'est pas seulement, en général, une bonne nourriture, mais qu'en outre il relève les forces *très rapidement*. V. aussi Harley (585) et Oliver (586).

Le *saccharose* peut encore servir à la nourriture des animaux que l'on veut engraisser (V. aussi Lawes, Märcker, Henneberg, von Werther [586, a], F. Lehmann [586, b]).

Fermentation du saccharose

Des produits de fermentation du *saccharose*, Henninger et Sanson (588) ont isolé un peu de *glycol isobutylénique*.

D'après Schardinger (589), des solutions de saccharoseensemencées du *Bacillus acidi lævolactici*, en présence d'un sel nutritif, donnent de l'*acide lactique gauche* optiquement actif.

Lors de la *fermentation* du *jus de canne à sucre* avec une

levure particulière, il se fait, d'après Marcano (390), entre autres produits, un peu d'*alcool méthylique*.

Liesenberg et Zopf (591) ont fait voir que, lors de la *fermentation mucilagineuse du saccharose* par le leuconostoc, il se fait toujours, comme produit principal, de l'*acide lactique*.

INVERSION DU SACCHAROSE PAR LES FERMENTS

Il a été admis, jusqu'à présent, que le saccharose ne s'invertit pas seulement par la *levure* elle-même, mais encore par l'eau qui a été mise à digérer avec la *levure*, puis filtrée, c'est-à-dire par l'*eau de levure*, celle-ci renfermant un ferment soluble dans l'eau, l'*invertine*. O'Sullivan (587) contredit ce fait : d'après lui, l'*eau de levure ne produit aucune inversion*, si la levure est bien saine et l'*eau de levure parfaitement filtrée et clarifiée* par l'emploi de pâte de papier ; car la levure saine ne cède pas à l'eau d'*invertine* (invertase).

Sur la *vitesse* avec laquelle des quantités variables d'*invertine* intervertissent le *saccharose* à diverses températures, Tammann (592) a fait des travaux et construit des courbes qui montrent que plus il y a d'*invertine* et plus grande est la vitesse. D'après Tammann, la *diastase* aussi transforme à la longue le *saccharose*.

De tels dédoublements par les ferments sont, en général, incomplets, et surtout les produits de dédoublement agissent pour entraver la réaction aussitôt qu'ils atteignent une certaine proportion.

D'après E. Fischer et Lindner (587, a), le saccharose s'invertit et fermente par le *Saccharomyces Marxianus*, mais non par le *Saccharomyces octosporus*.

Combinaisons du saccharose

SUCRATES OU SACCHARATES

Pour résoudre la question de savoir si les *sucrates* sont des produits d'addition du sucre avec les bases ou bien des combinai-

sons salines, formées par substitution d'un atome métallique à l'hydrogène du sucre, Stromeyer (593) a préparé de nouveau différents sucrates, et trouvé que la composition des *sucrates* des bases alcalines séchés à 100-110° répond à celle de *produits d'addition*, et que des formules comme $C^{12}H^{20}O^{11}Ba + H^2O$ doivent être écartées, parce qu'à 150° et plus, il ne se dégage presque pas d'eau. Le *sucrate de plomb* offre une composition différente.

Sucrate monobarytique $C^{12}H^{22}O^{11}.BaO$. — Des solutions de 30 grammes de *sucre* dans 450 grammes d'eau et de 20 grammes de *baryte hydratée* dans 100 grammes d'eau déposent, après ébullition et refroidissement, le *sucrate* en cristaux assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

D'après Zscheye et Mann (594), on obtient aussi du *sucrate de baryum* par addition de *chlorure de baryum* et d'un *alcali* à des *solutions sucrées*.

Sucrate monocalcique $C^{12}H^{22}O^{11}.CaO$. — On dissout en agitant 4^{gr},9 de *chaux en poudre* dans une solution de 45 grammes de *saccharose* dans 470 grammes d'eau. On filtre et l'on précipite par l'alcool. Poudre blanche soluble dans l'eau (V. aussi Petit [595]). En présence d'une plus grande quantité de *chaux*, on obtient le *sucrate sesquicalcique* de Soubeyran.

Sucrate tricalcique $C^{12}H^{22}O^{11}.3CaO$. — S'obtient à l'ébullition.

Sucrate diploombique $C^{12}H^{18}O^{11}Pb^2$. — S'obtient lorsqu'on fait bouillir ensemble des solutions de *sucrate monocalcique* et d'*acétate de plomb*, ou encore en précipitant par l'alcool le mélange de ces mêmes solutions. Poudre dense cristalline, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides.

En présence d'une plus grande quantité de *chaux*, il se fait des produits plus basiques. L'*ammoniaque* précipite des solutions mixtes de *sucre* et d'*acétate de plomb*, des *sucrates* de composition variable.

On sait que les solutions de *saccharose* dissolvent assez de *chaux* (150 centimètres cubes de solution à 100/0 dissolvent plus de 1 gramme de *chaux*); cependant, d'après Stone (596), elles ne dissolvent que de *très petites* quantités de magnésie.

Le *sous-acétate de plomb* ne précipite pas, il est vrai, les solutions alcooliques pures de *saccharose*; mais, lorsque la liqueur renferme des sels ou substances précipitant par le *sous-acétate de plomb*, il produit une notable *diminution de polarisation*, de

telle sorte que, dans ces circonstances, il doit s'engendrer un *sucrate* (Claassen [597]).

Athenstädt (598) et Evers (599) ont donné des recettes pour la préparation de *sucrates ferriques exempts d'alcalis*. Le *sucrate* est soluble dans l'eau sucrée.

COMBINAISONS AVEC D'AUTRES SUBSTANCES

Saccharose hexabenzoylique $C^{12}H^{16}O^5(C^7H^5O^2)^6$. — Obtenu par Skraup (600), suivant le procédé Baumann-Schotten, par le *chlorure de benzoyle* et la *lessive de soude* à 10 0/0. Cristallisé, fusible à 109°.

Saccharose heptabenzoylique $C^{12}H^{15}O^4(C^7H^5O^2)^7$. — Obtenu par Panormow (601), à l'aide de la *lessive de soude* à 20 0/0; fusible à 89°. V. en outre Kueny (602) sur les *éthers benzoyliques*.

D'après Schiff (603), le *saccharose* contracte des combinaisons peu stables avec *diverses aldéhydes*, avec l'*acétone*, le *camphre*, mais non avec l'hydrate de chloral, l'acide pyruvique, le glyoxylate de calcium.

On dissout le *saccharose* dans l'*acide acétique* faiblement étendu, et l'on procède comme pour la préparation des combinaisons correspondantes du *glucose* (V. ce mot).

Composés blancs, amorphes, décomposables par l'eau, formés de molécules égales de sucre et d'autres substances, par exemple :

Ænanthol et saccharose $C^7H^{14}O.C^{12}H^{22}O^{11}$.

Camphre et saccharose $C^{10}H^{16}O.C^{12}H^{22}O^{11}$. — Ce *dérivé du camphre*, séché sur l'acide sulfurique, ne possède plus l'odeur du camphre.

Réactions du saccharose

Schwartzkopf (604) évapore dans une capsule de platine l'eau des sucreries où l'on veut rechercher le sucre et chauffe le résidu jusqu'à *caramélisation*; il estime alors la quantité de *sucre* d'après l'*anneau brun* plus ou moins visible qui s'est formé.

On peut encore employer pour cela la réaction de l' α -naphтол recommandée par Molisch; d'après M. Müller et Ohlmer (605),

un mélange de 2 centimètres cubes d'eau, cinq gouttes d'une solution alcoolique à 20 0/0 d' α -naphтол et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, bien exempt d'acide azotique donne une coloration rouge, d'autant plus intense qu'il y a plus de sucre. La limite inférieure pour la réaction est de 1 gramme de sucre pour 500 litres d'eau (1 : 500.000).

Le *camphre* et le *menthol* donnent aussi avec le *sucre de canne*, en présence d'*acide sulfurique* des colorations rougeâtres (Lindo [606]).

L'essai par le *camphre* doit, d'après Neitzel (607), être préféré à celui par l' α -*naphтол*, parce que, quoique un peu moins sensible, il n'est pas troublé par la présence des nitrates. Neitzel applique aussi ces réactions colorées au *dosage quantitatif*.

Si l'on chauffe avec du *sulfate de cuivre* des solutions *concentrées* de *saccharose*, il se dépose, d'après Monnet (608), du *cuivre métallique* finement cristallisé; mais, si l'on emploie des solutions alcalines de cuivre, le *cuivre* se dépose amorphe.

On a fait beaucoup de travaux sur la question de savoir si les *substances pectiques des betteraves* gênent le dosage du *saccharose*, comme elles gênent l'industrie du sucre de betteraves. On peut conclure des travaux de Pellet, Weisberg, Herzfeld, Winter et autres, que, dans les dosages de sucre, si l'on ajoute une quantité suffisante de *sous-acétate de plomb*, les *substances pectiques* sont éliminées de manière qu'elles n'agissent plus sur la lumière polarisée, et, comme, d'après Battut et d'après Weisberg, on peut aussi par la *chaux* et l'*acide carbonique* les éliminer de façon que leur rotation ne soit plus appréciable, il en résulte que, dans l'industrie du sucre de betterave, les *substances pectiques* passent pour la plus grande partie dans la boue calcaire. Mais il est douteux que ce soit toujours le cas d'une façon complète.

Dosage quantitatif du saccharose

a. — PAR POLARISATION

a. Polarisation directe. — Nasini et Villavecchia (554) se sont occupés de la détermination précise du *poids normal* (c'est-à-dire de la quantité de sucre qui, dissoute à 17°,5, de façon à faire 100 centimètres cubes, correspond à 100 divisions de l'échelle,

si le sucre est pur); ils ont trouvé parfaitement exact le poids de 26^{sr},048 pour les *polarimètres* allemands à *compensateur de quartz* (appareil à teinte sensible de Scheibler-Soleil, appareil à pénombre de Schmidt-Hänsch); celui des appareils français à compensateur est de 16^{sr},318, correspondant à 1 millimètre de quartz, il est donc plus fort que celui qui était prescrit jusqu'à ce jour, savoir 16^{sr},19.

D'après Landolt (610), si l'on emploie des fioles de 100 grammes d'eau jaugées, non à 17°,5, mais à 4°, et par conséquent, un peu plus petites que celles dont on a fait usage jusqu'ici, le poids normal du saccharose est de 25^{sr},999 ou, en chiffres ronds de 26 grammes.

Le détail des conditions nécessaires pour l'exécution parfaite des opérations se trouve rassemblé dans les règlements pratiques (611) de la loi allemande sur les sucres, du 31 mai 1891.

Lorsqu'on décolore les solutions sucrées, en vue des analyses optiques, il est important de savoir que, comme l'a trouvé antérieurement Scheibler, le *saccharose* est absorbé en quantité non négligeable par le *charbon d'os*. Cependant, ceci n'a lieu (ou particulièrement) qu'en solution *neutre*; en présence d'acide acétique, l'absorption est très faible (Bauer [612]), mais il faut alors prendre garde à l'inversion. Le *charbon de sang* absorbe plus de sucre que le *charbon d'os* (613).

Si les solutions ne sont pas parfaitement claires, on ajoute, avant de compléter le volume, un peu d'*alumine hydratée*, mise en suspension dans l'eau; ce corps retient, lors de la filtration, les particules très fines qui troublaient la liqueur.

β. *Polarisation avec inversion*. — Si, dans le sucre à essayer, il n'existe pas d'autre substance active que le *saccharose*, la *polarisation directe* fournit la richesse exacte en sucre; mais s'il y a, en outre du sucre interverti ou d'autres substances actives, il faut *intervertir* le sucre par l'*acide chlorhydrique*, afin de faire passer à *gauche* la *rotation droite* du saccharose. Par suite, on observe soit une *rotation gauche*, soit au moins une grande *diminution de la polarisation*; de cette diminution ou de la *somme S des degrés à droite lus primitivement et des degrés à gauche lus après inversion*, on déduit la richesse en *saccharose*.

Il y a lieu alors d'effectuer correctement les opérations de

l'inversion des solutions sucrées à l'aide de l'acide chlorhydrique et *l'examen polarimétrique des produits de l'inversion*.

Pour les conditions d'inversion où se sont placés Reichardt et Bittmann, ainsi que Creydt, la rotation gauche qui correspond à 100° de rotation droite primitive a été trouvée, à 20°, égale à — 32°,4 par Landolt et Rathgen (614); Herzfeld (615) l'a fixée à 32°,66, pour les modes opératoires décrits dans les « règlements pratiques » et qu'on doit suivre exactement; d'autres ont trouvé encore d'autres nombres : ainsi Wolf (616), — 32°,54; Herles (617), — 31°,77, Gubbe (618) à peu près — 32°. Ces nombres dépendent de la quantité d'*acide chlorhydrique* employé; car, si l'on emploie une grande proportion d'acide chlorhydrique, l'inversion s'accompagne d'une légère décomposition du *lévulose*, qui se traduit déjà par une coloration jaune sensible, ainsi que par une diminution de la rotation vers la gauche, et, en outre, la présence d'acide chlorhydrique exerce une influence sur la rotation spécifique (Gubbe).

On pèse la moitié du poids normal allemand, soit 13^{gr},024 de sucre, et on le dissout dans 75 centimètres cubes d'eau dans une fiole de 100 centimètres cubes. On ajoute, en agitant, 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 38 0/0 (densité 1,188), on chauffe aussi rapidement que possible à 67-70°, dans un bain-marie chauffé un peu au-dessus de 70°; ce qui exige environ deux à trois minutes, puis on maintient cinq minutes, en remuant la fiole, la température à 67-70° (s'il est possible à 69°). La température est donnée par un thermomètre plongé dans la fiole. Alors on refroidit rapidement, on remplit jusqu'au trait les 100 centimètres cubes, et l'on polarise dans un tube de verre entouré d'une enveloppe remplie d'eau, autant que possible à 20°.

Si S est la somme des degrés à droite avant inversion (trouvés pour une solution de 26^{gr},048 de sucre, dans 100 centimètres cubes d'eau), et du double des degrés à gauche après inversion (car on n'a interverti que la moitié du poids normal du sucre) et *t* la température de la liqueur, on obtient Z, la richesse pour 100 en sucre pur (V. Herzfeld [619]):

$$Z = \frac{100S}{142,66 - 0,5t},$$

ou à 20°:

$$Z = \frac{100S}{132,66}.$$

L'inversion du saccharose par l'acide oxalique, au lieu d'acide chlorhydrique, ne fournit, d'après Herzfeld et Krone (620), pas de résultat utilisable pratiquement.

Lorsque le *raffinose* (V. ce mot) accompagne le *saccharose*, on doit faire usage d'autres formules, parce que le *raffinose* change lors de l'inversion son pouvoir rotatoire, lequel s'abaisse de $+ 104^{\circ}$ à $+ 53^{\circ}$, et que 100° de rotation primitive à droite du *raffinose* se changent après inversion en $51^{\circ},24$.

On peut doser à la fois le *sucre* et le *raffinose* en suivant les indications données par Herzfeld (621). Les formules d'Herzfeld dérivent, sauf de légères modifications, de celles trouvées primitivement par Creydt (622). Les indications suivantes se trouvent dans les règlements pratiques de la loi allemande des sucres (611).

On mesure la polarisation directe P du sucre à essayer, puis celle qu'on observe après dilution et inversion; on ramène cette seconde polarisation à la concentration primitive et l'on a ainsi I.

(P — I est la *diminution de polarisation* [si I était gauche ou négatif, on ajouterait naturellement les degrés P et I].) On calcule alors le saccharose Z et le *raffinose* anhydre R par :

$$Z = \frac{0,5124 P - I}{0,839} \quad \text{et} \quad R = \frac{P - Z}{1,852}.$$

Gérard a donné des transformations des formules précédentes (623).

Lors de la polarisation du sucre, des phénomènes semblables à ceux que fournit le *raffinose* peuvent provenir aussi d'autres produits indéterminés de la décomposition du sucre, en sorte que de faibles quantités de *raffinose* trouvées par la méthode précédente ne doivent pas être regardées comme certaines (Herzfeld [624]).

Sur le dosage simultané du *saccharose*, du *sucre interverti* et du *raffinose* à l'aide de la méthode par le cuivre, V. Preuss et Herzfeld (625).

Sur le dosage du saccharose dans les *liqueurs*, le *chocolat*, les *bonbons*, etc., V. Rathgen (626), Bishop (627) et autres, puis les

règlements pratiques de la loi allemande des sucres, ainsi que le procédé Wiley (628).

Lindet (629) opère l'inversion des *solutions de saccharose* ou encore de *raffinose* par l'*acide chlorhydrique* et la *poudre de zinc*, et, d'après ses données, il obtient des résultats exacts.

O'Sullivan et Tompson (630) intervertissent à l'aide de la *levure*.

Pour obtenir la quantité de sucre pur cristallisé qu'on pourrait espérer retirer du sucre brut, autrement dit la *valeur de rendement* ou de *raffinage*, on a le plus souvent coutume, dans le commerce, de prendre la teneur pour 100 en *sucre* estimée au polarimètre, diminuée de cinq fois la *teneur pour 100 en cendres* et de deux fois la *teneur pour 100 en sucre interverti* (630, a). (V. aussi Wichelhaus [630, d]).

Depuis longtemps Scheibler a recommandé, pour obtenir la teneur en sucre pur cristallisé, un procédé fondé sur ce qu'une solution alcoolique saturée de sucre, au sein de laquelle on met digérer le sucre brut à essayer, ne dissout pas de sucre, mais seulement les impuretés. On lave donc le sucre avec la liqueur indiquée, puis avec de l'alcool étheré saturé de sucre, et l'on polarise le résidu (630, a).

Pour obtenir aussi la *teneur en sucre pur cristallisé du sucre brut et autres produits analogues*, Karcz (630, b) a donné une méthode fondée sur ce fait que la *glycérine anhydre* pure doit bien dissoudre les impuretés sirupeuses qui accompagnent le sucre, mais *non le sucre cristallisé* ; on fait digérer le *sucre brut* avec la *glycérine*, on sépare celle-ci par essorage à la trompe, et l'on polarise la glycérine après dilution avec l'eau dans certaines proportions. Strohmer et Stift (630, c) ont essayé cette méthode et ne l'ont pas jugée favorablement, parce que, d'après eux, la *glycérine*, même lorsqu'elle est, ce qui est difficile à obtenir, réellement anhydre, *dissout un peu de sucre*, et aussi, d'autre part, parce qu'elle peut causer par « dessalement » un accroissement de sucre cristallisé. Il peut se faire à l'occasion que les deux causes d'erreur se compensent, mais la chose reste cependant incertaine.

b. — PAR LA LIQUEUR DE FEHLING APRÈS INVERSION

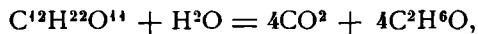
Allihn, Lehmann, Preuss, Gerken, Herzfeld, ont apporté de nouvelles données. Nous transcrivons ici un extrait de la table (milligrammes) de Herzfeld, Preuss et Gerken (631). On ajoute à la solution de 13^{sr},024 de sucre dans 75 centimètres cubes d'eau 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 38 0/0 de HCl, on intervertit à 69°, et l'on complète le volume à 100 centimètres cubes; on a ainsi une liqueur dont on prélève 50 centimètres cubes pour les étendre à 1 litre. On neutralise 25 centimètres cubes de cette solution par 25 centimètres cubes d'une solution de 1^{sr},7 de carbonate de sodium dans 1 litre, et l'on fait bouillir trois minutes avec 50 centimètres cubes de liqueur de Fehling (préparée d'après Soxhlet). On étend alors d'un égal volume d'eau, on filtre l'oxyde cuivreux sur un filtre d'amiante, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on réduit par l'hydrogène et l'on pèse.

Saccharose.	Cuivre.	Saccharose.	Cuivre.
40	79	110	216,1
45	89,2	115	225,3
50	99,3	120	234,6
55	109,4	125	243,9
60	119,5	130	252,9
65	129,4	135	261,9
70	139,3	140	270,9
75	149,1	145	279,9
80	158,9	150	288,8
85	168,6	155	297,5
90	178,2	160	306,1
95	187,8	165	314,7
100	197,3	170	323,3
105	206,7		

c. — PAR FERMENTATION

Cette méthode très ancienne, maintes fois usitée et recommandée, repose sur la transformation du sucre en alcool et anhydride carbonique par addition de *levure*, et le dosage de

l'un ou l'autre de ces deux produits. En général, les résultats ne sont qu'approchés, parce que l'action de la levure sur le sucre n'a pas lieu tout à fait suivant l'équation :



mais qu'il se fait toujours de petites quantités d'autres produits (environ 6 0/0 du sucre, d'après Pasteur, surtout de l'acide succinique et de la glycérine) et, en particulier, parce que l'action de la levure peut varier toujours, suivant la variété employée, suivant qu'elle est fraîche ou ancienne, suivant la nourriture qu'on lui fournit, et aussi la température. Sur la nourriture de la levure, V. Tollens et Stone (632).

Jodlbauer (633) a essayé récemment de rendre ces méthodes dignes de confiance en précisant bien les conditions à réaliser. Il recommande de sécher de la levure fraîche sur du plâtre, d'ajouter de cette levure à la solution sucrée la moitié au moins du poids du sucre, de laisser fermenter à 34°, et de doser l'*anhydride carbonique*. Pendant la fermentation, on fait circuler dans l'appareil un courant d'hydrogène ; le saccharose donne ainsi, d'après Jodlbauer, 49,04 0/0 d'anhydride carbonique.

DOSAGE DU SUCRE DANS LES BETTERAVES A SUCRE

On a aujourd'hui bien souvent remplacé par d'autres méthodes (V. plus bas) la méthode autrefois généralement employée de la « *polarisation du jus* », dans laquelle on ajoutait 10 centimètres cubes de sous-acétate de plomb à 100 centimètres cubes de jus de betteraves pressées, et où l'on polarisait la liqueur filtrée ; on doit seulement faire remarquer que si, pour la polarisation du jus, on obtient des liqueurs filtrées, colorées et troubles, il suffit, d'après Frola (634), d'ajouter 2 gouttes d'*ammoniaque* et de filtrer, pour avoir une clarification parfaite.

Le sucre contenu dans les betteraves est maintenant en général retiré de quantités pesées de betteraves divisées, par *extraction* ou *digestion* (V. plus bas) avec l'alcool ou l'eau, et dosé par polarisation des extraits.

Pour les *analyses de betteraves*, on peut soit réduire en pulpe

par râpage la *betterave entière*, soit en détacher par râpage des *portions en forme de segments*, ou bien encore on enlève à l'emporte-pièce des *morceaux cylindriques* de la partie la plus épaisse de la betterave, on les divise, et on les soumet à l'analyse. On peut opérer d'un coup le prélèvement de *portions cylindriques* et le râpage de celles-ci, en perçant les betteraves à l'aide de *vrilles à surface rugueuse formant râpes*, construites par Keil et Dolle et autres. La pulpe ainsi obtenue tient, en général, un peu plus de sucre (0,3-0,40/0) que toute la betterave en moyenne, parce que, d'après les recherches de Marek, Briem et autres, la partie moyenne des betteraves est un peu plus riche que les parties supérieure et inférieure (V. aussi [635, 636]).

L'*extraction* de la pulpe de betterave se fait dans des appareils particuliers à reflux, indiqués d'abord par Scheibler et modifiés par Sickel et autres; pour la *digestion*, on place la pulpe dans de petites fioles de capacité déterminée, on l'humecte d'alcool ou d'eau, et l'on chauffe (ou bien, on ne chauffe pas, si la pulpe a été, par l'emploi de râpes convenables, obtenue à un état suffisant de finesse); puis on ajoute tôt ou tard du sous-acétate de plomb en quantité suffisante.

On distingue ainsi les méthodes de:

Polarisation	{	à l'alcool	}	froid
			}	chaud
	{	à l'eau	}	froide
			}	chaude

On polarise donc les liqueurs filtrées. On peut voir, sur ces diverses méthodes, les livres de Frühling et Schulz, ainsi que ceux de Sidersky sur l'analyse des sucres, et aussi les nombreux mémoires de Degener, Pellet, Stammer, Claassen et autres.

Suivant les résultats de très nombreuses recherches comparatives de Petermann et autres, ces méthodes fournissent des résultats concordants; cependant, tout récemment encore, quelques chimistes, par exemple Claassen (637) et Krøker (638) ont obtenu par l'épuisement à l'alcool des nombres moins élevés que par l'épuisement à l'eau.

B. — Lactose ou Sucre de lait $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

V. première partie, p. 142.

Le *lactose* renferme, comme on sait, à l'état d'union, les groupes du glucose et du galactose ; des deux groupes aldéhydiques de ces deux glycoses, on trouve encore subsistant, d'après E. Fischer (639), celui du *glucose* (*dextrose*) ; quant à celui du *galactose*, il est uni avec deux hydroxyles du *glucose*, par perte d'eau, comme cela a lieu dans l'*acétal*, en sorte que le pouvoir réducteur ne se manifeste plus de ce côté ; ou bien encore, si le *galactose* possède une *constitution éthylénoxydique*, un hydroxyle de ce dernier s'unit à l'hydroxyle du *glucose* avec formation d'eau (640). (On pourrait croire, d'après cela, que le *sucre de lait* possède la moitié du pouvoir réducteur du *glucose* ; comme son pouvoir réducteur est environ les $\frac{2}{3}$ de celui du glucose, il faut qu'il y ait rupture partielle de la liaison précédente pendant l'ébullition avec la liqueur de Fehling, ou encore qu'il se produise un phénomène particulier de complication [Tollens]).

Le sucre de lait des gamooses d'Égypte serait, d'après Pappel et Richmond (641), différent du lactose ordinaire et l'on a proposé pour lui le nom de *tewfikose* (V. p. 498) (?). Avant qu'on n'ait quelque confirmation, on ne doit pas regarder ceci comme sûr, d'autant plus que Denigès (642), tout récemment, a trouvé parfaitement identiques les sucres tirés des laits de la femme et de six animaux différents, et a reconnu qu'ils ne se distinguaient du *lactose* habituel par aucune propriété.

À côté du lactose, on trouve encore, d'après Denigès, d'autres substances optiquement actives dans le sérum de différents laits.

On ne sait pas encore au juste de quelles substances dérive le *lactose* du *lait*, ni si le *groupe galactosique* du *lactose* tire son origine de la nourriture ; cependant Muntz (643) a fait remarquer à ce sujet que, dans la nourriture journalière des vaches, par exemple, le *foin de luzerne*, on trouve des hydrates de carbone (*galactane*, etc.) fournissant en abondance assez de *galactose* pour donner naissance au *lactose* contenu dans le lait de chaque jour.

Il est possible qu'il y ait aussi, dans l'organisme, transforma-

tion en *galactose* du groupe *glucosique* de l'amidon contenu dans la nourriture, ou encore du *glucose* circulant dans le sang (C. Voit [644], Cremer [643]).

D'après Lobry de Bruyn et Franchimont (646), le *lactose* se dissout dans l'*alcool méthylique ammoniacal*, en formant une combinaison azotée cristallisée.

Le *sucre de lait* s'intervertit difficilement, comme on sait, et l'*acide citrique* est, d'après Jones (647), sans action. Pour *hydrolyser* le *lactose* dans un but analytique, Ost (648) chauffe au bain-marie bouillant, pendant cinq à huit heures, 1 partie de sucre de lait avec 80-90 parties d'acide chlorhydrique à 0,6 0/0 (V. aussi *Galactose*).

D'après Fischer (649), le *lactose* est dédoublé par l'*émulsine* en *dextrose* et *galactose*.

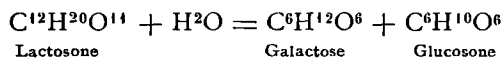
Traité par l'*acide chromique*, le *lactose* engendre, suivant Cross, Bevan et Beadle (650) des substances qui, par distillation avec l'acide chlorhydrique, donnent du *furfurol*.

Avec le brome, le *lactose* donne de l'*acide lactobionique* $C^{12}H^{22}O^{12}$ (E. Fischer et J. Meyer [651]); avec l'*acide cyanhydrique*, puis la baryte, l'*acide lactose-carbonique* $C^{13}H^{24}O^{13}$ (E. Fischer et Reinbrecht [652]).

Le *lactose* s'unit au mercaptan (653), en présence d'un peu d'acide chlorhydrique pour donner un *mercaptal*.

Avec la *phénylhydrazine*, le *lactose* fournit, comme on sait, la *phényllactosazone* $C^{12}H^{20}O^9$ ($Az^2H.C^6H^3$)²; si l'on triture celle-ci avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se fait, d'après Fischer (639) de la *lactosone*, en même temps que du chlorhydrate de phénylhydrazine. La liqueur renfermant celle-ci, traitée à froid ou à une douce chaleur par l'acétate de phénylhydrazine, régénère l'*osazone*.

La *lactosone* chauffée avec de l'acide chlorhydrique étendu s'hydrolyse, en donnant du *galactose* et de la *glucosone* :



Par suite la liqueur hydrolysée, traitée par l'acétate de phénylhydrazine, fournit à froid de la *glycosazone* et à chaud de la *galactosazone*.

Lactose octacétique $C^{12}H^{14}O^3$ ($C^2H^3O^2$)⁸. — Schmöger (654) a obtenu aisément ce produit préparé par Herzfeld, en chauffant jusqu'à commencement de réaction, mais pas plus loin, un mélange de *lactose* avec l'*anhydride acétique* et l'*acétate de sodium*, puis versant dans l'eau et arrosant d'alcool la masse visqueuse qui cristallise alors et peut être recristallisée dans l'alcool chaud, ou mieux encore dans un mélange d'alcool et de chloroforme. Fusible vers 85°, après recristallisation au sein de l'alcool; à 95-100°, après recristallisation dans le mélange alcool-chloroforme.

Faiblement lévogyre: $[\alpha]_D = -3^{\circ},5$. Pas de multirotation ni paucirrotation.

Avec l'*anhydride acétique* seul (Schützenberger), Schmöger a obtenu des produits amorphes de composition sensiblement la même, et d'où l'on n'a pu retirer que très difficilement un peu d'*octacétate* cristallisé. (Peut-être y a-t-il lieu de chercher dans ces corps un octacétate isomère. V. *Glucose pentacétique*. Tollens).

Lactose hexabenzoylique $C^{12}H^{16}O^5$ ($C^7H^5O^2$)⁶. — S'engendre, suivant Skraup (653), lorsqu'on traite les solutions de lactose par le *chlorure de benzoyle* et la lessive de soude à 10 0/0. Cristallisé, fusible à 130-136°.

Lactose heptabenzoylique $C^{12}H^{15}O^4$ ($C^7H^5O^2$)⁷. — Se produit de même suivant Panormow (656), mais on emploie alors la lessive de soude à 20 0/0. Fond à 116-118°.

Si l'on fait prendre du *lactose* à un *diabétique*, la teneur en *sucre* de l'urine augmente, mais ce dernier n'est cependant que du *glucose*; par suite, le *sucre* de lait agit comme protecteur ou conservateur du *glucose* en circulation (Bourquelot et Troisier [657], Voit [658]).

DOSAGE DU LACTOSE

Suivant Denigès et Bonnans (659), on ramène à 20° les *rotations* trouvées pour le *lactose* à d'autres températures t , en multipliant par $\frac{1020 - t}{1000}$ (ne faut-il pas plutôt diviser? Tollens).

7^{mar},16 de *lactose* réduisent autant de cuivre que 3 milligrammes de *glucose*.

Knowles et Wilson (660) ont comparé les *dosages en poids par le cuivre* et les *titrages* par la méthode Pavy-Soxhlet; ils ont obtenu des résultats concordants par les deux méthodes, mais, au contraire, par les *procédés optiques*, des chiffres un peu plus élevés. Pour les dosages optiques, Vieth (661) clarifie le lait par le nitrate mercurique.

On peut encore titrer le *lactose* par la *solution d'Ost au carbonate de cuivre* (648), cependant celle-ci ne présente pas d'avantage sur la liqueur de Fehling (V. aussi Schmöger [662]).

Par une longue ébullition du *lactose* avec la liqueur de Fehling, il se fait aussi, d'après Monnet (663), du *cuivre métallique*.

Van Hamel Roos (*Ch. Z.*, 1895, p. 830) clarifie la dissolution de 5 grammes de *lait condensé* dans 100 centimètres cubes d'eau, par addition d'une solution à 1 0/0 de *sulfate de zinc*, et, dans la liqueur filtrée, dose volumétriquement le *lactose* et, par polarisation, l'ensemble du *saccharose* et du *lactose*.

APPENDICE AU LACTOSE

Tewfikose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. — Sucre retiré par Pappel et Richmond (641) du lait du buffle d'Égypte (*gamoose* ou *Bubalus*), et qui serait *différent du lactose* (?). Le *lait* est débarrassé de caséine, de corps gras, etc., par l'azotate mercurique, traité par le carbonate de sodium, l'acide sulfhydrique, etc., puis évaporé, et le *sucre* cristallise.

Dextrogyre: $[\alpha]_D = +48^{\circ},6$. Réduit la liqueur de Fehling. Le pouvoir réducteur est 73,7 0/0 de celui du *glucose*. Par chauffage avec les acides, on obtient du *glucose*.

C. — Maltose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$

V. première partie, p. 149.

Le sucre résultant de l'*amidon* par l'action de la *diastase*, se rencontre dans le *moût de bière*; et le *malt* cède au *moût de bière*, suivant Reinke (664), jusqu'à 51 0/0 de son poids en *maltose*.

Lorsqu'on prépare le *maltose* par l'action de l'*extrait de malt* ou de la diastase sur l'*amidon*, il est avantageux, d'après Effront (665), d'ajouter de petites quantités d'acides forts et particulièrement d'acide fluorhydrique (environ 25 milligrammes de HF1 pour 100 centimètres cubes de liquide) ou encore de fluorure d'ammonium, afin d'empêcher la formation d'*acide lactique* et l'altération de la diastase. On peut, de cette façon, opérer sans inconvénient, pendant longtemps et à basse température, comme 30°, et l'on obtient alors, d'après Effront, par exemple, au bout de soixante-douze heures, 80-93° du poids de l'*amidon*, sous forme de *maltose* en solution.

La formation du *maltose* aux dépens de l'*amidon* cesse, d'après Lindet (666), aussitôt que la liqueur est assez riche en *maltose*, et reprend dès qu'on a enlevé l'excès de *maltose* (par exemple à l'aide de la fermentation).

Suivant Bourquelot (667), l'*hydrolyse* ou *inversion* du *maltose* se fait plus difficilement par les acides et aussi par les ferments ou enzymes, que celle du *saccharose*.

D'après E. Fischer (668), le *maltose* est dédoublé en *dextrose* par une *solution d'invertine* très active ; il existe donc une *glucose* dans la levure en question (587, a). V., sur les diverses *glucoses*, Lintner et Kröber (668, a).

Grimaux et Lefèvre (669) pensent avoir obtenu synthétiquement du *maltose*, en même temps que de la dextrine, en évaporant du glucose avec de l'acide chlorhydrique étendu ; en tous cas, ils ont préparé une *osazone* ayant les propriétés de la *maltozazone*. E. Fischer (670) n'y est pas arrivé, mais en faisant digérer du *glucose* avec de l'acide chlorhydrique concentré il a obtenu l'*isomaltose*.

Le *maltose hydraté* $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, d'après Lobry de Bruyn et van Leent (671), perd son eau de cristallisation à 105-135°, ou lorsqu'on le chauffe avec de l'alcool absolu. Le *maltose anhydre* exposé à l'air régénère l'hydrate cristallisé. On a $[\alpha]_D$ pour l'*hydrate* au début, + 114°, et après vingt-quatre heures, + 130° (+ 136°,5, si l'on rapporte au sucre *anhydre*). Pour le *maltose anhydre*, on a au début : $[\alpha]_D = + 140^\circ 7$, et après vingt-quatre heures : 137°,7. V. aussi Herzfeld (671, a), Parcus et Tollens (8).

Le *maltose* fermente encore avec l'*Oïdium albicans* ou *Saccharomyces albicans* (672), et avec le *Saccharomyces octosporus*

(587, a), mais non avec les *Saccharomyces apiculatus* (673) et *Maxianus* (587, a).

Le maltose, traité par le brome, donne de l'acide maltobionique (Fischer et J. Meyer [674]); avec l'acide cyanhydrique, puis la baryte, d'après Fischer et Reinbrecht (675), de l'acide maltose-carbonique.

Maltose-octacétique $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$. — (V. première partie, page 151.) Fond à 156-159° (671, a), 158-159° (675, a).

$$[\alpha]_D = + 76^\circ, .$$

en solution benzénique, = + 60-61°, dans le chloroforme ou l'alcool.

Maltose pentabenzoyrique $C^{12}H^{17}O^6(C^7H^5O^2)^5$. — Fond à 110-115° (Skraup [676]).

Maltose hexabenzoyrique $C^{12}H^{16}O^5(C^7H^5O^2)^6$. — Fond vers 120° (Skraup, Kueny [677]).

Maltose heptabenzoyrique $C^{12}H^{15}O^4(C^7H^5O^2)^7$. — Fond vers 109-115° (Panormow [678]).

Ces benzoates se préparent à l'aide du chlorure de benzoyle et de la lessive de soude à 10 0/0 (Skraup) et 20 0/0 (Panormow).

Le maltose s'unit au mercaptan en présence d'acide chlorhydrique, pour fournir un mercaptal non réducteur (679).

L'hydrate ferrique précipité en présence du maltose, puis lavé, est, d'après Evers (680), soluble même en l'absence d'alcali, dans une solution de maltose; il se fait alors un maltosate.

D. -- Isomaltose $C^{12}H^{22}O^{11}$ (1)

Sucre très semblable au maltose, obtenu synthétiquement (mais seulement à l'état amorphe jusqu'à présent), en traitant le glucose (dextrose) par l'acide chlorhydrique, et se rencontrant dans les produits de transformation de l'amidon par l'acide sul-

(1) D'après des publications toutes récentes (juillet et août 1895) de Brown et Morris (*Chem. soc.*, 1895, t. I, p. 209) et Ling et Baker (*Chem. soc.*, 1895, t. I, p. 739) les produits obtenus par l'action du malt sur la fécule, contiennent un produit qui présente les propriétés décrites par Lintner et Düll pour l'isomaltose; mais, d'après les recherches minutieuses des auteurs anglais,

furique. Il résulte encore de la transformation de l'*amidon* par le *malt* et, par suite, est contenu dans la bière (Lintner). Il se distingue du maltose par sa *fermentation plus difficile* et par les propriétés de son *osazone*.

E. Fischer (670) dissout 100 grammes de *glucose* (sucre de raisin, dextrose) dans 400 centimètres cubes d'*acide chlorhydrique* de densité 1,19, abandonne le mélange pendant quinze heures à 10-15°, ajoute 4 kilogrammes d'alcool absolu, sépare le précipité formé et, au moyen de l'éther, précipite l'*isomaltose* avec du glucose, etc. Le précipité est pressé, puis remis en dissolution, la liqueur est neutralisée et additionnée de levure de bière qui fait fermenter et détruit le *glucose* resté dans le mélange. De la liqueur filtrée on peut retirer l'*isomaltose*, car l'*acétate de phénylhydrazine* précipite de la solution après une heure et demie de chauffe la *glucosazone* provenant du *glucose* qui pourrait être encore présent, et par refroidissement il se dépose l'*osazone de l'isomaltose*; on purifie celle-ci par recristallisation au sein de l'eau chaude.

Scheibler et Mittelmeier (681) ont retrouvé le même sucre dans la partie non fermentescible du *sucre d'amidon* commercial, où l'on avait admis antérieurement la présence de « *gallisine* ». V. première partie, page 188. Ils ont montré que l'*isomaltose* ne provient pas tout à fait directement de l'amidon, mais de l'action, sur le *glucose* déjà formé, de l'acide sulfurique employé pour la saccharification; en effet, ils ont pu retirer l'*osazone* précédente de *glucose* pur chauffé avec de l'*acide sulfurique* étendu.

L'amidon, qui n'a été que faiblement saccharifié par l'acide sulfurique, n'a fourni que des traces d'*isomaltosazone*; mais, si l'amidon a été chauffé plus longtemps avec cet acide, on obtient plus d'*osazone*.

D'après Scheibler et Mittelmeier, la *gallisine* est un produit complexe dans lequel se rencontre, entre autres, une assez grande proportion d'*isomaltose*.

l'isomaltosazone, ayant pour point de fusion 150°, serait un mélange de *malto-sazone*, avec d'autres substances dérivant d'une dextrine.

Par conséquent, l'*isomaltose* obtenu par le *malt* serait un produit mélangé contenant du *maltose* et de la *dextrine*.

Le même résultat a été obtenu et décrit par Ost (*Ch. Z.*, 1895, p. 1501). Les recherches nombreuses de cet auteur lui ont montré que l'*isomaltose* n'est que du *maltose* mélangé avec de la *dextrine*. (*Trad.*)

En traitant du *glycogène* par la *salive* ou le *suc pancréatique*, Külz et Vogel (682) ont obtenu de l'*isomaltosazone* en même temps que de la *maltosazone*, et par l'emploi de beaucoup de ferment, parfois aussi de la *dextrosazone*.

Lintner (683) a obtenu de l'*osazone* de l'*isomaltose* en partant de la *bière* ou du *moût de bière*, et Lintner et Düll (684) ont préparé de l'*isomaltose* en partant de l'*amidon* : ils saccharifient pendant trois heures 250 grammes de fécule de pommes de terre par 1/2 litre de solution de *diastase* et 2 litres d'eau à 67-69°, évaporent et, par des précipitations systématiquement répétées avec des alcools de plus en plus forts, ils éliminent les *dextrines* formées en même temps.

Une courte fermentation avec peu de levure élimine le *maltose* et le *glucose*, et finalement, on précipite l'*isomaltose* par l'alcool fort, sous forme d'un sirop qui devient peu à peu solide et friable.

L'*isomaltose* est amorphe, hygroscopique, extrêmement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 80° et dans l'alcool méthylique, à peine soluble dans l'alcool à 95°.

Dextrogyre : $[\alpha]_D = +140^\circ$. Saveur fortement sucrée ; 100 parties d'*isomaltose* réduisent autant de cuivre de la liqueur de Fehling que 80 parties de maltose. L'*osazone* fond à 150-153°.

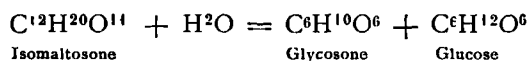
La diastase transforme l'*isomaltose* en *maltose* (V. ce mot). D'après Lintner et Düll, il est probable que les *groupes* renfermés dans l'*amidon* et dans les *dextrines* n'appartiennent pas au *maltose*, mais à l'*isomaltose*.

L'*isomaltose* fermente plus difficilement que le *maltose* et le *glucose* (685). Il est vrai que, d'après Bau (686), il fermente avec la levure ordinaire, mais non avec la « *levure de Saaz* » qui fait fermenter le *maltose*, et cette particularité peut servir à rechercher l'*isomaltose* dans la bière. Du reste, l'action de la levure sur l'*isomaltose* engendre lentement un peu de *glucose* (Lintner [686, a]).

Isomaltosazone $C^{12}H^{20}O^9(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Flocons formés de fines aiguilles jaunes. Ce corps est assez soluble dans l'eau chaude et, d'après cela, ne se dépose pas lorsqu'on chauffe le sucre avec l'*acétate de phénylhydrazine*, mais seulement lors du refroidissement ; il se dissout aussi dans l'alcool absolu chaud. Fond à 150-153°.

Isomaltosone. — Se produit lorsqu'on triture l'osazoné avec de l'acide chlorhydrique concentré (V. p. 356).

Déarrassée de la phénylhydrazine, la liqueur fournit, si on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique, par suite de l'hydrolyse de l'isomaltosone, un mélange de *glycosone* et de *glucose*, suivant l'équation :



L'*acétate de phénylhydrazine* donne alors à froid de la *glycosazone*, et, si l'on chauffe, une nouvelle quantité de celle-ci.

B. — Agavose $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ (1)

Sucre cristallisé tiré, par Michaud et Tristan (687), de la sève des feuilles et de la tige de l'*Agave americana*.

L'*agavose* est *inactif*, mais il s'intervertit par l'acide chlorhydrique et se transforme en un produit *lévogyre*: $[\alpha]_D = -14^{\circ},4$ (*l-mannose*? [Tollens]). L'*agavose réduit* la liqueur de Fehling 5/8 fois aussi fort que le glucose ; mais le produit de l'inversion réduit comme le glucose.

L'*acide azotique oxyde* l'*agavose*, mais ne forme pas d'*acide mucique*.

F. — Tréhalose $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 2\text{H}^2\text{O}$

V. première partie, p. 152.

Böning (688) a extrait de la *manne tréhal*, par l'alcool à 80°, 20 0/0 de *tréhalose* cristallisé.

Bourquelot (689) a trouvé du *tréhalose* dans les champignons jeunes et frais, par exemple, *Lactarius piperatus* ; mais dans les champignons vieux et desséchés, il ne trouve plus que de la *mannite*. D'après Bourquelot, celle-ci provient de la transformation du *tréhalose* (peut-être par l'action des ferments [Tollens]). Données quantitatives (690).

Suivant Böning, le *tréhalose* fermente au bout de douze heures

(1) D'après des recherches plus approfondies de Stone et Lotz (*Amer. Chem. Journ.*, t. XVII, n° 5), le sucre cristallisable qu'on retire facilement du suc de l'*Agave americana* est du *saccharose* pur.

Il conviendrait donc de rayer l'*agavose* comme sucre particulier.

lorsqu'on le met en contact d' « excellente levure fraîche, suffisamment lavée » ; cependant le *tréhalose* fermente en tous cas plus difficilement que les sucres ordinaires.

L'hydrolyse du *tréhalose* se fait le mieux d'après Böning, en le faisant bouillir six heures avec de l'acide sulfurique à 4 0/0, mais elle n'est jamais qu'incomplète, en sorte que le mélange résultant polarise toujours plus fortement que le dextrose. On peut alors séparer le *tréhalose* encore existant, et l'on obtient finalement du *dextrose* pur (*d-glucose*). De même, Maquenne (691) n'a obtenu que du *dextrose* en partant du *tréhalose*.

Bourquelot (692) décompose le *tréhalose* en 2 molécules de glucose, en le chauffant à 103-106° avec de l'acide sulfurique à 2 0/0. D'après Bourquelot, le *tréhalose* se résout aussi en 2 molécules de glucose, au contact d'un ferment particulier.

Tout récemment, Winterstein (693) a retiré du *tréhalose* des *cèpes desséchés* (*Boletus edulis*), et l'a étudié à fond. On commence par dégraisser les champignons avec de l'éther, puis, par une ébullition prolongée avec de l'alcool à 90 0/0, on extrait le *tréhalose* qui cristallise peu à peu.

Beaux cristaux rhombiques, fusibles à 101°. Fortement *dextrogyre*: $[\alpha]_D = +176,3$ (rapporté à $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$). Perd son eau de cristallisation à 130-150°.

L'hydrolyse a lieu difficilement (comme pour le lactose [Tollens]), le mieux est de faire bouillir pendant six heures 70 grammes de *tréhalose* avec 2 litres d'acide sulfurique à 5 0/0. D'après Winterstein, il ne se fait alors, en outre de traces de sels sodiques ou de produits de réversion, que du *sucré de raisin* (glucose, dextrose).

Tréhalose diacétique $C^{12}H^{20}O^9(C^2H^3O^2)^2$. — Obtenu par Böning à l'aide de l'anhydride acétique. Cristallise de sa solution benzénique en pyramides hexagonales fusibles à 68°.

Tréhalose octacétique $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$. — Obtenu par Maquenne avec l'anhydride acétique et le chlorure de zinc. Cristaux fusibles à 97-98°.

G. — Mélibiose $C^{12}H^{22}O^{11}$

Syn. : *Raffinobiose*.

Ce *disaccharide* (biose) préparé par Scheibler et Mittelmeier (694)

en partant du *raffinose* (*mélitose*) (V. plus bas), se produit lorsque, parmi les trois groupes du raffinose (dextrose, galactose et lévulose), il y a séparation du *lévulose*. Ceci se produit, soit lorsqu'on chauffe doucement avec des *acides chlorhydrique* ou *sulfurique* (inversion ménagée, d'après Rischbieth et Tollens, V. première partie, p. 136), soit lorsqu'on fait agir la *levure pressée* du commerce ; le *lévulose* séparé par cette levure fermente en même temps et le *lévulose* séparé par les acides est éliminé par ébullition répétée du sirop concentré avec de l'alcool absolu.

Le *mélibiose* a été obtenu amorphe et fortement dextrogyre : $[\alpha]_D = + 127^\circ$; il est caractérisé par une *osazone* soluble dans l'eau chaude.

Par une ébullition prolongée avec les acides étendus, le *mélibiose* se dédouble hydrolytiquement en *galactose* et *dextrose*. Avec la *levure pressée* ordinaire (*levure haute*), il ne fermente pas, ou seulement très lentement, mais il fermente avec la *levure basse* (Bau [695]).

Osazone $C^{12}H^{20}O^9(Az^2H.C^6H^3)^2$. — Préparée en chauffant une heure et demie au bain-marie avec l'acétate de phénylhydrazine, elle se dépose par refroidissement en petits cristaux jaunes, brunissant à la dessiccation, et unis en très petits agrégats arrondis. Fond à $176-178^\circ$. Assez soluble dans l'alcool chaud, très peu soluble dans l'éther, le chloroforme ou le benzène.

Hydrazone $C^{12}H^{21}O^{10}.Az^2H.C^6H^3$. — S'obtient par le *mélibiose*, la *phénylhydrazine*, l'alcool et l'éther. Petites lamelles cristallines jaune clair, fusibles à 143° . Très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, etc.

Mélibiose octacétique $C^{12}H^{14}O^3(C^2H^3O^2)^8$. — S'obtient avec l'*anhydride acétique* et l'*acétate de sodium*. Petites aiguilles fusibles à $170-171^\circ$; saveur amère ; peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et surtout dans le chloroforme. Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 94^\circ$. Ne s'unit pas à la *phénylhydrazine*.

H. — Touranose $C^{12}H^{22}O^{11}$

Sucre non cristallisé jusqu'à présent, voisin du *mélibiose* ou du *maltose*, obtenu comme produit intermédiaire par Alekhine (696), dans l'inversion partielle du *mélézitose*. (V. plus bas.) Lorsque la solution hydrolysée de *mélézitose* ne possède plus

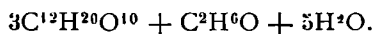
qu'un pouvoir rotatoire de 63°, on en précipite le *touranose* par l'alcool fort. Amorphe, fusible à 65-70°, déliquescent à l'air, très soluble dans l'alcool méthylique. Dextrogyre; pouvoir réducteur égal à 0,45 de celui du glucose.

Sel sodique $C^{12}H^{24}O^{11}Na$. — S'engendre lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de *touranose* et d'éthylate de sodium.

Phénylosazone $C^{12}H^{20}O^9(Az^2H.C^6H^5)^2$. — Suivant Maquenne (697) et E. Fischer (697, a), fines aiguilles allongées, jaunes, se déposant par refroidissement; fusibles à 215-220°; solubles dans 20 parties environ d'eau chaude.

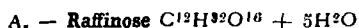
1. — Cellulosine $C^{12}H^{20}O^{10} + 3H^2O$

Il vaudrait mieux peut-être l'appeler *cellulosane* ou mieux encore *cellulobiose*. Hydrate de carbone en cristaux brillants, se formant, d'après Villiers (698), en petites quantités (0,3 0/0 de l'amidon), dans l'action sur l'amidon du ferment butyrique (*Bacillus amylobacter*). Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble (environ 15-16 0/0) dans l'eau chaude, perd son eau à 110° et cristallise avec de l'alcool à l'état de



il est fortement *dextrogyre* : $[\alpha]_D = + 139^{\circ},4$ (rapporté à la substance anhydre). Il ne fond pas sous l'action de la chaleur. Il ne fermente pas par la levure, ne réduit pas la liqueur de Fehling, et n'est pas précipité par la phénylhydrazine. L'ébullition avec des acides étendus le convertit lentement en *glucose*.

Il est possible qu'il faille ranger ici encore l'*arabinone*, la *galactone* soluble et quelques autres hydrates de carbone qui n'ont été obtenus qu'amorphes jusqu'ici; en ce cas, il faudrait que leur poids moléculaire ne dépassât pas 342 environ.

Trisaccharides*Trioses* (V. p. 373)

Syn. : *Mélitose, raffinotriose, mélitriose* (V. première partie, p. 153).

La formule précédente proposée par Scheibler a été confirmée par des recherches endosmotiques de de Vries (699), par des recherches cryoscopiques de Tollens et Mayer (700), ainsi que de Brown et Morris (701) et aussi par l'indication donnée par Tollens, Hädicke et Gans (V. plus bas) que trois glycoses résultent du raffinose par voie d'hydrolyse.

Scheibler (702) conteste l'hypothèse de Berthelot, savoir que, dans la manne d'eucalyptus, le *raffinose* n'existerait pas à l'état libre, mais à l'état de *combinaison avec l'eucalyne*, ce qui expliquerait les différences de propriétés entre le raffinose et le *mélitose* primitif; il pense que l'*eucalyne* doit être simplement considérée comme une impureté ou produit d'inversion, peut-être du *mélibiose*.

Le *raffinose* se rencontre en quantité plus considérable dans les *mélasses résiduelles* des sucreries, où les *faibles quantités de raffinose* existant primitivement dans les betteraves, d'après von Lippmann (703) (environ 0,003 0/0 des betteraves, V. aussi Deltour [704]), *se concentrent* au cours du travail du jus de betteraves, en s'accumulant peu à peu dans les déchets qu'on sépare du sucre. Il n'y a pas formation nouvelle par l'action de la chaux sur le saccharose, comme l'ont fait voir entre autres Beythien, Parcus et Tollens (705).

Le *raffinose* se rencontre, suivant Herzfeld (706), Cech (707) et autres, particulièrement dans le jus de *betteraves* ayant poussé dans des conditions un peu exceptionnelles. On trouve encore le *raffinose*, d'après Passmore (708), dans la manne d'*Eucalyptus Gunnii*; suivant E. Schulze et Frankfurt (709) dans le germe des grains de blé (V. aussi Richardson et Crampton [710]). V. sur le

raffinose, ses provenances et le rôle qu'il joue dans l'industrie sucrière, Herzfeld (711).

Préparation. — V. première partie, p. 155. Lindet (712) a extrait le *raffinose* par des traitements méthodiques aux alcools méthylique et éthylique, des *mélasses de betteraves* préalablement purifiées par le sulfate mercurique et la baryte, et il annonce que le *raffinose* se précipite plus aisément que le saccharose par la chaux et l'alcool, ce qui permet de le concentrer.

Weisberg (713) a obtenu du *raffinose* en partant du sucrate calcique du traitement industriel des *mélasses*, et extrayant méthodiquement par l'alcool méthylique le sucre du sucrate en question.

La *rotation spécifique* du *raffinose* a été trouvée par Schulze et Frankfurt (714) de $+105,5$ et par Kanonnikoff (715) de $+118,04$ (Tollens ?)

Le *raffinose anhydre*, d'après Berthelot et Matignon (716) absorbe moins de *chaleur* que l'*hydrate*, lors de sa dissolution dans l'eau, parce que la formation d'hydrate qui a lieu en pareil cas dégage de la chaleur.

Le *raffinose* est *moins sucré* au goût que le saccharose.

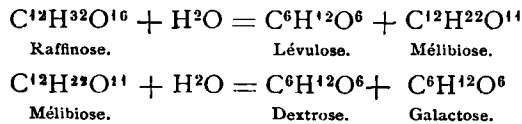
Le *raffinose* est beaucoup plus soluble dans l'*alcool méthylique* que le saccharose. D'après Scheibler (717), 100 centimètres cubes d'alcool méthylique absolu dissolvent 9^{gr}.5 de *raffinose* contre 0^{gr}.4 seulement de saccharose. L'*alcool éthylique* se comporte d'une façon opposée, car, d'après Lindet, il dissout beaucoup plus de saccharose que de *raffinose*.

Le *poids normal* (26^{gr}.048) de *raffinose cristallisée*, dissous dans 100 centimètres cubes de solution, produit, dans un tube de 20 centimètres, une rotation de 157,15 divisions de l'échelle du polarimètre allemand à compensateur de quartz ; après inversion, la rotation s'abaisse à 80.53 divisions (718).

L'*acétate de plomb ammoniacal* produit, dans les *mélasses*, des précipités qui sont plus riches en *raffinose* que les *mélasses primitives* (Koydl [719]).

Le *raffinose* renferme, d'après Hädicke, Gans et Tollens (720 et 721), *trois glycoses*, soit molécules égales de *dextrose* (glucose), *galactose*, *lévulose* (fructose); car, traité par l'acide azotique, il fournit de l'*acide mucique* (22 0/0) et de l'*acide saccharique* (720), et l'on peut en retirer un sucre presque aussi lévogyre

que le *lévulose* (721). Si l'on chauffe doucement avec les acides, on sépare d'abord du *lévulose*, en même temps qu'il s'engendre, d'après Scheibler et Mittelmeier (722), du *mélibiose*, et que la rotation spécifique s'abaisse à + 53°,5 (*inversion ménagée*) (721) (Lindet [723] trouve 53°). Si l'on chauffe plus longtemps, le *mélibiose* se dédouble lui-même en *dextrose* et *galactose*, et ce dernier cristallise :



On a pu élucider la contradiction existant antérieurement sur la *fermentation du raffinose* (suivant Berthelot, il ne fermenterait que très incomplètement avec la levure, et, au contraire, complètement, d'après Rischbieth et Tollens). La vérité est que, avec une bonne et vigoureuse levure de bière basse, il fermente complètement, d'après Berthelot (725) et Loiseau (726); mais avec la *levure haute pressée*, au contraire, il n'y a fermentation que du tiers environ, les deux tiers restant sous forme de *mélibiose* de Scheibler (V. ce mot); ces faits ont été confirmés par Bau (727).

Sur le *pouvoir réducteur du raffinose interverti*, vis-à-vis de la liqueur de Fehling, V. Herzfeld (724).

COMBINAISONS AVEC LES BASES

Raffinosate monobarytique $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^{16} \cdot \text{BaO}$ (Beythien et Tollens [728]) et *raffinosate dibarytique* $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^{16} \cdot 2\text{BaO}$ (728). — Précipité ayant à peu près la composition indiquée, résultant du mélange d'une solution de raffinose avec des quantités variables de baryte, en présence d'alcool.

Raffinosate distrontianique $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^{16} \cdot 2\text{SrO} + \text{H}^2\text{O}$ ([728] et Burckhardt [729]). — Sel grenu, résultant de *raffinose* en présence de deux ou trois fois son poids de *strontiane* cristallisée et d'eau, à l'ébullition au bain d'eau salée, ou par addition d'alcool.

On n'a pu obtenir de *raffinosate mono-* ou *tristrontianique*. La

précipitation du *raffinose* par la *strontiane* se fait un peu plus difficilement que celle du *saccharose*.

Raffinose tricalcique $C^{18}H^{32}O^{16} \cdot 3CaO + 3H^2O$. — On dissout de la *chaux* dans une *solution de raffinose*; le sel se précipite soit par la chaleur, soit par addition d'alcool; d'après Lindet (730), cette précipitation se fait plus aisément que pour le *saccharose*.

Le *raffinose* en solution dissout environ 1 molécule de *chaux*, cette solution ne se trouble pas à l'ébullition; si la concentration augmente, il se dissout une plus grande quantité de *chaux* (731).

Raffinosate triplombique $C^{18}H^{32}O^{16} \cdot 3PbO$. — S'obtient sous forme de précipité, en ajoutant à une *solution de raffinose* du *sous-acétate de plomb* et de l'*alcool* (732), ou bien de l'*acétate de plomb ammoniacal*. Le dépôt se fait même en liqueur très étendue surtout si l'on a soin de chauffer en même temps. La présence de beaucoup de *saccharose* empêche la précipitation par le *sous-acétate de plomb* et l'*alcool*. L'*oxyde de plomb* précipite le *raffinose* (732).

Raffinosate monosodique $C^{18}H^{31}O^{16}Na$ (728), et *raffinosate disodique* $C^{18}H^{30}O^{16}Na^2 + H^2O$. — Se produisent lorsqu'on mélange des *solutions de raffinose* avec des dissolutions de sodium dans l'*alcool*. On précipite par l'*alcool absolu* et l'on triture le dépôt avec de l'*éther*. Même en présence d'un grand excès de sodium, on n'obtient que du *raffinosate disodique*.

Tous les *raffinosates* sont décomposés par l'*acide carbonique*.

Raffinose undéciacétique $C^{18}H^{31}O^{15}(C^2H^3O^2)^{11}$. — Se produit, d'après Scheibler et Mittelmeier (733), avec l'*anhydride acétique* et l'*acétate de sodium*. Cristallin; peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'*alcool*, le *chloroforme*, etc. Fusible à 99-101°. Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 92^\circ, 2$.

RÉACTIONS QUALITATIVES DU RAFFINOSE

Pour *rechercher le raffinose* dans les *substances organiques*, on recherche d'abord le *dextrose* à l'aide de la réaction de l'*acide saccharique*, le *lévulose* par la réaction avec la *résorcine*, puis le *galactose* par la formation d'*acide mucique*, et l'on cherche alors

à extraire le *raffinose en nature*. Pour cela, on utilise la précipitabilité par la strontiane, surtout en liqueur alcoolique, et la solubilité dans l'alcool méthylique plus forte que celle du saccharose, et l'on cherche à amener la formation de cristaux dont on étudiera les propriétés optiques. Schulze et Frankfurt (734) faisaient bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool le mélange de *saccharose* et de *raffinose* précipité par la strontiane, puis débarrassé de cette base; on enlève ainsi le saccharose et l'on obtient un résidu qu'on essaie d'amener à cristallisation (V. aussi plus haut).

DOSAGE QUANTITATIF DU RAFFINOSE

Ce problème se présente principalement dans l'étude de certains sucres bruts et sous-produits de sucrerie. On emploie surtout la méthode d'inversion de Creydt-Herzfeld décrite pour le *saccharose*. De plus, Creydt (622) a recommandé ici de peser l'*acide mucique* obtenu par oxydation avec l'*acide nitrique*, et enfin Gunning (735) a donné une méthode fondée sur la polarisation, avant et après inversion des liqueurs obtenues en épuisant par l'alcool méthylique les sucres à essayer. V. aussi les méthodes proposées par Scheibler (736), ainsi que les formules de Wortmann (737) relatives au *saccharose*, au *sucré interverti* et au *raffinose*.

Pour *doser le raffinose* dans ses mélanges avec le *dextrose*, le *lévulose*, le *maltose*, etc., comme c'est le cas pour le *moût de bière houblonné* et liqueurs analogues, Bau (727) utilise cette circonstance que le *raffinose* fermente complètement avec la *levure basse*, tandis que la *levure haute* le dédouble seulement en *mélibiose* et *lévulose*, parmi lesquels le *lévulose* fermente seul et le *mélibiose* au contraire n'est pas altéré par la *levure haute*; comme les autres sucres du mélange (*dextrose*, *maltose*, etc.) fermentent toujours, il en résulte que, si l'on fait fermenter du *moût de bière houblonné* avec de la *levure haute*, d'après Bau (727), la fermentation sera complète ou incomplète suivant que le *raffinose* sera absent ou présent. On terminera alors la fermentation avec la *levure basse*, et cette deuxième fermentation donnera une mesure pour le *raffinose* présent. Il y a lieu de

remarquer ici que Bau n'a trouvé dans le *moût houblonné* pas ou plutôt presque pas de raffinose. Mais on peut, en outre, se demander comment se comporteront alors l'*isomaltose*, ainsi que le *galactose* qui, comme on sait, sont difficilement fermentescibles (Tollens).

B. — Mélézitose $C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$

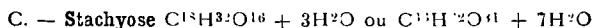
V. première partie, p. 153.

Le *mélézitose* a été retiré, par Alekhine (738), du *terenshabin*, *tarandjabin*, ou *manne de Perse* et étudié par ce chimiste tout récemment. Maquenne (739) en a trouvé jusqu'à 40 0/0 dans la « *miellée* » des *tilleuls* d'où il cristallise peu à peu, après qu'on a éliminé à l'aide de l'alcool une substance gommeuse. Il est possible que les abeilles le fassent passer parfois de la *miellée* dans le *miel*. Du moins, on possède à ce sujet des observations sur des substances dextrogyres, non fermentescibles, tirées de certaines sortes de miel (V. Raumer [740]) (Je n'ai pas réussi à retirer de sucres cristallisés, à fort pouvoir rotatoire, d'un miel provenant de l'été très sec de 1893 [Tollens]). On prépare le *mélézitose* en épuisant par l'eau la *manne* précédente et purifiant les cristaux bruts à l'aide de l'alcool. On l'obtient anhydre en précipitant par l'alcool les solutions aqueuses.

Le *mélézitose hydraté* forme des prismes rhombiques (738); il est dextrogyre: $[\alpha]_D = +83^\circ + 0,07014 p$ (738), ou $+88,6$ (739). 100 parties de solution aqueuse à $17^\circ,4$ renferment 26,8 parties de *mélézitose* anhydre.

Le *mélézitose anhydre* fond à $147-148^\circ$, densité 1,54. Chauffé avec des acides étendus, le *mélézitose* se comporte comme le raffinose, c'est-à-dire qu'il y a d'abord une assez faible diminution de rotation et formation d'un mélange de glucose avec un produit intermédiaire, le touranose (V. plus haut), pour lequel mélange on a: $[\alpha]_D = +63^\circ$, et finalement on trouve exclusivement du *glucose* (*dextrose*).

Mélézitose undéciaétique $C^{18}H^{21}O^5(C^2H^3O^2)^{11}$. — Prismes fusibles à 170° ; densité 1,32. Ne réduit pas la liqueur de Fehling. On a encore indiqué un *octacétate*.



Polysaccharide *crystallisé* tiré par E. Schulze et von Planta (741) des tubercules de *Stachys tubrifera* ou *crochens*. La formule la plus élevée s'accorde mieux avec les transformations chimiques du stachyose, mais la plus faible est rendue vraisemblable par un essai cryoscopique (préliminaire).

Le jus pressé des *tubercules de Stachys* râpés est purifié par le sous-acétate de plomb et l'azotate mercurique, débarrassé des métaux par l'acide sulfhydrique, neutralisé par l'ammoniaque, évaporé, précipité par l'alcool; le précipité est encore purifié par l'acide phosphotungstique, puis traité par la baryte et l'acide carbonique. L'alcool sépare du *stachyose* d'abord amorphe; mais celui-ci cristallise par dépôt graduel au sein d'une solution aqueuse additionnée d'alcool, ou encore par ébullition avec de l'alcool et lente précipitation.

Cristaux tabulaires, durs (V. Schall [741]), très solubles dans l'eau, saveur faiblement sucrée. Ne réduit pas la liqueur de Fehling directement, mais seulement après inversion. *Dextrogyre*: $[\alpha]_D = +148^{\circ},5$ pour la substance anhydre. L'eau de cristallisation (9,67 0/0) se dégage très lentement et partiellement à froid sur l'acide sulfurique, rapidement à 103° .

Le *sous-acétate de plomb* seul ne donne aucun précipité, mais la précipitation a lieu par le *sous-acétate de plomb* en présence d'*ammoniaque* ou d'*alcool*; il n'y a pas de précipité avec la *baryte* ou la *strontiane hydratée*.

L'*acide azotique* fournit 37,3 0/0 d'*acide mucique*, d'où l'on déduit que la moitié du stachyose est formée de *galactose*.

La *résorcine* et l'acide chlorhydrique donnent la coloration rouge du *lévulose*.

Lors de l'*inversion* avec l'acide sulfurique étendu, le *stachyose* engendre, en même temps que beaucoup de *galactose*, un peu de *lévulose* et aussi un *glycose* donnant de l'*acide saccharique* avec l'acide azotique, par conséquent du *dextrose*. Il ne se fait ni mannose, ni pentose.

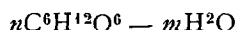
Après deux heures de chauffe avec l'acide sulfurique étendu, la rotation a diminué de moitié, et après trois heures de chauffe, elle est réduite au tiers. La formule $C^{36}H^{62}O^{31}$ donnerait 3 molé-

cules de *galactose*, avec 1 molécule de *lévulose*, et 2 molécules de *dextrose*, ou peut-être avec 2 molécules de *lévulose* et 1 molécule de *dextrose*.

Polysaccharides

Hydrates de carbone incristallisables ou plus difficilement cristallisables que ceux qu'on a étudiés jusqu'ici, et possédant vraisemblablement une formule plus élevée que celles qui répondraient à 3 ou 6 groupes de glucoses.

Ils se déduisent des *glycoses* par la formule générale



ou encore, pour les *dérivés* correspondants des *pentoses*, $nC^5H^{10}O^5 - mH^2O$; on a maintes fois $m = n$.

Souvent la formule est $nC^6H^{10}O^5$ ou $nC^5H^8O^4$; dans d'autres cas, elle est plus vraisemblablement $nC^{12}H^{22}O^{11}$ ou une autre semblable, et il est souvent difficile de décider quelle est la vraie formule, parce que beaucoup de substances chauffées à 100-120° ne perdent pas toute leur eau hygroscopique ou faiblement combinée, tandis que, par contre, beaucoup d'autres perdent déjà à 100-120° de l'hydrogène et de l'oxygène de leur propre substance et commencent ainsi à se décomposer avec une perte apparente d'eau.

Tous donnent par hydrolyse un ou plusieurs *glycoses*, qui peuvent être des *pentoses*, des *hexoses*, ou peut-être encore d'autres *glycoses*. On a trouvé, dans bien des cas, des *disaccharides* ou *bioses*, comme produits intermédiaires précédant la formation des *glycoses*.

Les *polysaccharides* sont tantôt très solubles dans l'eau chaude ou froide, comme les *gommes* par exemple; tantôt ils sont difficilement et pas tout à fait complètement solubles dans l'eau chaude, comme par exemple l'*amidon*, ou ils sont solubles seulement dans la lessive de soude étendue, comme par exemple, la *dextrane* et quelques *galactanes*. On connaît encore les *paragly-*

cosanes ou les *hémicelluloses* difficilement ou à peine solubles dans la lessive de soude plus forte, et l'on peut observer de nombreux termes de passage entre ces groupes.

A ces substances appartiennent encore les « *mucilages végétaux* », c'est-à-dire les matières amorphes de même composition, dont les unes se gonflent extraordinairement au contact de l'eau en donnant des liquides gélatineux, tandis que les autres se dissolvent dans l'eau en formant des liqueurs visqueuses et mucilagineuses, et aussi peut être (au moins, en partie, V. plus bas) les « *substances pectiques* » qui possèdent des propriétés très analogues.

Comme toutes ces substances fournissent à l'hydrolyse un ou plusieurs *glycoses* (V. plus haut), on peut les réunir sous le nom de « *glycosanes* » ou *glycanes*, c'est-à-dire *anhydrides des glycoses*.

Chacune de ces *glycosanes* sera, si cela est possible, dénommée et classée d'après les *glycoses* qui en résultent par hydrolyse ; ainsi :

Les <i>pentosanes</i>	fournissent	des <i>pentoses</i> ,
Les <i>glucosanes</i> (ou <i>glucanes</i>)	»	du <i>glucose</i> ,
Les <i>galactanes</i>	»	du <i>galactose</i> ,
Les <i>mannanes</i> (ou <i>mannosanes</i>)	»	du <i>mannose</i> .

Et ces trois dernières *glycosanes* peuvent être appelées collectivement des *hexosanes* (en raison de la confusion aisément possible avec les hydrocarbures C^3H^{12} et C^6H^{14} , on ne pourra employer ici les noms plus courts de *pentanes* et d'*hexanes*).

Ce qui gêne bien souvent pour cette classification, c'est que, très fréquemment, il ne s'engendre pas *un seul*, mais *plusieurs glycoses* simultanément, soit parce que la substance en question n'est qu'un mélange, soit que sa molécule soit composée de groupes hétérogènes.

Par analogie avec les désignations adoptées pour les *galactanes* et les *substances pectiques*, on distinguera les substances les moins solubles, dans le cas où une autre dénomination usuelle ferait défaut, par le préfixe *para-*, et les substances plus solubles par *méta-*, en nommant sans préfixe les substances très solubles dans l'eau.

Les substances les moins solubles de cette catégorie, accompagnant la cellulose, sont encore désignées collectivement par E. Schulze du nom d'*hémicelluloses*, qui doit indiquer qu'elles se rapprochent de la cellulose par leurs propriétés (V. *Cellulose*); telles sont, par exemple, la *séminine* ou *paramannane* des noix de corozzo.

a. — PENTOSANES ($C^5H^8O^4$) $_n$, ou formules analogues.

Polysaccharides ou *glycosanes* fournissant des *pentoses*.

Les *pentosanes* sont vis-à-vis des *pentoses* dans les mêmes relations que l'amidon, les gommés, l'inuline, etc., vis-à-vis des hexoses, c'est-à-dire qu'elles se transforment avec fixation d'eau (hydrolyse) en *pentoses*.

De même qu'on connaît jusqu'à ce jour les deux pentoses de la nature, l'*arabinose* et le *xylose*, on connaît aussi deux *pentosanes*, d'où se tirent les pentoses qu'on vient de nommer.

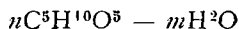
Ces *pentosanes* se rencontrent dans la nature tantôt seules, tantôt en combinaison ou mélange avec les *hexosanes*; c'est ainsi que O'Sullivan, entre autres, admet de telles *combinaisons complexes* dans les *gommés* (V. plus bas).

A. — Arabane

Syn. : *Métarabane*.

Steiger et Schulze (742) appellent *métarabane* la *substance-mère de l'arabinose*, qui, bouillie avec des acides étendus, fournit de l'*arabinose*, et, avec les acides plus concentrés, du *furfurol*. On n'a pu encore l'isoler de la cellulose, parce qu'elle est insoluble dans les lessives alcalines. Elle appartient aux *hémicelluloses*. On peut admettre la présence de cette *métarabane* dans toutes les substances qui engendrent hydrolytiquement de l'*arabinose*.

La *métarabane* est en tous cas très voisine de l'*acide arabique* ou *métapectique*, et ces deux produits se déduisent de l'*arabinose* d'après l'expression :



Si $n = m = 1$, on obtient $C^5H^8O^4$; si $n = 2$ et $m = 1$, on obtient $C^{10}H^{18}O^9$ (acide arabique ?).

Arabinone C¹⁰H¹⁸O⁹

Il serait bon de l'appeler, d'après la dénomination habituelle, *arabinane* ou encore *arabiose*. Peut-être est-ce l'*arabane* de E. Schulze.

L'*acide geddique* (V. plus bas), bouilli pendant un quart d'heure avec de l'acide sulfurique très étendu (environ 1/3-1/20/0), fournit, d'après O'Sullivan (743), de l'*arabinone* possédant la formule donnée plus haut, contrôlée par un essai cryoscopique. On la purifie par traitement à l'alcool amylique, etc. Amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, *dextrogyre* :

$$[\alpha_D = + 198,8.$$

Réduit la liqueur de Fehling 0,58 fois aussi fort que le *dextrose*. Par hydrolyse engendre de l'*arabinose* et offre, vis-à-vis de cette dernière, les mêmes relations que le maltose vis-à-vis du *dextrose*.

B. — Xylane

Syn. : *Gomme de bois* (V. première partie, p. 223).

On l'obtient en épuisant par la lessive de soude de la *sciure de bois* préalablement débarrassée autant que possible des substances étrangères par l'acide chlorhydrique étendu, l'ammoniaque et l'eau ; et, à la vérité, il paraît indifférent au point de vue qualitatif d'employer de la lessive de soude à 2 ou à 10 0/0. parce que, par exemple, le produit obtenu par Dragendorff avec de la lessive de soude à 1 0/0, ou l'« *acide métarabique* », se distingue certes peu de la *gomme de bois* obtenue par la lessive de soude à 5 0/0 (Wheeler et Tollens [744]). On fait digérer à la température ordinaire ou à une douce chaleur pendant vingt-quatre à quarante-huit heures la sciure de bois purifiée, avec de la lessive de soude à 5 0/0 et, après avoir filtré la liqueur provenant de la masse pressée, on la précipite par l'alcool. La *gomme de bois* précipitée est mise à digérer avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, puis épuisée à plusieurs reprises avec de l'alcool et finale-

ment avec de l'éther, enfin, séchée avec de l'acide sulfurique; on l'obtient ainsi pure et sèche. On peut encore la tirer, mais moins bien et moins avantageusement, du bois traité par un lait de chaux (Flint et Tollens [743]).

Le *bois de hêtre*, épuisé par la lessive de soude à 5 0/0, la liqueur étant précipitée par l'alcool, etc., fournit, d'après Wheeler et Tollens 5-6 0/0 de gomme de bois. Allen et Tollens (746) ont obtenu 12,4 0/0 de *gomme de bois* en opérant sur le *bois de cerisier*, et 5-7 0/0 avec la *courge-éponge* (*Luffa cylindrica*). En traitant des bois japonais par épuisement avec la lessive de soude à 5 0/0 et précipitation par l'alcool, Lœw et Okamura (746, a) ont obtenu des quantités de *gomme de bois* variables depuis 0,96 0/0 pour un *Abies*, jusqu'à 19,7 0/0 pour le *Fagus Sieboldi*. La *paille* fournit aussi de la *gomme de bois*, ainsi Allen et Tollens en ont tiré 11,4 0/0 de la *paille de blé*. Le *bois de pin* et aussi le *jute* ont donné peu de *gomme de bois*.

Le *coton*, lui aussi, renferme une petite proportion de *gomme de bois* (Link et Voswinkel [747]). Si l'on garde longtemps du coton chirurgical imbibé de chlorure mercurique, il y a réaction de la gomme de bois sur ce sel et formation d'une combinaison renfermant du mercure et du chlore.

V. aussi les matières premières indiquées à l'article *Xylose*.

La *gomme de bois* ainsi préparée est vraisemblablement pour la plus grande partie $C^5H^8O^4$; cependant il est presque impossible de l'obtenir absolument exempt de hydrates de carbone de la formule $C^6H^{10}O^5$. Elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans la lessive de soude étendue; cependant, sa solution est toujours trouble (Wheeler, Allen, Tollens). Elle est toujours lévogyre: $[\alpha]_D$ est le plus souvent de $-70-85^\circ$. Par hydrolyse soit avec l'*acide sulfurique* étendu, soit, d'après Counciler (749), avec l'*acide chlorhydrique* étendu, elle fournit du *xylose*. Chauffée avec la *phloroglucine* et l'*acide chlorhydrique*, elle donne la réaction des *pentoses*; elle engendre beaucoup de *furfurol*, si on la distille avec l'*acide chlorhydrique* (Günther [748], Flint [745] et Tollens), mais cependant pas tout à fait autant (48 0/0 au plus) qu'il devrait s'en faire si elle était exclusivement formée d'une *pentosane*.

Xylane monoacétique $C^5H^7O^3.C^2H^3O^2$.— D'après Bader (749, a), se produit avec le chlorure d'acétyle. Poudre amorphe.

Xylane diacétique $C^3H^6O^2 (C^2H^3O^2)^2$. — Se prépare au moyen de l'anhydride acétique à 140-150°. Poudre amorphe. On n'a pas obtenu de triacétate.

Xylane monobenzoïque $C^5H^7O^3.C^7H^5O^2$. — Se produit par le chlorure de benzoyle et la soude. Amorphe.

Xylanes nitriques. — Matières amorphes, explosives, obtenues en traitant la xylane par l'acide azotique concentré, puis précipitant par l'eau.

Pentosanes en général

Au sujet des quantités souvent très faibles de *pentoses* ou de *pentosanes* contenues dans les feuilles des plantes, dans les graines en germination, etc., de Chalmot (750) s'est livré à d'importantes recherches, dans lesquelles il a dosé colorimétriquement les très petites quantités de *furfurol* engendrées par distillation avec de l'acide chlorhydrique.

De Chalmot, (750 a) a étendu ces recherches à beaucoup de bois, de feuilles, etc., et a établi que, plus vieux sont les organes, et plus forte est leur teneur en *pentosanes* (par exemple de jeunes feuilles de chêne rouge renferment 5,29 0/0, et des feuilles plus âgées cueillies en même temps sur la même branche, 9,77 0/0) ; pour un grand nombre de bois différents, la teneur en *pentosanes* croissait, de 6-8 0/0 pour les conifères, à 21-24,61 0/0 pour d'autres familles. Le bois des couches annuelles les plus jeunes renferme le plus souvent un tout petit peu moins de *pentosanes* que le bois des couches plus vieilles. Le bois pourri est un peu moins riche en *pentosanes* que le bois sain. Même dans les matières organiques très décomposées, comme l'*humus du sol*, on trouve toujours encore des *pentosanes*, car, en distillant différents échantillons de terre végétale avec de l'acide chlorhydrique, on a obtenu toujours encore du *furfurol*.

Stift (750, b) a fait subir, à un grand nombre de substances servant à nourrir le bétail, la distillation avec de l'acide chlorhydrique, pour y doser le furfurol par la méthode de Tollens et de ses collaborateurs : il a trouvé environ 14-20 0/0 de pentoses dans le foin des prairies, les matières alimentaires contenant de la mélasse, les germes de malt, etc. ; 2 0/0 environ dans les bet-

teraves ; 80/0 environ dans les grains d'orge. D'après Stiff, la méthode est assez simple et facile à mettre en œuvre.

On fera remarquer, en outre, les faits suivants : non seulement dans le *bois*, d'où l'on peut tirer une certaine quantité de *xylane* (*gomme d' bois*), mais aussi dans la *fibres ligneuse*, laquelle peut s'extraire de divers matériaux à l'aide, par exemple, du réactif de F. Schulze (chlorate de potassium et acide azotique) ou du réactif de Hoffmeister (chlorate de potassium et acide chlorhydrique), on trouve presque toujours encore des substances qui, humectées de *phloroglucine* et d'*acide chlorhydrique*, ou chauffées avec ceux-ci, présentent la *coloration rouge* de ces produits, et distillées avec de l'acide chlorhydrique, donnent lieu à la formation de *furfurol* (V. *Cellulose* et *oxycellulose*).

C'est ainsi que, par exemple, E. Schulze (751) a obtenu du *furfurol* en partant des substances suivantes :

Cosses de lupin.....	6,83
Paille de seigle.....	3,55
Trèfle rouge.....	3,83
Bois de sapin.....	2,19

On doit compter ces substances parmi les *hémicelluloses* (V. *Cellulose*) et admettre qu'elles sont très solidement combinées avec la cellulose. Cross et Bevan les regardent comme de l'*oxycellulose* (V. ce mot).

Stone (752) et aussi Jones ont, par de nombreuses expériences, déterminé la *digestibilité* des *pentosanes* (c'est-à-dire des substances-mères de l'*arabinose* et du *xylose*) et fait voir que 48-90 0/0 des *pentosanes* contenues dans la nourriture végétale servant à l'engraissement ne se retrouvent plus dans les excréments.

Lindsey et Holland (*Centralbl. f. agric. Chem.*, 1895, p. 311) ont, par la *distillation du furfurol*, dosé les *pentosanes* contenus dans une série de fourrages, ainsi que les *pentosanes* contenus dans les fumiers résultant de chaque fourrage ; ils ont déterminé ainsi le degré de *digestibilité des pentosanes*. Ils ont obtenu des nombres oscillant entre 53 et 89 0/0.

Cross, Bevan et Beadle (*Ch. N.*, 11 déc. 1894) proposent pour les « *substances végétales fournissant du furfurol* », les

noms de *furfurose* et de *furfurosane*, et rejettent ceux de *pentose* ou de *pentosane*, afin de bien rappeler que la production du *furfurol* dans la distillation des substances végétales avec l'acide chlorhydrique peut n'être pas seulement occasionnée par l'*arabinose*, etc., et par l'*acide glucuronique*, mais aussi par l'*oxycellulose* ou par certains *produits d'oxydation* des hydrates de carbone.

Stone se prononce contre ces expressions qu'il trouve de nature à induire en erreur

On ne sait pas encore d'une façon parfaitement claire, si les *pentosanes* jouent ou non dans la nutrition de l'homme et des animaux, le même rôle que les hexa-hydrates de carbone (hexosanes). Comme l'*arabinose* et le *xylose* passent en partie inaltérés dans l'urine et que, après absorption d'une nourriture riche en *pentosanes*, on retrouve dans l'urine des traces de *pentoses*, on pourrait penser que les *pentoses* ont moins de valeur que l'amidon, etc. ; cependant la différence, en réalité, ne sera pas grande, parce que *la plus grande partie des pentosanes absorbés dans la digestion* paraissent rester dans le corps et servir à la respiration ou à l'assimilation. Si les *pentosanes* sont *difficilement digestibles*, comme cela a lieu pour le bois et beaucoup de fourrages, ils ont naturellement peu de valeur. Sur le dosage des *pentosanes*, V. *Arabinose* et *xylose*. Il est à remarquer que, pour obtenir les teneurs pour 100 en *pentosanes* (*arabane*, *xylane*), il faut réduire les nombres trouvés pour les *pentoses* (*arabinose*, *xylose*) à l'aide du rapport $C^3H^{10}O^5 : C^3H^8O^4$, c'est-à-dire les multiplier par le facteur 0,88.

b. — HEXOSANES $nC^6H^{10}O^5$, ou formules analogues.

Polysaccharides ou glycosanes, donnant des hexoses

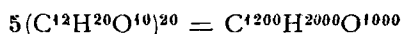
Glucosanes ou glucanes

I. — Amidon et ses produits de transformation

V. première partie, p. 164.

On peut citer comme livre récemment paru : Arth. Meyer, *Untersuchungen über die Stärkekörner*, Iéna, 1895.

Brown et Morris (753) attribuent à l'amidon une formule très élevée, et ils assignent à l'*amidon soluble* qu'ils regardent comme différent de l'*amylo-dextrine*, la formule



avec le poids moléculaire 32400 (V. p. 350-351).

D'après Brown et Morris, l'*amidon soluble* est dédoublé par la *diastase*, en ce sens qu'un groupe $(C^{12}H^{20}O^{10})^{20}$ reste sous forme de *dextrine* difficilement décomposable, tandis que les quatre autres groupes (amylines) sont transformés en diverses *dextrines* et finalement en *maltose*.

Dans l'amidon, les groupes sucrés (isomaltose ou maltose) sont en tous cas unis avec perte d'eau, de telle façon qu'il ne reste libre aucun groupe aldéhydique CHO; en effet, l'amidon ne montre ni pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling, ni autres propriétés des glycoses (V. *Dextrine*).

Parmi les nombreuses indications sur la *présence de l'amidon* dans les différents végétaux, nous ne pouvons rapporter ici qu'un petit nombre d'exemples.

Dans la substance sèche de la *racine de cassave* sucrée de la Floride, Wiley (754) a trouvé 71,8 0/0 d'*amidon*.

Dans les *pommes non mûres* on rencontre au plus des traces d'*amidon*, suivant Mach et Portele (755) et aussi suivant Kulisich (756).

On a fait bien des travaux sur la formation de l'*amidon en l'absence d'acide carbonique*, dans des feuilles séparées de leurs plantes et plongées dans des solutions de diverses substances. Ainsi Sapochnikoff (757) a montré la formation d'*amidon* dans des feuilles baignées par une *solution de saccharose*, et Bokorny a observé (759) que, dans des algues plongées dans une solution de *méthylal*, il s'engendre de l'*amidon*, et de plus qu'il se fait de grandes quantités d'*amidon* lorsque des spirogyras végètent dans une solution d'*oxyméthylsulfonate de sodium*.

Du reste, Böhm (760) a contredit l'opinion que l'*amidon*, si souvent observé en pareil cas (et, à vrai dire, observé pour la première fois par lui-même), proviendrait réellement du saccharose, etc., et il est d'avis qu'il s'engendre aux dépens d'autres substances préexistant dans la feuille.

L'*amidon* des feuilles ne constitue jamais qu'une portion des hydrates de carbone formés principalement par assimilation; par exemple, Brown et Morris (761) ont trouvé dans des folioles de *Helianthus annuus*, sur 12 grammes de matières assimilées, seulement 1^{er},4 d'*amidon*, et Brown et Morris comparent ce dépôt d'*amidon* dans les feuilles avec l'*accumulation de glycogène* dans le foie des animaux. Il y a *emmagasinement* d'*amidon* ou de *glycogène*, lorsqu'ils se rencontrent dans l'organisme en quantité plus forte que celle qui répond à la consommation actuelle de celui-ci, et ces principes sous l'action des ferments convenables sont peu à peu attaqués de nouveau.

FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'AMIDON

Brössler a donné (763, a) une description détaillée des procédés d'obtention de l'*amidon* du maïs. On ramollit les *grains de maïs* dans l'eau chargée d'*acide sulfureux*; au bout de quelques jours, on les écrase ou on les moule; l'*amidon* est alors, par l'eau et par l'emploi du tamis, séparé des enveloppes et des germes; il est ensuite ramolli de nouveau par l'eau chargée d'*acide sulfureux* ou encore d'un peu de potasse, ce qui a pour effet de le débarrasser des matières albuminoïdes; on le laisse déposer ou on le turbine, et finalement on le sèche.

Hanemann (761, a) décrit la préparation de l'*amidon de riz* suivant les plus récents procédés.

PROPRIÉTÉS DE L'AMIDON

Hanausek (762) donne des renseignements sur les formes des *amidons* de *riz* et de *sarrasin*, et sur leurs caractères distinctifs: les grains d'*amidon* de riz sont petits (6 μ) avec des angles aigus.

D'après Mylius (763), on trouve parfois dans l'*amidon* du commerce un peu de *cholestérine*.

Le *poids spécifique* de l'*amidon* de blé séché à 100° a été trouvé par Rodewald (764) de 1,49-1,51. La *chaleur spécifique* est 0,373. A l'air humide, 100 parties d'*amidon de blé* séché à 100° absorbent

32,6 parties d'eau, avec dégagement de *chaleur*. Les phénomènes qui se passent alors ont été étudiés avec soin par Rodewald.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION ET DE TRANSFORMATION DE L'AMIDON

On peut, pour les analyses, se procurer des *solutions stables d'amidon*, en faisant bouillir l'*amidon* avec de l'eau et ajoutant de la *glycérine*, des *chlorures de sodium*, de *zinc* ou de *calcium*, de l'*acide salicylique*. Gastine (765) mêle avec un peu d'eau 5 grammes de *fécule de pomme de terre* et 0^{gr},01 d'*iodure mercureux*, puis verse le mélange dans 1 litre d'eau bouillante.

Lintner jeune (766) indique que la *fécule de pomme de terre* donne tout à coup de l'empois à 62-64°, tandis que l'*amidon de blé* donne de l'empois progressivement à des températures s'élevant jusqu'à 80-85°, et de plus que l'*empois de fécule* est plus transparent que l'empois d'amidon de blé. Il faut des températures plus élevées pour attaquer à l'aide de la *diastase* la *fécule de pomme de terre* que pour attaquer l'amidon de blé, tous deux étant pris non transformés en empois.

D'après Wittmack (767), l'*amidon de seigle* est converti en empois à 62°,5, mais non l'*amidon de blé*.

Suivant Meusel (768), l'*amidon* se gonfle rapidement dans une solution à 14-20 0/0 de *thiocyanate de potassium*, en formant un empois presque limpide et transparent.

L'*amidon chauffé* à hautes températures avec de la *glycérine* engendre, d'après Zulkowsky (769), divers produits, les uns solubles, les autres insolubles dans l'alcool, et difficiles à purifier.

Le *permanganate de potassium*, en agissant sur l'amidon, produit, d'après Lintner (770), des *acides dextriniques* amorphes, gommeux, dextrogyres, presque privés du pouvoir réducteur, se colorant par l'iode en violet, en rouge, en brunâtre, ou ne se colorant pas du tout, et précipitables par le sous-acétate de plomb.

L'eau oxygénée oxyde également l'*amidon*, suivant von Asboth (771) et fournit divers produits incristallisables.

Avec l'*acide chromique*, suivant Cross, Bevan et Beadle (772),

l'*amidon* engendre des produits qui donnent du *furfural* à la distillation avec de l'acide chlorhydrique.

D'après A. Petit (773), si l'on chauffe très prudemment 4 parties d'*amidon* avec 5 parties d'*acide azotique*, il se fait des produits amorphes solubles les uns dans l'alcool, les autres dans l'eau et dont quelques-uns possèdent le caractère d'acides et forment des sels amorphes. Leur composition doit être $C^3H^6O^3$ ou $C^3H^8O^6$, et celle des sels $C^3H^3O^3)^2Ba$, par exemple. On a décrit encore des combinaisons avec la phénylhydrazine. La substance est fortement *dextrogyre* : $[\alpha]_D = + 152^{\circ},8$, et réduit la liqueur de Fehling.

TRANSFORMATIONS DE L'AMIDON PAR LES ACIDES

D'après Wohl (774), si l'on chauffe l'*amidon* avec de l'acide sulfurique étendu (0,5-1 0/0), la saccharification marche rapidement jusqu'à un certain degré, puis, tandis que la polarisation augmente encore un peu et avec lenteur, le pouvoir réducteur diminue, au contraire, et ceci s'explique par la formation de substances *dextriniformes* aux dépens du *dextrose* engendré antérieurement, c'est-à-dire par la « *reversion* ». Les « *dextrines* » ainsi régénérées sont plus difficilement attaquables par les acides que les *dextrines* proprement dites, formées directement aux dépens de l'*amidon*.

On trouve encore de semblables *produits de réversion*, d'après Wohl, dans la *dextrine* préparée en chauffant l'*amidon* avec une faible proportion d'acide nitrique.

Dans la *saccharification de l'amidon* avec l'*acide sulfurique* étendu, il s'engendre, le plus souvent, en outre du *dextrose*, encore d'autres produits qui ne *fermentent pas* ou *difficilement*, et qui restent comme résidu après fermentation des liqueurs qui les renferment. C'est de celles-ci qu'on a isolé la *gallisine* (V. première partie, p. 188). D'après Scheibler et Mittelmeier (775), ces corps ne sont pas des produits intermédiaires entre l'*amidon* et le *maltose* ou le *dextrose*, mais ils résultent, par l'action ultérieure des acides, du *dextrose* formé tout d'abord, et sont, pour une partie, identiques avec l'*isomaltose* (V. ce mot).

Il faudrait donc rayer la *gallisine* de la liste des espèces définies.

D'après Bergé (776), on peut encore saccharifier l'*amidon*, ou les *céréales directement* par l'*acide sulfureux aqueux*; à 110-120°, ou même à 143° V. aussi Kopp (777).

Dans la transformation de l'*amidon* par les *acides*, Flourens (778) pense n'avoir trouvé qu'*une seule dextrine* et *seulement du glucose* (*pas de maltose*).

Lintner et Düll (779) ont trouvé que, dans l'attaque de l'*amidon* par l'*acide oxalique*, il se forme les hydrates de carbone suivants, mais *pas de maltose* :

Amylodextrine. . } V. transformations par le malt ;
Erythrodextrine. }
Erythrodextrine II α , $(C^{12}H^{20}O^{10})^9 + H^2O$; $[\alpha]_D = 194^\circ$;
Erythrodextrine II β ;
Achroodextrine I. V. transformations par le malt ;
Achroodextrine II, $(C^{12}H^{20}O^{10})^3 + H^2O$; $[\alpha]_D = 180-184^\circ$;
Isomaltose;
Dextrose.

TRANSFORMATIONS DE L'AMIDON PAR LES FERMENTS

D'après Baginsky (780), l'*amidon*, sous l'action du *Bacterium lactis aerogenes* en présence de l'air, engendre de l'*acide acétique*.

Suivant Villiers (781), l'*amidon* est attaqué par le *Bacillus amylobacter* avec formation de dextrines. Il se fait, en outre, une petite quantité (0,3 0/0) de *cellulosine* (V. ce mot).

On a encore décrit, comme faisant fermenter l'*amidon*, d'autres organismes, comme *Bacillus amylozymicus* et *B. suaveolens*.

Stutzer et Isbert (782) ont effectué d'importantes séries de recherches relatives à l'action de la *ptyaline*, du ferment *pancréatique*, et de la *pepsine* sur l'*amidon* lui-même, ou sur le *pain*, la *farine de blé*, le *foin de trèfle*, et ont déterminé la *digestibilité de ces substances*. L'*amidon* est saccharifié par la *ptyaline* à 40°, par la *diastase du malt*, très rapidement à 60°, et plus rapidement par le *suc pancréatique neutre* que par le même *suc alcalin*.

L'*invertase* (ferment du « *koji* », c'est-à-dire du riz gonflé et moisi, servant au Japon à préparer la boisson appelée « *saké* »), suivant Kellner, Mori et Nagaska (783), transforme l'*amidon* en *dextrine* et *maltose*, le *maltose* en *dextrose*, le *saccharose* en *sucre interverti*; mais elle n'attaque pas le *lactose* ni l'*inuline*.

L'*amidon* est, en outre, transformé par certains ferments usités en Chine (784) et par les microorganismes de la craie de Sens (Béchamp [785]).

Sur le rôle de l'*acide carbonique* dans la transformation de l'*amidon* par la salive, V. Ebstein et C. Schulze (786):

TRANSFORMATION DE L'AMIDON PAR LE FERMENT DU MALT (DIASTASE)

L'*amidon* est, comme on sait, aisément transformé et dissous par le *malt* et la *diastase*, et, en outre, par beaucoup d'autres substances à action « *diastatique* ». C'est ainsi qu'agissent les extraits aqueux de farine de froment et de céréales non germées (Reychler [781]); mais, d'après Lintner et Eckhardt (788), cette action est, contrairement à celle de l'extrait de malt, très faible et aussi un peu différente; ainsi la température optima est de 50-55° pour l'extrait de malt et de 45-50° pour l'extrait d'orge. (Les ferments en question ont été distingués aussi sous les noms d'*amylase*, *maltase*, *glucase*).

La transformation en *maltose* est extrêmement incomplète, il reste toujours beaucoup de substance sous forme de *dextrines* diverses; c'est pourquoi l'on admet, comme on sait, qu'il y a *dédoublément de l'amidon en différents produits*.

Dans une communication toute nouvelle (779, a), Brown et Morris montrent à ce sujet que, dans une liqueur résultant de l'action du *malt* sur l'*amidon*, les *propriétés optiques* et le *pouvoir réducteur* vis-à-vis de la liqueur de Fehling répondent toujours à un mélange de *maltose* et de *dextrine* doué de propriétés constantes. C'est seulement lorsque l'action du malt s'est faite à *froid* que la *rotation* est *moindre*, et ceci provient de ce que le *maltose* se présente comme *maltose à « semirotaion »*. Si l'on ajoute de l'*ammoniaque* (p. 32) ou si l'on chauffe, on voit reparaître la rotation normale.

Les nouvelles recherches de Lintner et Düll (789) ont montré que, dans le *dédoublé de l'amidon par la diastase*, il ne se fait pas de produits aussi nombreux que l'admettent Brown et Morris : en particulier, suivant Lintner et Düll, il n'existe pas de produits ayant une rotation spécifique comprise entre 140 et 200° ; mais parmi les produits de dédoublement, en même temps que des dextrines très condensées et très fortement dextrogyres, et renfermant toujours au moins une fois le groupe $C^{12}H^{22}O^{11}$, on trouve l'*isomaltose* $C^{12}H^{22}O^{11}$, et celui-ci se rencontre, d'après Schifferer (790), dans la *maltodextrine* de Herzfeld et dans celle de Brown et Morris. D'après Lintner et Düll, l'*amidon* est lui-même un agrégat très complexe de groupes plus simples. En même temps qu'il devient soluble dans l'eau, il est dédoublé par l'eau sous pression, par les acides ou par la *diastase*, d'abord en *amylo-dextrine* et autres *dextrin.es*, puis en *isomaltose*, *maltose* ; et finalement il se fait dans certaines circonstances du *dextrose* (791).

Quoique ces transformations se fassent successivement, cependant, il n'y a jamais transformation simultanée de toutes les *molécules d'amidon* en tel ou tel produit, mais les unes sont dédoublées avec formation des premiers produits de décomposition, d'autres engendrent des produits intermédiaires et d'autres encore fournissent les produits finaux, de telle sorte que dans les produits de transformation de l'amidon, on rencontre toujours des *mélanges de plusieurs des substances indiquées*, et suivant les circonstances, il y a prédominance de telle ou telle.

Contrairement à Lintner et Düll, Scheibler et Mittelmeier (792) s'attachent fermement à l'opinion qu'il doit exister de *très nombreux corps dextriniformes* s'engendrant par la démolition progressive de la molécule très complexe de l'amidon. Dans l'amidon il existe, d'après Scheibler et Mittelmeier, de nombreux groupes en C^{12} unis entre eux par l'intermédiaire de l'oxygène et qui deviennent successivement libres par l'hydrolyse en laissant un résidu de groupes de plus en plus petit ; ces groupes renferment chacun le radical COH et possèdent, par conséquent, le pouvoir réducteur, la faculté de donner des phénylhydrazones et se manifestent comme étant les diverses dextrines (V. aussi Brown et Morris).

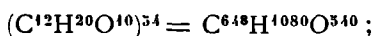
Il est très difficile de *séparer les diverses substances définies et*

on ne peut le faire, jusqu'à présent, que par des traitements et précipitations méthodiques à l'alcool concentré ou plus ou moins étendu d'eau, en ayant soin de contrôler toujours les *propriétés optiques*, les pouvoirs réducteurs et (pour l'*isomaltose*) le point de fusion de l'*osazone*.

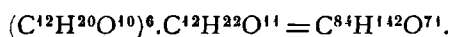
Dans la monographie suivante, on trouvera, à moins d'autres indications, la substance des communications de Lintner et Düll.

Lintner et Düll regardent l'*amidon soluble* comme un mélange.

Amylodextrine. — D'après Lintner et Düll :



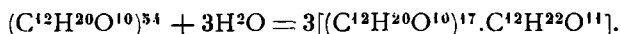
d'après Brown et Morris (793) :



Après avoir préparé à l'aide de la *diastase* des *solutions d'amidon* à 20 0/0, on ajoute une quantité d'alcool telle qu'on ait des solutions à 10 0/0 renfermant 40 0/0 d'alcool, on recueille le précipité sur un filtre, on le redissout et l'on répète environ huit fois de suite les mêmes opérations. Poudre blanche, peu cohérente, peu soluble dans l'eau froide, extrêmement soluble dans l'eau chaude. Ce corps peut se déposer en sphérocristaux, dans des solutions à 20-30 0/0. Dextrogyre: $[\alpha]_D = + 196^\circ$ (Lintner et Düll); $[\alpha]_D = + 206^\circ, 1$ (Brown et Morris; ce qui, au moyen de 24 : 21,73, donne: $[\alpha]_D = + 186^\circ, 6$). Pas de réduction de la liqueur de Fehling; avec le periodure de potassium, coloration bleu foncé.

L'*amylodextrine* est la partie principale de l'« *amidon soluble* », de l'« *amiduline* », etc. Avec le *chlorure de benzoyle* et la *soude*, elle engendre, suivant Kueny (794), des *éthers mono- et dibenzoïque*.

Érythro-dextrine $(C^{12}H^{20}O^{10})^{17} \cdot C^{12}H^{22}O^{11} = C^{216}H^{362}O^{181}$. — D'après Lintner et Düll, 3 molécules de ce produit résultent de l'*amylo-dextrine* par fixation de $3H^2O$:

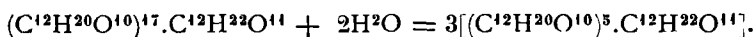


Poids moléculaire trouvé : 5786. Ce corps se prépare en partant d'une solution d'*amidon* faite à l'aide de la *diastase*, et un

peu plus concentrée que celle qui sert à obtenir l'amyloextrine ; en traitant par des alcools plus ou moins forts, on élimine d'une part l'amyloextrine, d'autre part l'achroodextrine et le sucre. Très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool à 50° chaud. Elle se dépose de ses solutions hydroalcooliques chaudes, sous forme de *sphérocristaux*. Avec l'iode, coloration rouge brun pur. Dextrogyre : $[\alpha]_D = -196^\circ, 198^\circ, 7$ (Huppert [793]). Réduit à peine les solutions cuivriques (pouvoir réducteur : 10/0 de celui du *maltose*). Insipide. Avec le *chlorure de benzoyle* et la *soude*, elle fournit, d'après Kueny (794), des *benzoates*.

Suivant Mittelmeier (794, a), il existe deux sortes d'*érythro-dextrines*, dont l'une est moins soluble et cristallise peu à peu en petits disques ou aiguilles.

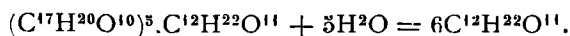
Achroodextrine $(C^{12}H^{20}O^{10})^5.C^{12}H^{22}O^{11} = C^{72}H^{122}O^{61}$. — Trois molécules de ce produit résultent de l'*érythro-dextrine* par fixation de $2H^2O$:



Poids moléculaire déterminé cryoscopiquement : 1963. Préparation analogue à celles qu'on vient de décrire. Très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool à 70°. Forme des sphérocristaux déliquescents. Pas de réaction avec l'iode. Dextrogyre : $[\alpha]_D = +192^\circ$. Pouvoir réducteur dix fois moindre que celui du *maltose*. Saveur très faiblement sucrée.

D'après Lintner (779), il existerait, en outre, une seconde *achroodextrine*, avec $[\alpha]_D = +184^\circ$.

Isomaltose $C^{12}H^{22}O^{11}$. — (V. p. 500). 6 molécules de ce produit résultent de l'*achroodextrine* avec fixation de $5H^2O$:



D'après Lintner et Düll, on trouve vraisemblablement dans l'*amidon* et dans les *dextrines*, des *groupes* non pas de maltose, mais d'*isomaltose*.

Dans le traitement industriel de l'*amidon* pour la fabrication de l'*alcool*, il est avantageux, d'après Effront (796), d'ajouter dans

la cuve de saccharification un peu d'un *acide fort*, particulièrement d'*acide fluorhydrique*, ou mieux encore de *fluorures solubles* comme le *fluorure d'ammonium* ou de *potassium*.

La présence d'*acide fluorhydrique* entrave légèrement l'action de la *diastase*, celle des *fluorures* l'entrave à peine : mais elle gêne fortement ou annule celle des *bacilles lactiques* ou autres microorganismes nuisibles, de nature analogue.

On peut, par suite, brasser à une température un peu plus basse qu'on ne le fait habituellement (50-55°, ou moins encore, au lieu de 60-65°) sans avoir à craindre la formation d'acides, et l'on obtient par suite, dans les distilleries, de bons rendements en alcool.

A 100 centimètres cubes d'infusion de malt ou moût brut, on peut ajouter jusqu'à 0^{gr},1 de *fluorure d'ammonium* ou de *potassium*, sans gêner l'action de la diastase, et la fermentation due à la levure est favorisée par de petites quantités de *fluorure de potassium* (5^{mg},5 pour 100 centimètres cubes de solution). Dans les distilleries, on peut, d'après Märcker (797), employer par kilogramme de liquide jusqu'à 0^{gr},15 de *fluorure d'ammonium*.

REMARQUES DIVERSES SUR L'AMIDON ET LA DEXTRINE

Dans les *dextrines* se rencontrent, d'après Scheibler et Mittelmeier (799), des *groupes aldéhydiques* CHO, et l'on explique ainsi très simplement cette circonstance qu'on ne réussit pas par des précipitations à l'aide de l'alcool, etc., à préparer des *dextrines* exemptes de *pouvoir réducteur* ; la méthode de Wiley ou de Brown et Morris consistant à débarrasser la dextrine de glucose par le *cyanure de mercure* et les *alcalis*, ne fournit pas, d'après Scheibler et Mittelmeier, de la *dextrine*, mais de l'*oxydextrine*, où COH s'est transformé en CO.OH.

Scheibler et Mittelmeier ont trouvé que la *dextrine* se dissout dans la *phénylhydrazine* et fixe de l'azote (environ 1 0/0). Il se fait alors une *hydrazone* ; par ébullition avec une plus grande quantité d'*acétate de phénylhydrazine*, il se fait une *dextrine-osazone* à 1,63 0/0 d'azote. Ce sont des poudres amorphes jaune pâle, possédant les propriétés de la *dextrine* d'où l'on est parti.

Par le *brome*, la *dextrine* s'oxyde en fournissant une substance à réaction *acide*, ayant perdu tout pouvoir réducteur.

L'*amalgame de sodium* réduit la *dextrine* à l'état d'une *dextrite*, substance non réductrice.

Ces substances non réductrices n'agissent pas sur la *phénylhydrazine* et ne se colorent pas en jaune par les alcalis. A la façon des *dextrines*, elles s'hydrolysent par les acides ou la diastase, en donnant des produits réducteurs.

D'après Mörner et Sjöqvist (800), on peut précipiter l'*amidon soluble* et l'*amylo-dextrine* par l'*acide phosphotungstique*.

Sur la question de la « transformation en graisse des hydrates de carbone, notamment de l'*amidon* » dans l'organisme animal, Soskin (800, a) a donné un travail d'ensemble très complet où sont étudiés les phénomènes à considérer dans la nutrition et l'engraissement. Les *hydrates de carbone* jouent, dans la formation de la graisse, un rôle capital (V. aussi G. Kühn et Kellner [800, b]).

IODURE D'AMIDON

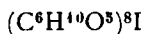
Suivant Mylius (V. première partie, p. 179), pour qu'il se forme de l'*iodure d'amidon bleu*, il est nécessaire qu'il y ait dans la liqueur, non seulement de l'*iode*, mais aussi un peu d'*acide iodhydrique* ou d'un *iodure métallique*; en l'absence de ceux-ci, la coloration *bleue* n'apparaît pas. C.-F. Roberts (801) a confirmé ces faits et montré, entre autres choses, qu'il est difficile de conserver une solution d'*iode* sans qu'il s'y forme de l'*acide iodhydrique*.

D'après Stocks (802), l'*iodure d'amidon* est décoloré par l'*azotate* ou le *sulfate d'argent* avec formation d'*iodure* et d'*iodate* d'*argent*. Roberts y voit une preuve en faveur de l'existence de l'*acide iodhydrique* dans l'*iodure d'amidon bleu*. A l'état sec, il est stable à 100°.

Suivant Seyfert (803), l'*iodure d'amidon* est $(C^{24}H^{40}O^{20})^{617}$ et renferme, pour 100 parties d'*amidon*, 22,865 parties d'*iode*. Ces chiffres ont été obtenus avec un excès de solution d'*iode*.

D'après Rouvier (814), l'*amidon* s'unit à l'*iode* en diverses

proportions. Si, à une *solution d'amidon* additionnée de sel ammoniac, on ajoute de l'*iode*, jusqu'à ce que l'*amidon* soit précipité, on a consommé une quantité d'*iode* correspondant à



(100 d'*amidon* pour 9,8 d'*iode*) ; si l'on continue à ajouter de l'*iode*, de nouvelles quantités de ce corps sont absorbées, variables du reste suivant les proportions relatives d'*iode*, d'*amidon* et de liquide en présence, jusqu'à 19,6 0/0 au maximum ; en tous cas il existe diverses combinaisons de l'*iode* avec l'*amidon*. L'acide iodhydrique ou les iodures métalliques ne sont pas indispensables. Mylius (814, b) croit aussi qu'il existe au moins deux combinaisons de l'*iode* avec l'*amidon* (dont une de couleur brune).

Tout à fait récemment, Küster (814, a) présente l'*iodure d'amidon* comme une « *solution de periodure de potassium dans l'amidon non dissous* ». L'*iodure d'amidon* n'est, d'après cela, pas une combinaison chimique, et l'on comprend ainsi, que sa composition ne soit pas constante.

Une *solution d'amidon* colorée en bleu par l'*iode* contient l'*iode* (et l'acide iodhydrique ou l'*iodure de potassium*) dissous dans les particules d'*amidon* non entièrement dissoutes, mais seulement fortement gonflées et très divisées.

La composition dépend de la *concentration du liquide ambiant* ; plus celui-ci renferme d'*iode* (et d'*iodure de potassium*), plus l'*amidon* se charge relativement d'*iode*, et inversement. On peut ainsi (toujours en présence d'un excès d'*iode*) obtenir de l'*iodure d'amidon* tenant 11-26,5 0/0 d'*iode*, et il existe une relation déterminée entre l'*iode* contenu dans l'*eau* et celui qui est contenu dans l'*amidon*.

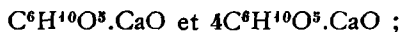
L'*amidon* solide n'enlève pas d'*iode* aux solutions d'*iode* dans le chloroforme.

Pour d'autres indications bibliographiques sur l'*iodure d'amidon*, V. (814. b).

AUTRES COMBINAISONS DE L'AMIDON

L'*amidon* se combine avec les *terres alcalines*.

D'après Lintner (805), l'*eau de baryte* ou de *strontiane*, les *solutions de sucrate de calcium* fournissent des précipités avec les *solutions d'amidon*, et la précipitation est complète en présence de l'alcool. La composition des précipités n'est pas constante, et l'*amidon calcique* varie entre



l'*amidon barytique* entre $2C^6H^{10}O^5.BaO$ et $8C^6H^{10}O^5.BaO$. Au contraire, von Asboth a attribué une composition constante aux précipités obtenus avec l'*amidon*, l'*eau de baryte* et l'*alcool* (première partie, p. 179).

Avec l'*oxyde cuivrique ammoniacal*, l'*amidon* fournit, d'après Guignet (806), une combinaison bleue.

Sur l'*amidon nitrique*, V. (807).

DÉTERMINATION ANALYTIQUE DE L'AMIDON

Le *dosage* exact de l'*amidon* dans les végétaux présente comme antérieurement de grandes difficultés, et Märcker (808) dit par exemple : « On ne possède pas encore de méthode sûre de dosage direct de l'*amidon*, quoiqu'on en ait déjà proposé un grand nombre. »

Le plus souvent on dissout l'*amidon* par l'action des ferments ou des acides, et l'on polarise directement, ou bien encore habituellement on transforme en *glucose* par l'action des acides, on dose celui-ci par la liqueur de Fehling et l'on calcule d'après cela la quantité d'*amidon*, ou l'on dose l'*amidon* au moyen de l'iode ou de la baryte.

Il faut ici remarquer d'abord que trois difficultés n'ont pas encore été entièrement surmontées : d'abord la circonstance que, lors des opérations de dissolution, il se dissout un peu de *cellulose*, ce qui augmente la proportion de *glucose* et d'*amidon* ; en

second lieu, qu'il se dissout en même temps un peu de *saccharose* qui peut se trouver présent, du *glucose*, de la *dextrine*, etc., lesquels se manifestent comme *glycose*; troisièmement, qu'il peut y avoir aussi un peu de *pentoses* ou de *pentosanes* qui seront comptés comme *glucose* ou *amidon*.

Quoique la surcharge due au *saccharose* ou aux substances que le malt transforme en *sucres fermentescibles* ait peu d'inconvénient pour le *dosage de l'amidon* dans les matériaux servant à la fabrication de l'alcool, car il ne s'agit que de déterminer la « valeur en amidon » des pommes de terre ou céréales, cependant, dans d'autres cas, il faut y faire grande attention, et dans les dosages d'*amidon* toujours éviter de dissoudre les *pentoses* et de les doser comme *amidon*, en raison de leur non-fermentescibilité et aussi de la valeur nutritive douteuse des *pentosanes*.

Récemment, Stone (809) a comparé une série de *procédés de dosage de l'amidon*, les a étudiés au point de vue qu'on vient d'indiquer, et trouve qu'on doit rejeter l'emploi des acides pour les matériaux qui renferment des *pentoses*, parce que ces derniers sont alors dissous. Il est préférable d'employer l'*infusion de malt* pour dissoudre l'amidon, car ce liquide, d'après Stone, ne dissout pas les *pentosanes*.

Il y a lieu de rappeler ce qui suit pour la mise en œuvre des diverses méthodes : il faut toujours avoir soin que les matériaux en expérience soient *moulus très finement*, afin que tout l'*amidon* puisse se dissoudre (Märcker [808]).

Hönig (810) cherche à éviter la dissolution simultanée de la *cellulose*, en employant la *glycérine* comme dissolvant de l'*amidon*. Il chauffe les végétaux avec de la *glycérine* à 210°, dissout ainsi l'amidon avec les autres produits solubles, précipite alors par l'alcool et l'éther l'*amidon* ainsi qu'un peu de *cellulose* entrée en solution, et sépare de celle-ci l'amidon au moyen de l'eau.

Dans un grand verre à expériences placé dans un flacon avec de l'acide sulfurique concentré, on met 2 grammes de substance, on les arrose de 60 centimètres cubes de *glycérine*, et l'on chauffe l'appareil jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la *glycérine* marque 210°. Après refroidissement partiel, on verse la solution *glycérinique* dans 200 centimètres cubes d'alcool, on lave le verre avec 50 centimètres cubes d'eau au plus, et l'on ajoute un volume d'éther environ cinq fois moindre;

l'*amidon* se précipite alors avec la *cellulose*, tandis que les sucres, les matières albuminoïdes, etc., et leurs produits de décomposition restent dissous. Le précipité est recueilli sur un filtre, bouilli avec de l'eau, ce qui dissout l'*amidon* et la *dextrine*, tandis que la *cellulose* reste au contraire indissoute. La solution est alors saccharifiée par chauffage avec de l'acide chlorhydrique, le *dextrose* formé est dosé à l'aide de la *solution alcaline de cuivre*, et ramené par le calcul à l'état d'*amidon*. Au lieu du bain d'acide sulfurique, d'après Süringar et Tollens (communication personnelle), il est plus simple et *beaucoup plus sûr au point de vue des accidents*, de faire usage d'un tube chauffeur enveloppant le tube intérieur et où l'on maintient du *naphthalène* en ébullition.

Leclerc (811) fonde sa méthode sur la propriété qu'a l'*amidon* de se dissoudre dans une *solution concentrée et neutre de chlorure de zinc*, tandis que la *cellulose* ne doit pas s'y dissoudre. L'*amidon* qui s'est dissous en même temps que la *dextrine* est alors précipité par l'alcool et pesé, tandis que les *sucres*, etc., restent en solution.

La *solution de chlorure de zinc* de densité 1,43-1,45 s'obtient en dissolvant du zinc dans l'acide chlorhydrique, décolorant par le permanganate de potassium, et faisant digérer avec de l'oxyde de zinc.

Baudry (812) dose l'*amidon* en le faisant bouillir avec de l'eau et des *acides benzoïque* ou *salicylique*, ce qui dissout entièrement l'*amidon* et fournit de l'*amidon soluble* ou de la *dextrine*. Par *polarisation*, on détermine alors la *rotation*, et l'on en déduit l'*amidon* par le calcul.

Des indications déterminées par l'auteur pour les saccharimètres usuels, il semble résulter qu'il admet pour l'*amidon* dissous de cette manière une rotation spécifique : $[\alpha]_D = + 200^\circ$.

Cette méthode (en tous cas très simple) doit s'appliquer aussi au dosage de l'*amidon dans les pommes de terre*, cependant Saare (813) exprime à ce sujet des critiques. Deltour (814) donne des indications plus précises sur la méthode et sur son application aux pommes de terre.

Guichard (815) fait bouillir pendant une heure au réfrigérant ascendant la substance renfermant l'*amidon*, avec de l'*acide azotique* à 36° B., étendu au dixième. On obtient une solution

colorée en jaune par les substances protéiques dissoutes, et qu'il est facile de décolorer par le noir.

Pour empêcher la dissolution de la *cellulose*, on peut aussi, à la substance à analyser (3 grammes), ajouter 90 centimètres cubes d'une solution d'*acide oxalique*, faire bouillir un quart d'heure, ajouter 10 centimètres cubes d'acide nitrique concentré, filtrer, puis opérer alors la saccharification proprement dite en faisant *bouillir* une heure. Ensuite on *polarise* le *glycose* formé, et l'on calcule l'*amidon*.

V. aussi les communications de Schreib (816).

Seyfert (803) dose l'amidon en ajoutant un excès d'une *solution d'iode* (V. Girard), titrant l'iode qui n'est *pas* passé à l'état d'iodure d'amidon, ce qui fait connaître la quantité d'iode combiné. En multipliant celle-ci par 4,37, on obtient l'*amidon*. Ce facteur diffère de celui qui avait été indiqué par Girard :

$$\frac{1}{0,157} = 6,37 \text{ (première partie, p. 184).}$$

La méthode de *dosage de l'amidon* au moyen de la *baryte*, de von Asboth (817), a été déclarée inexacte par Lintner (818) et Monheim (819), et au contraire reconnue applicable par von Milekowski (820). Stone (809) l'a trouvée applicable au cas d'*amidon pur*. V. aussi von Asboth. Un autre procédé par la *baryte* et l'*alcool* a été proposé par Spence (818).

Tout récemment M. Dennstedt et F. Voigtländer ont indiqué (communication personnelle) une méthode *colorimétrique* de dosage de l'*amidon* dans les substances végétales.

On prend la quantité de matière à essayer correspondant à 0^{gr},5 de substance sèche, et d'autre part la quantité d'un *amidon* reconnu pur, correspondant aussi à 0^{gr},5 de substance sèche ; on fait bouillir pendant une heure chacune de ces deux prises d'essai avec 1 litre d'eau, et après refroidissement on ajoute de l'eau à chacune des solutions de façon à former 1 litre exactement. On prélève 5 centimètres cubes de la *solution d'amidon*, dans une petite éprouvette graduée, on étend de façon à faire 100 centimètres cubes, et l'on colore en *bleu* par quelques gouttes d'une solution de *periodure de potassium*. Alors on met de même dans une série d'éprouvettes semblables des prises de 5 centimètres cubes de l'autre solution, et l'on ajoute à chacune d'elles des quantités d'eau et des solutions d'iode telles que l'on

obtienne une nuance *bleue* identique à celle de la solution d'amidon.

On lit immédiatement par le nombre de centimètres cubes la teneur pour 100 de l'amidon contenu dans la substance sèche. On doit prendre la moyenne d'un grand nombre de déterminations. Pour arriver à des résultats acceptables, et surtout obtenir des colorations franches, il est nécessaire de suivre une série de prescriptions, simples il est vrai, mais devant être observées à la lettre.

Cette méthode simple et d'exécution rapide présente l'avantage que l'on dose l'*amidon seul* et non pas les petites quantités d'autres hydrates de carbone qui peuvent se dissoudre en même temps.

II. — Glycogène $C^6H^{10}O^5$ ou $C^{36}H^{62}O^{34}$

V. première partie, p. 190.

Külz et ses collaborateurs ont tiré du *glycogène* de bien des provenances (V. plus bas). Huppert (822) a trouvé régulièrement de très petites quantités de *glycogène* dans le *sang*, et un peu plus dans le *pus*. Il est vraisemblablement contenu dans les leucocytes de ces humeurs. Il a été trouvé également dans le *pus*, par Salomon, Kühne, Jaffé (823), Kramer (824). Ce dernier a dosé le glycogène dans les *cartilages*, le *cerveau*, les *muscles*, etc.

D'après Kemmerich (825), l'*extrait de viande de l'Amérique du Sud* renferme 1-1,5 0/0 de *glycogène*.

Dans le foie des chiens nouveau-nés, on rencontre, d'après Demant (826), *beaucoup de glycogène* (jusqu'à 11 0/0).

H. Girard (827), donne une table des richesses pour 100 en *sucres* et en *glycogène* trouvées par lui sur des morceaux d'un même *foie* prélevés à des temps différents après la mort; par exemple :

	10 MINUTES.		24 HEURES.		48 HEURES.	
	Sucres.	Glycogène.	Sucres.	Glycogène.	Sucres.	Glycogène.
Foie de lapin.	0,75	9,56	3,58	6,35	3,85	4,28

Saake (828) a apporté des renseignements sur le *glycogène* de beaucoup d'organes des embryons, etc.

La substance musculaire tout à fait fraîche du cœur des chiens renferme, d'après Boruttau (829), 0,25-0,5 0/0 de *glycogène*.

Külz (830) et ses collaborateurs ont fourni un très grand nombre d'indications sur la teneur en *glycogène* de diverses substances.

D'après Kaufmann (830, a), le *sang* des animaux sains renferme toujours de faibles quantités de *glycogène* (au maximum 0^{er}.025 par litre de sang); dans un litre de sang des animaux rendus *diabétiques* par l'extirpation du pancréas, on trouve au contraire jusqu'à 0^{er}.5 de *glycogène*.

Pour extraire complètement le *glycogène* du foie, des muscles, etc., on doit, d'après Külz (830), faire bouillir les organes bien divisés, avec de la lessive de potasse étendue (Luchsinger), et Külz a donné à ce sujet des indications détaillées.

De même que dans un grand nombre de *champignons*, Errera a trouvé, au moyen de la réaction de l'iode, du *glycogène* également dans la *levure* et, d'après Laurent (831), le *glycogène* s'accumule dans la *levure* lorsqu'elle est bien nourrie. Cremer (832) l'a retiré de la *levure*.

Beaucoup de travaux ont été faits sur la *formation de glycogène dans le foie*, et il semble prouvé que ce n'est pas seulement (du moins très vraisemblablement), après ingestion d'*albumine* (Külz [833]), mais aussi après celle d'amidon, saccharose, glucose (dextrose) et fructose (lévulose), qu'il se dépose dans le foie de notables quantités de *glycogène* (V. particulièrement C. Vogt [834], Cremer [835], Minkowski [836], Külz [830, 833]).

Ces recherches ont été faites en partie sur des animaux réduits à l'état d'inanition, c'est-à-dire des lapins ou des chiens qui, par un long jeûne, avaient été privés entièrement ou presque entièrement du *glycogène* existant naturellement dans le foie, ou bien encore auxquels on avait antérieurement administré de la *phloridzine*, qui a pour effet de diminuer ou de faire disparaître le *glycogène du foie*.

Le *saccharose*, le *raffinose*, le *maltose* et l'*isomaltose* produisent un fort *dépôt de glycogène*. Le *lactose* et le *galactose* produisent toujours une formation beaucoup moindre de *glycogène*, peut-être seulement en épargnant du sucre, qui autrement aurait été détruit (F. Voit [837]). Le *mannose* produit, d'après Cremer, une sensible *formation de glycogène*.

Les pentoses (*arabinose* et *xylose*) et aussi le *rhamnose* produisent, d'après Cremer (838), sur les lapins et les poules soumis au jeûne, un faible dépôt de *glycogène*; au contraire, d'après Frenzel (839), le *xylose* absorbé par des chiens qui ont été dépouillés de glycogène par l'ingestion de strychnine ne produit aucun dépôt de *glycogène*.

Il faut, en outre, faire remarquer que d'autres substances, n'appartenant pas à la classe des sucres proprement dits, peuvent opérer par « *épargne* » ou « *protection* » une augmentation de *glycogène* du foie soumis à l'inanition, ainsi la glycérine, l'érythrite, la mannite, l'inosite, la quercite, la dulcité, les acides dextronique, glucuronique, saccharique, mucique, le tartrate de sodium. etc. (Külz [840]), et, particulièrement d'après Nebelthau (841), aussi de tout autres substances comme la paraldéhyde, les sels ammoniacaux, l'asparagine, etc.

Le *glycogène* paraît provenir des hydrates de carbone de la nourriture et « s'accumuler » transitoirement dans le foie et dans les muscles, pour se redissoudre plus tard, par voie d'hydrolyse, graduellement et à mesure des besoins, sous l'action des ferments, et subir ensuite la destruction finale.

Le poids moléculaire du *glycogène*, d'après Sabanéieff (842), conduit à la formule $(C^6H^{10}O^5)^{10}$. Pour la *rotation spécifique* du *glycogène*, Huppert (822), en mesurant la concentration des solutions de glucose obtenues par hydrolyse avec les acides sulfurique ou chlorhydrique, a trouvé : $[\alpha]_D = + 196^{\circ}.63$. Cremer (824) a trouvé : $[\alpha]_D = + 200^{\circ}.2$; et Fränkel (843) : $+ 197^{\circ}.9$.

On peut précipiter le *glycogène* en solution chlorhydrique par l'*acide phosphotungstique* (Huppert [822]).

D'après Panormow (826), le *glycogène* donne, avec le *chlorure de benzoïle* et la soude, un *glycogène dibenzoïque* fusible à 195° .

Avec la *salive* ou le *suc pancréatique*, suivant la nature de la salive ou la quantité de ferment, le *glycogène* fournit de l'*isomaltose*, du *maltose* et, en présence d'une grande quantité de ferments, il donne aussi du *dextrose* qui a pu être isolé à l'état d'osazone (V. particulièrement Külz et Vogel [845]).

De même, en faisant agir la *diastase* sur le *glycogène*, Külz et Vogel ont isolé de l'*isomaltose*; de même aussi Cremer (846), par l'action de l'*acide oxalique*.

Dans les transformations du *glycogène* par les *ferments dia-*

statiques, la liqueur doit être neutre ou faiblement alcaline ; une teneur plus forte en carbonate de sodium, par exemple 1 0/0, empêche la transformation du *glycogène*, l'insufflation d'*anhydride carbonique* la rétablit. Si les solutions sont neutres ou acidulées, l'*acide carbonique* entrave la transformation du *glycogène*, à la façon des acides faibles (Ebstein et C. Schulze [847]).

Le *glycogène* n'est pas détruit par la *levure*, et la présence de *glycogène* dans les solutions étendues de dextrose paraît gêner un peu la fermentation (Koch et Hosæus [848]).

III. — Dextrane $C^6H^{10}O^5$

V. première partie, p. 187.

Dans des fermentations visqueuses opérées avec l'aide de deux variétés de *Bacillus viscosus*, Kramer (849) a retiré du *saccharose* de la *dextrane*, pour laquelle $[\alpha]_D = + 195^\circ$.

Celle-ci se gonfle seulement dans l'eau, mais se dissout dans les alcalis avec coloration jaune et formation de sels. Si de ceux-ci, on met la dextrane en liberté par les acides et l'alcool, elle est alors soluble dans l'eau (V. aussi *Gomme de levure*).

Dæumichen (853) a tiré de la *dextrane* du champignon, dit « frai de grenouille », ayant poussé sur du sucre d'osmose, et en a préparé quelques dérivés.

Oxydée par l'acide azotique, la dextrane ne produit pas d'acide mucique.

On précipite un *sel potassique*, à 4-5 0/0 de potassium par l'alcool, d'une solution de dextrane, en présence de lessive de potasse.

Dextrane triacétique $C^6H^7O^2(C^2H^3O^2)^3$. — Amorphe ; s'obtient par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium.

Dextrane tribenzoïque $C^6H^7O^2(C^7H^5O^2)^3$. — Poudre amorphe, obtenue par le chlorure de benzoyle et la lessive de soude.

IV. — Paradextrane, para-isodextrane, pachymose

α . — Paradextrane $C^6H^{10}O^5$

Hydrate de carbone tiré, par Winterstein (854), des cèpes (*Boletus edulis*), et devant être certainement mis au nombre des

hémicelluloses. On l'obtient sous forme de solution gélatineuse, en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique à 2,5 0/0 les champignons préalablement débarrassés d'autres substances, par la potasse étendue, l'alcool, etc., et on le précipite de cette solution par l'alcool.

Bouilli avec de l'acide sulfurique, d'abord assez concentré, puis étendu, il fournit du *dextrose*.

β. — Para-isodextrane

Winterstein (854, a) a retiré du *Polyporus betulinus* un hydrate de carbone $C^6H^{10}O^5$, très analogue à la paradextrane, en faisant digérer à froid avec de la lessive de soude à 6 0/0, les champignons préalablement débarrassés des substances protéiques par l'ammoniaque. De ces solutions alcalines, l'acide carbonique, les acides étendus ou encore différents sels précipitent sous forme gélatineuse la substance que Winterstein nomme *para-isodextrane*.

La *para-isodextrane* se colore en bleu par l'iode en présence d'acide sulfurique concentré.

Elle se dissout dans les alcalis et est alors dextrogyre : $[\alpha]_D = + 240^\circ$. Par hydrolyse, elle fournit du *d-glucose*.

γ. — Pachymose

Substance préparée par Champion (854, b), en partant du *Pachyma pinctorum* ou *fouh-ling* de Chine, et possédant, d'après Pellet (854, c), la formule $C^{10}H^{24}O^{13}$.

Elle a été récemment étudiée de plus près par Winterstein (854, a), et préparée à la façon de la *para-isodextrane*. Sa composition est sensiblement celle d'un polymère des *glycoses* (41,7 0/0 de carbone et 7 0/0 d'hydrogène). L'acide sulfurique et l'iode ne donnent pas de coloration bleue.

Paraît être optiquement inactive et fournit à l'hydrolyse du *d-glucose*, qu'on peut transformer en osazone fusible à 202° et en acide saccharique.

Par l'acide azotique concentré, la *pachymose* fournit un produit explosif (V. aussi Keller, ainsi que Husemann [854, d]).

V. — Hydrocellulose

V. première partie, p. 229.

Il faut encore ranger au nombre des glucosanes les modifications de la cellulose solubles dans la lessive de soude étendue, résultant de la cellulose par l'action de l'acide sulfurique, des alcalis et de divers réactifs énergiques, comme le chlorate de potassium en présence d'acides.

Ces produits sont, du moins, très voisins de l'*hydrocellulose* de Girard ; ils ont été nommés par Hoffmeister « gomme de cellulose » et ont été rangés par E. Schulze parmi les « *hémicelluloses* » (V. ce mot).

VI. — Gomme de miel

D'après von Raumer (879), on rencontre souvent dans le miel des abeilles une gomme dextrogyre, résistant à la fermentation ; $[\alpha]_D = + 59-68^\circ$. Si l'on chauffe avec des acides étendus, la rotation diminue et la matière devient *fermentescible*.

Mannane

Syn. : *Paramannane*, *séminine*.

Dans beaucoup de graines, à côté d'autres hydrates de carbone ou à leur place (inuline, amyloïde, amidon), on trouve, comme *matières de réserve pour les plantes en germination*, un hydrate de carbone qui fournit à l'hydrolyse du mannose ou séminose et que Reiss a appelé *séminine* ou *cellulose de réserve*. Aujourd'hui, il y a lieu de préférer le nom de *mannane* ou, à cause de la faible solubilité, celui de *paramannane*.

C'est surtout dans les noix de corozzo ou ivoire végétal (*Phytelephas macrocarpa*) qu'on trouve en grande quantité la *paramannane* ou *séminine*, insoluble dans l'eau ou dans l'alcool, mais soluble dans l'acide sulfurique presque concentré et se dissolvant par voie d'hydrolyse, lorsqu'on fait bouillir les noix de corozzo avec des acides sulfurique ou chlorhydrique étendus.

D'après Reiss (873), on mélange avec 500 grammes d'acide

sulfurique à 70 0/0, 500 grammes de *sciures d'ivoire végétal*, bien moulues, et préalablement lavées à l'eau, puis séchées; au bout de vingt-quatre heures, on ajoute 1 litre d'eau, puis on filtre. Une petite quantité d'alcool précipite des impuretés de cette liqueur lévogyre; une plus grande quantité d'alcool additionnée d'éther en précipite la *paramannane* qu'on lave à fond et qu'on sèche. Poudre blanche, se gonflant dans l'eau et s'y dissolvant en partie. Se transforme hydrolytiquement en *mannose* par ébullition avec de l'acide sulfurique à 2 0/0.

La *paramannane* est renfermée dans beaucoup d'autres graines à consistance dure et cornée, comme dans les *noyaux de dattes*, les *grains de café*, les graines de *Chamærops humilis*, *Allium cepa*, *Asparagus officinalis*, *Iris pseudacorus*, *Fœniculum officinale*, *Strychnos nux vomica*, car toutes ces graines donnent à l'hydrolyse du *mannose*.

Au contraire, les *jeunes plants germés* de dattiers et autres plantes ne fournissent *pas de mannose*.

La *mannane* se trouve aussi dans le *mucilage de salep*, car on retire de celui-ci, par hydrolyse, du *mannose* (Gans et Tollens [874], E. Fischer et Hirschberger [875]). En outre, E. Schulze (876, 877) a trouvé que la soi-disant *cellulose* des *grains de café*, des *tourteaux de coco* et de *sésame*, étant attaquée par l'acide sulfurique, fournit encore du *mannose* et renferme donc aussi de la *paramannane*. C'est, par suite, la *paramannane* ou *mannocellulose* qu'on trouve dans ces graines.

Voswinkel (878) a trouvé de la *mannane* dans le *seigle ergoté* et il le regarde comme identique avec l'*acide sclérotique* et la *scléromucine* de Dragendorff.

D'après Lœw et Ishii (746, a), la *mannane* se rencontre sous forme de masse molle dans les graines de *Diospyros kaki* et, d'après Lœw et Tsuji (746, a), dans la racine de *Conophallus Konnjaku*.

Suivant Lœw et Ischii (746, a), il se fait une substance réduisant la liqueur de Fehling (glucose?) dans l'hydrolyse de la *mucine végétale* de la racine d'iguame.

D'après Grüss (*Ch. Z.*, 1853, rép., p. 71), la « *mannane* » (*paramannane*) des *noyaux de dattes* se dissout lors de la *germination* ou par l'action de la *diastase* prolongée pendant des mois.

Gomme à mannane de la levure

La *levure* se colore en *rouge brun* par les *solutions d'iode* ; et Errera, Laurent et Cremer admettent que cette coloration est due au *glycogène* (V. ce mot).

Cremer a trouvé : $[\alpha]_D = + 198^{\circ},9$ pour le *glycogène de la levure*.

En faisant bouillir de la *levure* avec de la chaux et de l'eau, on en retire une *gomme* que Wegner (850) regarde comme identique avec la *dextrane* tirée du champignon dit « frai de grenouille » (V. première partie, p. 188) ; $[\alpha]_D = + 285^{\circ},7$.

Au contraire, Hessenland (851) a obtenu une « *gomme de levure* » *dextrogyre*, *différente de la dextrane*, en faisant bouillir la *levure* haute ou basse avec de la *chaux* et de l'eau.

Après qu'on a débarrassé de chaux la liqueur par l'acide oxalique, l'alcool en précipite la *gomme* ; $[\alpha]_D = + 98-99^{\circ},5$.

La *phénylhydrazine* n'agit pas ; la *liqueur de Fehling* n'est pas réduite, mais fournit un précipité bleu $2C^6H^{10}O^3 \cdot CuO \cdot H^2O$.

Le *trinitrate* $C^6H^7O^2 (AzO^3)^3$ se produit avec l'acide sulfurique et l'acide azotique concentrés.

Le *triacétate* $C^6H^7O^2 (C^2H^3O^2)^3$ prend naissance avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium.

Avec l'*acide azotique*, il se produit très peu d'*acide saccharique*, mais bien de l'*acide mannosaccharique*.

L'hydrolyse, à l'aide de l'acide sulfurique étendu fournit principalement du *mannose* et, de plus, un peu de *pentose* (*furfurol* par distillation avec l'acide chlorhydrique).

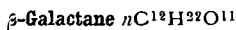
Salkowski (852) a peut-être obtenu la même « *gomme de levure* » *dextrogyre*, avec $[\alpha]_D = + 90^{\circ},1$, en faisant bouillir de la *levure pressée* bien exempte d'amidon avec de la lessive de potasse, laissant déposer la partie restée indissoute et faisant bouillir au bain-marie la solution claire avec de la *liqueur de Fehling*. Il se fait alors un dépôt amorphe d'un *sel de cuivre* formé par la *gomme*. La masse est reprise, bien lavée et dissoute dans un peu d'acide chlorhydrique. On précipite alors la *gomme* par l'alcool, et l'on termine la purification en redissolvant dans l'eau, filtrant et précipitant par l'alcool.

Par hydrolyse, il se fait des *glycoses* réducteurs, fermentescibles, faiblement *dextrogyres*, mais pas de *pentoses*.

Salkowski a extrait de la *levure*, au moyen de l'eau chargée de chloroforme, un *glycose lévogyre*.

Galactanes

V. première partie, p. 207.



Syn. : *Lupéose*.

La β -galactane des *graines de lupin* a été étudiée par E. Schulze (868), ainsi que par Schulze, Steiger et Maxwell (869). On la prépare en précipitant par l'alcool le sirop d'un extrait aqueux préalablement purifié par le tannin, le sous-acétate de plomb et l'acide phosphotungstique. Poudre blanche, amorphe, très soluble dans l'eau, perdant de l'eau à 100° sans brunir, dans un courant d'hydrogène, et donnant alors des nombres répondant à $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$. Dextrogyre : $[\alpha]_{\text{D}} = + 138^{\circ}$.

Lors de l'inversion qui n'a lieu qu'assez lentement, il se fait d'abord du *lévulose*; puis, si l'on chauffe plus longtemps, du *galactose*, et peut-être encore un autre *glycose* (qui n'est ni du glucose, ni du mannose, ni un pentose); il semble résulter de recherches antérieures que la moitié de la β -galactane serait formée d'un *groupe galactosique*.

Par la *strontiane hydratée*, on peut précipiter le *lupéose*, ce qui le distingue du *stachyose* très voisin.

Le *lupéose* paraît être un sucre à poids moléculaire assez élevé, environ $\text{C}^{24}\text{H}^{44}\text{O}^{22}$ ou $\text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{O}^{33}$.

On a trouvé des substances semblables dans les *graines de vesces*, les *pois*, les *fèves* (Maxwell [870]).

Pavy (282, a), en traitant d'abord par la potasse, puis par un acide étendu, diverses *matières albuminoïdes*, comme les muscles, le blanc d'œuf de poule, a récemment obtenu, non seulement des substances réductrices, mais aussi, avec la phénylhydrazine, des osazones cristallisées fusibles à 189-190°, qu'il

regarde comme de la *glycosazone* ou plutôt de la *galactosazone*. De même par des digestions avec la pepsine, on obtient, d'après Pavy, des substances donnant des osazones. A ce travail, sont joints des dessins microscopiques des osazones.

Paragalactane

Syn. : *Paragalacto-arabane*.

Cette substance est contenue dans les graines et aussi dans les cosses de lupin ; après qu'on a épuisé les graines de lupins écosées (868), par l'éther, puis par la lessive de potasse très étendue (afin d'enlever la β -galactane et autres substances), la paragalactane se trouve dans le résidu.

Si l'on fait bouillir le résidu précédent avec de l'acide sulfurique à 1,5 0/0, la *paragalactane* se dissout et l'on obtient du *galactose* ainsi qu'un sucre plus fortement dextrogyre qui est sans doute de l'*arabinose*.

D'après Schulze, il existe aussi dans le résidu des lupins un hydrate de carbone formé d'un mélange ou d'une combinaison de *galactane* et d'*arabane*, sous la forme peu soluble d'une *hémicellulose* ; Schulze l'appelle *paragalacto-arabane*.

Maxwell (871) a trouvé de la même façon de semblables *paragalactanes* peu solubles, dans les *vesces*, les *fèves* et *haricots*, les *pois*, les *pois de soja* ; elles donnent à l'hydrolyse du *galactose* et aussi des glycoses moins dextrogyres.

Stone (*Amer. chem. Journ.*, t. XVII, n° 3, tir. à part ; V. aussi *Ch. Z.*, 1875, rép., p. 117) a tiré de la gomme d'*Acacia decurrens*, de la *galacto-arabane* qui fournit à l'hydrolyse du *galactose* et de l'*arabinose*.

Amyloïde

V. première partie, p. 194.

Cette substance contenue dans les graines de *Tropæolum majus*, de *Pæonia impatiens*, se colorant en bleu par l'iode, a été préparée par Winterstein (872) en faisant bouillir avec de l'eau des graines de capucine pulvérisées, et préalablement purifiées par l'éther, l'alcool, l'ammoniaque, la lessive de soude à

1 0/0, puis précipitant par l'alcool. Elle se dissout dans l'eau en formant une liqueur mucilagineuse. Elle fournit plusieurs des réactions de l'*amidon*, se colore fortement en bleu par l'iode, est *dextrogyre*: $[\alpha]_D = +93^{\circ},5$; elle n'est pas attaquée par la diastase. Elle est soluble dans l'*oxyde de cuivre ammoniacal* et attaquée par l'*acide nitrique* et le *chlorate de potassium*.

L'*acide azotique* étendu fournit de l'*acide mucique*. L'ébullition avec les acides étendus engendre du *galactose* et vraisemblablement du *xylose* avec un peu de *dextrose*, mais pas de *mannose* (Reiss [873]). Par suite, l'*amyloïde* n'appartient pas aux *dérivés de l'amidon*.

Lévulanes

I. — Fructosine

Syn. : *Lévulosine*.

Produit amorphe obtenu par Wohl (835) en fondant du lévulose avec un peu d'acide chlorhydrique concentré; substance moins lévogyre et moins réductrice que le *lévulose*; chauffée avec de plus grandes quantités d'acide chlorhydrique faible, elle régénère, au moins en partie, le *lévulose*. D'après Wohl, il s'en produit toujours une certaine proportion dans l'hydrolyse de l'inuline (V. *Réversion*).

II. — Lévulane

Suivant de nouvelles recherches, la *lévulane* (première partie, p. 206) préparée par von Lippmann (836) n'engendre pas d'*acide mucique*.

III. — Inuline, ses dérivés et satellites

La préparation de l'*inuline*, en partant des *tubercules de dahlia*, se fait de la façon la plus simple, en râpant les tubercules, pressant, puis faisant bouillir le résidu avec de l'eau et un peu de carbonate de calcium précipité et pressant encore. Les liqueurs réunies sont bouillies une fois avec un peu de *carbonate de cal-*

cium, puis additionnées, encore tièdes, de sous-acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, filtrées, traitées par l'acide sulfhydrique, filtrées encore, neutralisées par l'ammoniaque, réduites de moitié par évaporation, et additionnées de leur volume d'alcool.

En un ou deux jours l'*inuline* se sépare, on la recueille et on la presse; puis, à plusieurs reprises, on la dissout à chaud dans huit fois environ son poids d'eau, avec un peu de charbon de sang, on filtre dans l'entonnoir à filtrations chaudes, on ajoute à la liqueur filtrée son volume d'alcool; au bout d'un jour ou deux, on essore à la trompe l'*inuline* qui s'est précipitée, on la lave d'abord à l'alcool faible, puis à l'alcool plus fort, enfin à l'éther, on la presse doucement et on la sèche sur l'acide sulfurique; on l'obtient ainsi pure, très poreuse et d'un blanc de neige. (Tollens.)

D'après les recherches cryoscopiques de Brown et Morris (857), la formule de l'*inuline* est $(C^{12}H^{22}O^{11})^2(C^{12}H^{20}O^{10})^4 = C^{72}H^{124}O^{62}$ (V. plus bas). D'après Düll et Lintner (857, a), l'*inuline* est vraisemblablement $(C^6H^{10}O^5)^{18} \cdot H^2O$.

Au contact des acides, l'*inuline* subit aisément l'hydrolyse et se transforme en d'autres produits, finalement en *lévulose* (*d*-fructose). L'*acide oxalique* en solution étendue convertit l'*inuline* en *lévulose*, sans qu'il s'engendre de produits intermédiaires, et Düll et Lintner (857, a) pensent que les produits accessoires amorphes obtenus par l'action des autres acides sont des *produits de réversion*.

Par une action plus énergique de l'*acide oxalique*, il se fait un corps cristallisé $C^6H^6O^3$, pouvant être retiré par agitation de la liqueur avec de l'éther, ayant un pouvoir réducteur double de celui du *lévulose*, et fondant vers 115°. Par une action plus prolongée, ce corps se transforme en *acide lévulique*.

D'après Tanret (858), le corps connu jusqu'ici sous le nom d'*inuline* n'est pas pur: il renferme encore un peu d'autres substances très voisines qui se rencontrent avec lui (*pseudo-inuline* et *inulénine*).

Pour purifier l'*inuline*, Tanret fait usage de sa propriété d'être précipitée à froid par l'eau de baryte.

Il purifie par l'addition de 0,1 volume de sous-acétate de plomb le jus des tubercules de topinambours ou la décoction des racines d'*Inula helenium*; de la liqueur filtrée, il précipite

le plomb à l'aide de l'acide sulfhydrique; puis, après avoir encore filtré, il précipite, par l'eau de baryte, l'*inuline* mélangée avec une petite quantité des substances qui l'accompagnent. La liqueur filtrée fournit, par addition d'alcool, un précipité où dominent les satellites de l'inuline.

On décompose les précipités par l'acide carbonique et l'on renouvelle la précipitation jusqu'à séparation des substances. Finalement, l'*inuline* est précipitée de sa solution par l'alcool, lavée à l'alcool et séchée.

Séchée à 130°, elle possède la formule $nC^6H^{10}O^5$ avec un peu d'eau, et d'après des essais cryoscopiques, une molécule élevée, environ $C^{180}H^{310}O^{153}$ ou $5([C^6H^{10}O^5]^6 \cdot H^2O)$; elle attire l'humidité de l'air.

Lavée à l'alcool, puis séchée, elle forme des granules microscopiques; si elle n'a pas été lavée à l'alcool, elle se présente en masses cornées.

Lorsque l'inuline desséchée est mise dans l'eau, 1 partie exige pour se dissoudre plus de 10.000 parties d'eau. Elle est très soluble dans l'eau chaude et ne se sépare pas très lentement de cette dissolution. Elle se dissout aussi en quantité sensible dans l'alcool faible. Point de fusion, 178°; densité, 1,539; $[\alpha]_D = -39^{\circ}5$, quelles que soient la température et la concentration. Les solutions ne sont *pas opalines*. L'iode ne réagit pas. D'après Düll et Lintner (857, a), on a : $[\alpha]_D = -40^{\circ}$.

Suivant Béchamp (860), qui n'a étudié que l'*inuline* purifiée par cristallisation dans l'eau, on a pour celle-ci : $[\alpha]_D = -42^{\circ},3$; d'où, par 24 : 21,65, $[\alpha]_D = -38^{\circ}16$. Point de fusion, 154°.

Si l'on chauffe avec de l'eau et un peu d'acide, il se fait d'abord de la *lévuline* cristallisable en fines aiguilles, un peu plus fortement lévogyre que l'*inuline*. Par fusion, il s'engendre divers produits, dont un lévogyre.

Par inversion, cette inuline fournit, d'après Tanret, en outre de 12 parties de *lévulose* (fructose), aussi 1 partie de *dextrose* (glucose) (V. aussi C. Voit [859]).

Elle est peu soluble dans l'eau *de baryte*; un excès de *baryte* précipite de l'

Inuline barytique $6C^6H^{10}O^5 \cdot 3BaO + H^2O$. — Ce précipité s'engendre même dans des liqueurs étendues, et sa formation sert de réaction pour l'inuline.

Inuline plombique $6C^6H^{10}O^5 \cdot 7PbO + H^2O$. — Se précipite par l'acétate de plomb ammoniacal.

Inuline trinitrique $C^6H^7O^2 (AzO^3)^3$. — Fond à 30°;

$$[\alpha]_J = +13^{\circ},67.$$

La *diastase*, non plus que divers autres *ferments*, n'attaque pas l'*inuline*; mais un *ferment* existant dans le *topinambour*, convertit, d'après Green (861), l'*inuline* en un produit plus soluble, cristallisable.

Les substances qui accompagnent, d'après Tanret (858), l'*inuline* dans les tubercules de *topinambour*, savoir la *pseudo-inuline* et l'*inulénine*, ainsi que l'*hélianthénine* et la *synanthrine*, se trouvent dans les liqueurs ayant servi à la préparation de l'*inuline*; on les sépare en précipitant la *pseudo-inuline* par la baryte en solution plus concentrée que celle qui avait servi originellement à la précipitation de l'*inuline*, et aussi par des précipitations méthodiques à l'aide de la baryte et de l'alcool.

Pseudo-inuline $16C^6H^{10}O^5 \cdot H^2O = C^{96}H^{162}O^{81}$. — Cette formule a été vérifiée cryoscopiquement. Ressemble beaucoup à l'*inuline*, soluble à froid dans 300-400 parties d'eau; fond à 175°, $[\alpha]_D = -32^{\circ},2$. Par inversion, il se fait du *lévulose* et aussi du *dextrose*.

L'eau de baryte précipite des solutions à 3 0/0 au moins, la *Pseudo-inuline barytique* $16C^6H^{10}O^5 \cdot 6BaO + H^2O$. — L'addition d'une petite quantité de baryte et d'alcool donne un précipité $16C^6H^{10}O^5 \cdot 8BaO + H^2O$.

Pseudo-inuline calcique $16C^6H^{10}O^5 \cdot 1/2CaO + H^2O$. — S'obtient par l'alcool dans une solution additionnée de chaux.

Pseudo-inuline plombique $16C^6H^{10}O^5 \cdot 19PbO + H^2O$. — S'obtient par l'acétate de plomb ammoniacal; doit (comme du reste, d'après Tanret, généralement les précipités plombiques de ce genre) être lavée à l'ammoniaque.

Inulénine $10C^6H^{10}O^5 \cdot 2H^2O = C^{60}H^{104}O^{52}$. — Forme des aiguilles microscopiques, agissant sur la lumière polarisée. Soluble dans 8 parties d'eau; $[\alpha]_D = -29^{\circ},6$. N'est pas précipitée à froid par l'eau de baryte, mais à chaud, par ce réactif concentré et l'alcool.

Inulénine barytique $10C^6H^{10}O^5 \cdot 5BaO + 2H^2O$.

Inulénine calcique $10\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \cdot 5\text{CaO} + 2\text{H}^2\text{O}$.

Inulénine plombique $10\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \cdot 12\text{PbO} + 2\text{H}^2\text{O}$.

Hélianthénine (862), $12\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \cdot 3\text{H}^2\text{O} = \text{C}^{72}\text{H}^{126}\text{O}^{63}$. — Aiguilles microscopiques groupées en boules. Soluble dans son poids d'eau et aussi dans l'alcool faible. Fond à 176° ; $[\alpha]_{\text{D}} = -23^\circ, 5$. Fermente difficilement avec la levure de bière. Fournit à l'inversion du lévulose et du dextrose.

Synanthrine $8\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \cdot \text{H}^2\text{O} = \text{C}^{48}\text{H}^{82}\text{O}^{44}$. — Amorphe, très soluble dans l'eau et dans l'alcool faible. Fusible à 170° ; $[\alpha]_{\text{D}} = -17^\circ$; fermentescible. Fournit à l'inversion du lévulose et du dextrose. En outre des précédentes substances, on trouve encore dans les tubercules de topinambours du saccharose.

D'après Tanret, la *synanthrose* obtenue antérieurement est un mélange de toutes ces substances; l'*inuloïde* doit être considérée comme un mélange des substances les plus solubles.

La série *inuline*, *pseudo-inuline*, *inulénine*, *hélianthénine*, *synanthrine*, rappelle beaucoup celle des substances dérivées de l'*amidon*.

IV. — Lévosine $4\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 = \text{C}^{24}\text{H}^{40}\text{O}^{20}$

Corps obtenu jusqu'ici à l'état amorphe, en partant du seigle, du froment, de l'orge (mais non de l'avoine) et ressemblant beaucoup à l'inuline, et surtout aux espèces *triticine*, *irisine*, *siuis-trine*, *scilline*.

D'après Tanret (863), on épuise la *farine de seigle* par l'alcool à 50° centésimaux et, par l'addition d'alcool fort et d'un peu de *baryte*, on débarrasse l'extrait des autres substances. Un excès de baryte précipite la *lévosine barytique*; on la recueille sur un filtre, et on la décompose par l'acide carbonique. On filtre et, après avoir débarrassé la solution du restant de la baryte, on précipite par l'alcool. A 110° , ce corps est $4\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 = \text{C}^{24}\text{H}^{40}\text{O}^{20}$ (formule contrôlée cryoscopiquement). Amorphe, presque insipide, très soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, mais non dans l'alcool fort. Fusible vers 160° . *Lévogyre*: $[\alpha]_{\text{D}} = -36^\circ$; pas de multirotation, ni d'influence de l'élévation de température. Ne réduit pas la *liqueur de Fehling*, et ne fermente pas. La *diastase* n'a pas d'action.

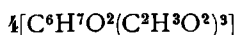
Les *acides étendus* l'*intervertissent* très aisément; l'eau même produit l'hydrolyse. Il se fait alors environ les trois quarts de la *lévosine* en *lévulose*, et le reste est un glycose faiblement dextrogyre.

Lévosine barytique $C^{24}H^{36}Ba^2O^{20}$. — Se produit avec un excès de baryte. L'eau la dédouble en $C^{24}H^{36}BaO^{20}$. En présence de sucre, les précipités restent dissous jusqu'à ce que le sucre soit combiné à la baryte.

Lévosine calcique $C^{24}H^{36}CaO^{20}$. — Se fait par la *chaux* et l'alcool.

L'acétate de plomb ne donne pas de précipité, mais le *sous-acétate de plomb*, en présence d'alcool, donne une *lévosine plombique* $C^{24}H^{36}Pb^2O^{20}$, et l'*acétate de plomb ammoniacal* donne $C^{24}H^{34}Pb^3O^{20}$.

Lévosine triacétique $C^{24}H^{28}O^8(C^2H^3O^2)^{12}$ ou



et *lévosine tétracétique* $4[C^6H^6O(C^2H^3O^2)^4]$. — S'engendrent par l'*anhydride acétique* et l'acétate de sodium ou le *chlorure de zinc*.

L'*acide azotique fumant* et l'*acide sulfurique* donnent un *éther azotique* un peu explosif.

L'*acide azotique étendu* fournit de l'*acide oxalique*, mais pas d'*acide mucique*.

V. — LévuLine $C^{12}H^{22}O^{11}$ ou $C^{18}H^{32}O^{16}$

Syn. : β -lévuLine, *sécalose*.

E. Schulze et Frankfurt (864) ont retiré des plants de seigle non mûrs une *lévuLine* cristallisée ayant la composition indiquée: ils faisaient bouillir avec de la strontiane hydratée l'extrait alcoolique, recueillaient le précipité sur un filtre, ou éliminaient la strontiane à l'aide de l'acide carbonique et traitaient par l'alcool la solution évaporée. Prismes microscopiques, hygroscopiques, très solubles dans l'eau, optiquement inactifs. Ne réduit pas la liqueur de Fehling. Chauffé avec les acides, devient réducteur et *lévogyre*.

Dans une récente communication (864, a), on a trouvé pour la β -lévuline : $[\alpha]_D = -28^{\circ},6$, et pour le glycose résultant :

$$[\alpha]_D = -81^{\circ}.$$

Il résulte de ces pouvoirs rotatoires, de la réaction avec la résorcine et aussi du point de fusion de l'osazone (205°), que ce glycose engendré par hydrolyse est du *d-fructose*.

VI. — Phléine de *Phleum pratense* et *Baldinghera arundinacea*, Graminine de *Trisetum alpestre*, *Agrostis*, *Festuca*, etc., Triticine de *Dracæna rubra*.

Hydrates de carbone obtenus par Ekstrand et Johanson (865), en purifiant par le sous-acétate de plomb le suc des plantes ou tubercules précédents, enlevant le plomb par l'acide sulfhydrique, précipitant par l'alcool (V. *Inuline*), lavant les précipités à l'alcool et séchant. Ce sont des poudres blanches peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude. Elles ne réduisent qu'après avoir été chauffées avec des acides et par hydrolyse, engendrent, au moins pour la plus grande part du *lévulose*. La rotation est *gauche*, tantôt égale, tantôt supérieure à celle de l'*inuline* :

	$[\alpha]_D$	Point de fusion.
Phléine.....	— $47^{\circ},94$	215°
Graminine.....	— $44^{\circ},47$	220°
Triticine.....	— $36^{\circ},61$	140°

D'après les recherches cryoscopiques d'Ekstrand et Mauzeilius (866), les poids moléculaires et formules qui s'en déduisent par le calcul sont les suivants ou d'analogues :

Phléine.....	$C^{90}H^{150}O^{75}$
Graminine.....	$C^{48}H^{80}O^{40}$
Triticine... ..	$C^{36}H^{60}O^{30}$

VII. — Irisine, triticine, sinistrine

Tout récemment, Keller (867) a extrait des hydrates de carbone, des racines ou rhizomes d'*Iris pseudacorus*, *Triticum*

repens et *Scilla maritima* ; il extrait le suc, soit directement par la presse, soit en chauffant avec de l'eau la substance broyée avec un peu de carbonate de calcium, puis exprimant la masse ; il précipite par un peu d'alcool le *mucilage* existant dans la liqueur, et obtient l'hydrate de carbone en ajoutant plus d'alcool. On purifie la substance en la redissolvant dans l'eau et ajoutant de l'eau de baryte saturée et, par des précipitations fractionnées, on la scinde en diverses portions. Le pouvoir rotatoire s'accroît alors et finalement les substances les moins solubles à l'état de composés barytiques deviennent *crystallisables*, car leurs solutions aqueuses, additionnées de pas trop d'alcool, ont donné des *sphérocristaux*. On a obtenu ainsi :

Irisine de l'*Iris pseudacorus*, $n_{\text{C}}^{\text{C}}\text{H}^{10}\text{O}^5$. — Rotation spécifique: $[\alpha]_{\text{D}} = -54,1$ en solution concentrée, — 56° en solution étendue.

Triticine du *Triticum repens*, $n_{\text{C}}^{\text{C}}\text{H}^{10}\text{O}^5$. — Rotation spécifique: $[\alpha]_{\text{D}} = -49,5$ en solution concentrée, — $50,6$ en solution étendue. Aussi Keller regarde-t-il ces deux substances comme identiques.

Sinistrine de la *Scilla maritima*. — Rotation spécifique: $[\alpha]_{\text{D}} = -44-48^{\circ}$. Keller regarde cette sinistrine comme vraisemblablement identique avec les précédentes, sauf qu'elle est encore légèrement impure. (V. *phléine*, *graminine*, *triticine*).

Ces hydrates de carbone donnent tous trois à l'hydrolyse du lévulose pur.

Il me paraît résulter des études sur l'*inuline* et les substances voisines de celle-ci, ou bien, que les nombreuses substances très analogues les unes aux autres, à la suite d'une purification suffisante, se laisseront séparer en *inuline* et en autres substances mélangées à celle-ci, ou bien, qu'il existe une série de produits de condensation formés de *groupes de lévulose*, soit seuls, soit avec juxtaposition de plus ou moins de *groupes de dextrose*. Ceci est indiqué, entre autres, par cette circonstance que, d'après Tanret, l'*inuline* fournit à l'hydrolyse en *dextrose* $\frac{1}{13}$ des glycoses formés, la *lévosine* fournit en *dextrose* $\frac{1}{4}$ des glycoses, et que, pour les substances telles que la *pseudo-inuline*, etc., on a souvent annoncé avoir réussi à obtenir des cristaux de *dextrose*, ce qui indique la présence de quantités non insignifiantes de celui-ci.

Les substances à rotation spécifique *plus élevée* ($[\alpha]_D = - 50^\circ$ ou plus), *irisine*, *triticine* (*Triticum repens*), *sinistrine* (peut-être), *phléine*, *graminine*, seront identiques et pourraient être réunies, sous le nom générique d'*irisine*. Par hydrolyse, elles ne fournissent *que du lévulose*.

Mucilage végétal

Ce groupe doit être maintenu et peut-être étendu par l'addition de quelques *substances pectiques* (V. plus bas). Il comprend les *hydrates de carbone des plantes*, solubles dans l'eau, précipitables par l'alcool, possédant dans leurs solutions une consistance épaisse, filante ou gélatineuse, de telle sorte que des solutions pas trop étendues coulent difficilement ou même restent prises en masse. Ils possèdent vraisemblablement une molécule très élevée, mais sont dédoublés par hydrolyse avec l'acide sulfurique étendu en donnant des solutions bien plus fluides, et engendrent alors des *glycoses* (*pentoses* et *hexoses*). En même temps, il se fait souvent, lors de l'hydrolyse, de la *cellulose* ou des substances semblables à la cellulose, en flocons insolubles.

Les *substances pectiques* possèdent en grande partie des propriétés et une composition tout à fait analogue.

Pohl (880) a trouvé que les *mucilages*, ou substances analogues, dissous dans l'eau, sont précipités plus ou moins par l'addition de *sels très solubles* et qu'ils se comportent, à ce point de vue, d'une manière différente. Quelques *solutions de mucilages* sont déjà précipitées par l'addition d'une solution saturée du sel; d'autres exigent, pour se précipiter, l'introduction du sel sec jusqu'à ce que la liqueur tout entière soit saturée. Ainsi, le *mucilage de salep*, la *pectine*, la *dextrine*, l'*amidon de lichénine* (V. *Lichénine*, première partie, p. 496), l'*amidon soluble*, sont précipités lorsqu'on sature leur solution avec du sulfate de magnésium, de sodium ou d'ammonium ou du phosphate d'ammonium; le *mucilage de Carragheen* est précipité par le sulfate ou le phosphate d'ammonium et par l'acétate de potassium; les *mucilages de gomme adragante*, de *guimauve*, de *graine de lin*,

de *pépins de coing*, par le sulfate d'ammonium ; la *gomme arabique* et l'*arabinate de sodium* ne sont précipités par aucun de ces sels.

Cette précipitation par les *sels* peut s'appliquer à l'obtention, à la purification et peut-être à la séparation des mucilages. On recueille les précipités sur un filtre, on les dissout dans l'eau, et l'on dépose la solution dans des *cylindres de papier parchemin* qu'on suspend dans l'eau. En l'espace d'un jour, le sel s'y diffuse et il reste une solution du *mucilage* pur.

Le *mucilage végétal* se colore par le *rouge Congo* et la *coraline sodique* (881). Voir aussi diverses réactions colorées de la *pectine*, du *mucilage végétal*, etc., dues à Mangin (882) et les remarques faites à ce sujet par Tromp de Haas (883).

Mucilage de salep

D'après Pohl (880), par l'addition d'une *solution saline* et ensuite de *sel solide*, on précipite du *mucilage de salep* un corps plus ou moins soluble, possédant le caractère gélatineux des mucilages (*mucilage α*), et ensuite un corps gommeux (*mucilage β*). Dans le *salep allemand*, on ne trouve pas de *mucilage α* .

Dans les *glycoses* extraits par hydrolyse du *mucilage de salep*, on trouve, d'après Gans et Tollens (874), ainsi que d'après Fischer et Hirschberger (875), du *mannose*. On y rencontre, en outre, du *dextrose* (du moins Gans et Tollens ont obtenu, par oxydation de ceux-ci, de l'*acide saccharique*).

Substances pectiques

Voir première partie, p. 241. (Aux substances précédemment décrites doit s'adjoindre l'*acide pectique gélatineux* de Regnault [884].)

Depuis longtemps déjà, ainsi qu'on l'a indiqué antérieurement, on a supposé que les « *substances pectiques* » sont très voisines du *mucilage végétal*, ou même doivent y être rapportées. En particulier, ceci semblait résulter de ce fait, que certaines sub-

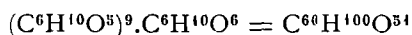
stances, notamment l'*acide métapectique* de Scheibler, aussi bien que la matière tirée par Reichardt (885) des betteraves (*pararabine*), ne possèdent pas les deux propriétés que Fremy a attribuées aux *corps pectiques*, savoir une *composition* différente de celle des hydrates de carbone par une *moindre teneur en hydrogène* et la *non-transformabilité en glycoses*, mais offrent, au contraire, la *composition des hydrates de carbone*, et par *hydrolyse* se convertissent en *sucres réducteurs*. Bauer (886) avait, en conséquence, admis aussi déjà que les *substances pectiques* et les *mucilages des plantes* sont très voisins.

Bauer a trouvé dans une série d'analyses de *pectine de poires* et de *pommes*, à la suite de calculs de vérification de Tromp de Haas et Tollens (883), des rapports de l'hydrogène à l'oxygène, égaux à 1 : 7-9-10, et, en général, très voisins du rapport 2H : O, et ceci a été le cas pour la *pectine* des pommes, cerises, tiges de rhubarbe, groseilles, prunes de reine-claude, choux-navets, étudiés par Tromp de Haas et Tollens (883), car on trouve le rapport H : O compris entre 1 : 7,3, et 1 : 9,0, et Herzfeld (887) a trouvé un rapport 1 : 8,96 dans la *substance pectique* des *betteraves à sucre*.

Les substances pectiques sont, sans exception, transformées par l'*hydrolyse* en des *corps réducteurs*.

On peut, par suite, admettre que la composition des *substances pectiques* est *sensiblement identique* à celles des *hydrates de carbone*; en ce moment, on ne peut encore décider si cette identité est toujours *parfaite* ou non (V. plus bas).

On remarquera particulièrement que beaucoup de *substances pectiques*, celles qui dérivent de la pectine neutre à l'origine, et sont, à proprement parler, des produits d'hydrolyse, possèdent les propriétés d'*acides faibles*, et on est, par suite, amené à y supposer la présence d'un *carboxyle* CO.OH. Naturellement, ce carboxyle CO.OH, remplaçant un groupe COH de l'hydrate de carbone, amène un *excès d'oxygène par rapport à l'hydrogène*. Cet excès est toutefois très faible, si la formule des *composés pectiques* est grande; ainsi, par exemple, à l'hydrate de carbone (C⁶H¹⁰O⁵)¹⁰ correspondrait un acide pectique



dans lequel C = 44,01, H = 6,11, O = 49,88, avec un rapport

H : O = 1 : 8,16, et l'analyse serait à peine en état de montrer cet écart.

Si c'est le cas, les acides pectiques (et les acides gummiques) (V. plus bas) appartiennent aux *acides glycosido-glyconiques* (V. p. 409).

Par l'*hydrolyse des substances pectiques*, on devra donc obtenir, en outre des vrais hydrates de carbone, *pentoses* ou *hexoses*, aussi des *acides* qui seront voisins des *acides glyconiques*, ou même identiques avec eux, et l'on aura des solutions tout à fait semblables à celles que O'Sullivan, par exemple, a trouvées en démolissant de la gomme arabique ou de la gomme de Djedda qui sont toutes deux à réaction acide, et qu'il convient peut-être de rapporter aux substances pectiques.

La démolition des substances pectiques par hydrolyse est tout à fait analogue à celle de l'amidon; seulement, il se fait, dans le cas de l'amidon, exclusivement des groupes avec COH, tandis que, dans celui de la *pectine*, il doit se faire, en même temps qu'un grand nombre de ces derniers, en outre, un groupe (ou plusieurs) CO.OH.

Alors, la substance à composition très complexe, rendue neutre par l'union parfaite et réciproque des divers hydroxyles (*pectine*), par une hydrolyse ménagée qui rend libre un groupe carboxyle, devient acide et, par suite, soluble dans l'ammoniaque ou la soude étendue (*acide parapectique*); à mesure que l'hydrolyse se poursuit, et vraisemblablement qu'il se sépare quelques groupes, la substance devient plus soluble (*acide métapectique*), et finalement on obtient des *glycoses* avec une faible quantité d'un *acide glyconique*.

Ceci se vérifie-t-il ? dans les *acides métapectique* ou *arabique* existe-t-il un groupe carboxyle, avec les conséquences qu'on en a tirées plus haut au sujet de la composition ? On ne peut à présent le décider.

En tous cas, on doit abandonner les anciennes formules compliquées des *substances pectiques*, avec un grand excès d'oxygène par rapport à l'hydrogène, comme, par exemple, C³²H⁴⁸O³² avec 1 : 10,67.

Pour les résultats spéciaux des nouvelles recherches sur les *corps pectiques*, nous indiquerons les suivants :

Herzfeld '888) a retiré de la *pectine* du *jus des oranges*, en

précipitant par l'alcool, etc. Celle-ci se gonflait dans l'eau ammoniacale et se montrait *optiquement inactive*; mais, au bout d'un temps assez long, elle devenait *dextrogyre*.

Du jus de canne à sucre, Winter (889) a séparé des *substances pectiques*.

Wohl et Nissen (890) faisaient bouillir longtemps avec de l'eau la *pulpe de betterave* préalablement épuisée par l'eau au-dessous de 50°, et obtenaient par évaporation une masse amorphe d'où, par hydrolyse, ils ont pu tirer de l'*arabinose* (V. aussi Weisberg, cité [890]) et, par l'acide azotique à chaud, de l'*acide mucique*.

Herzfeld (891) a très soigneusement étudié les *substances pectiques* des *betteraves à sucre*; après avoir obtenu, par une longue ébullition, des extraits aqueux des *betteraves* brutes divisées et épuisées par l'eau vers 50°, ils précipitaient la *pectine* par le *sous-acétate de plomb*, lavaient le précipité, le décomposaient par l'acide oxalique et précipitaient par l'alcool l'*acide pectique* ainsi mis en liberté.

La substance ainsi obtenue, douée de réaction *acide* et *saturant la soude*, est regardée par Herzfeld comme de l'*acide parapectique*; elle était fortement *dextrogyre*, $[\alpha]_D = + 290-300^\circ$, donnait à la distillation avec l'acide chlorhydrique 14,2 0/0 de *furfurol* et, par traitement à l'acide azotique, 13,25 0/0 d'*acide mucique*. Elle renfermait ainsi, suivant l'hypothèse habituelle (V. p. 374 et 375), de la *galactane* et de la *pentosane* (et peut-être, en raison de ses propriétés acides, en outre, un groupe *carboxyle*).

Ces *corps parapectiques* ont été transformés par Herzfeld, au moyen de la chaux, suivant le procédé Scheibler, et aussi par l'acide chlorhydrique, en *acide métapectique*; et de ce dernier on a aussi tiré de l'*acide mucique* et du *furfurol*.

Les recherches, en vue de séparer les corps qui donnent de l'*acide mucique* et ceux qui donnent du *furfurol*, n'ont pas conduit à un résultat tout à fait définitif, mais bien à la concentration du corps qui fournit le *furfurol*. Si l'on dissout la *parapectine* dans l'eau avec un peu d'ammoniaque, en chauffant, le chlorure de calcium en sépare des précipités floconneux qu'on traite par l'eau, l'alcool et l'éther, et qui fournissent jusqu'à 40 0/0 de *furfurol*, presque autant que la *gomme de bois* (V. ce mot).

Weisberg (892) croit que les *substances pectiques des betteraves à sucre* ne se dissolvent que pour une faible proportion dans le travail habituel de diffusion des fabriques, et que cette portion se précipite pour la plus grande partie dans la carbonatation.

Un produit analogue (V. *Pararabine* de Reichardt, première partie, p. 217) se tire des betteraves en chauffant avec l'eau à 70° 500 grammes de cossettes lavées, 1 litre d'eau et 50 grammes d'*acide chlorhydrique* concentré. Après neutralisation par le carbonate de sodium, l'alcool précipite de l'*acide parapectique*, dont le poids forme à peu près 4 0/0 des cossettes sèches. Pour purifier cette *substance pectique*, on chauffe doucement sa solution ammoniacale avec de l'*acide chlorhydrique* et un peu de chlorate de potassium, puis on précipite encore par l'alcool. Cette solution était fortement *dextrogyre* et donnait 29,6 0/0 d'*acide mucique* et 4 0/0 de *furfurol*.

Andrlik (892, a) a trouvé, pour un produit analogue extrait des cossettes de betteraves par l'*acide chlorhydrique* à 8 0/0, $[\alpha]_D = + 214-220^\circ$.

R.-W. Bauer a obtenu du *galactose* de la pectine de poires (893) et du *xylose* de la pectine de pommes (894).

Tromp de Haas et Tollens (883) donnent le détail de la préparation de la *pectine* en partant des matériaux plus haut indiqués ; ils font bouillir le jus des fruits, filtrent, précipitent par l'alcool, et lavent la *substance pectique* d'abord à l'alcool et à l'*acide chlorhydrique*, puis à l'alcool et à l'éther. Si l'on redissout et qu'on reprécipite par l'*acide chlorhydrique* et l'alcool, la teneur en cendres diminue. On râpe des *choux-navets* et l'on épuise par l'eau, puis on fait bouillir la masse avec de l'*acide chlorhydrique* à 1 0/0 et l'on précipite le liquide exprimé, par l'alcool et l'*acide chlorhydrique*, etc. (*acide métapectique*). Le rendement est toujours faible. Toutes les *pectines* donnent les *réactions des pentoses*, et de la *pectine des pommes* on a tiré de l'*arabinoxane* ; la *pectine des choux-navets* a fourni aussi de l'*acide mucique (galactane)*.

Dans l'hydrolyse de ces pectines il se dépose toujours des flocons qui, en outre de la cellulose, renferment encore des corps plus riches en carbone.

Hellriegel et Herzfeld (895) ont trouvé dans des *betteraves à sucre*, qui avaient été cultivées dans diverses conditions,

0,03-0,17 0/0 de substances solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et formées pour la plus grande partie de *substances pectiques*; leur proportion était plus abondante dans les betteraves qui avaient reçu beaucoup d'engrais azoté.

La *prise en gelée des solutions pectinifères* (ainsi que la coagulation des gelées de fruits) a été expliquée par G. Bertrand et Mallèvre (895, a), comme antérieurement par Fremy, par l'action, sur les *substances pectiques* contenues dans la solution, d'un ferment, la *pectase*, existant dans les végétaux en question, par exemple, les carottes; pour que cette action se produise, la présence de *sels calciques* est nécessaire, car, en leur absence au sein des liqueurs, la coagulation n'a pas lieu. La *coagulation* est *empêchée* par la présence en quantité un peu notable d'*acides minéraux* ou organiques.

La *pectase* n'est pas insoluble, mais soluble, quoique avec lenteur.

Mangin (855, b) appelle *callose* une substance gélatineuse, devant peut-être se ranger parmi les *substances pectiques*, qu'on rencontre dans les dépôts cristallins de carbonate de calcium des plantes, par exemple, dans les feuilles d'*orties*, et qui reste sous forme de réseau après dissolution de ceux-ci par les acides.

Produits dérivés des gommés

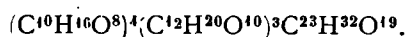
V. première partie, p. 212.

O'Sullivan (896) a étudié la *gomme de Djedda*, très voisine, mais cependant distincte de la *gomme arabique*, et a trouvé que, contrairement à la *gomme arabique*, toujours *lévoogyre*, d'après O'Sullivan (Scheibler avait, comme on sait, trouvé des *rotations tantôt gauches, tantôt droites*); elle possède presque toujours une *rotation droite*; c'est, du reste, un mélange de plusieurs produits dont la rotation est, suivant les sortes examinées, et dans les diverses portions obtenues en dissolvant dans l'eau et précipitant par l'alcool, $[\alpha]_D = +45-54^\circ$. Cette gomme se compose des sels de potassium, calcium et magnésium d'une série d'acides que O'Sullivan regarde comme constitués par

<i>Acide geddique</i>	$C^{23}H^{32}O^{19}$
<i>Galactane</i>	$C^{12}H^{20}O^{10}$
<i>Arabinone</i> (arabane)	$C^{10}H^{18}O^9$

et où se trouve par exemple l'

Acide tétrarabinane-trigalactane-geddique



Si l'on chauffe avec des acides étendus, il y a hydrolyse et formation d'*arabinose*, puis de *galactose*, et finalement il y aurait aussi mise en liberté d'*acide geddique* de formule $C^{23}H^{38}O^{22} = C^{23}H^{32}O^{19} + 3H^2O$. O'Sullivan pense, lui aussi, que la démolition des gommés ressemble à celle de l'*amidon* (V. aussi *Substances pectiques*). De l'*acide geddique*, on sépare alors de l'*arabinone* $C^{10}H^{18}O^9$ (qu'il vaut mieux appeler *arabane*) (V. p. 516).

Cellulose $nC^6H^{10}O^5$

GÉNÉRALITÉS SUR LA CELLULOSE, L'HÉMICELLULOSE, ETC. (1)

Sous le nom de *cellulose*, on comprenait jusqu'ici, en général, la substance existant dans la paroi des cellules végétales, dont la composition s'exprime par la formule $nC^6H^{10}O^5$ et qui est caractérisée par les propriétés suivantes : elle résiste aux *alcalis étendus* et aux *acides étendus*, même à l'ébullition, ainsi qu'au mélange de *chlorate de potassium* et d'*acide azotique* (mélange de F. Schulze) et après désagrégation par l'*acide sulfurique* assez concentré, si on la fait ensuite bouillir avec de l'*acide sulfurique* étendu, elle fournit du *dextrose* (*d-glucose*). Elle est, en outre, caractérisée par sa façon de se comporter vis-à-vis de divers réactifs, particulièrement par sa *coloration bleue* avec l'*iode* et l'*acide sulfurique concentré*, ainsi qu'avec l'*iode* et le *chlorure de zinc*, et par sa *solubilité* dans l'*oxyde cuivrique ammoniacal* (réactif de Schweizer), ainsi que dans le *chlorure de zinc* et l'*acide chlorhydrique*.

(1) Tout récemment, Cross et Bevan ont fait paraître sur la *cellulose* (896, a) un livre étendu et composé avec beaucoup de soin, qui renferme un très grand nombre de renseignements particuliers sur la *cellulose*, l'*oxycellulose*, les *fibres textiles* et leurs propriétés, etc. Le temps borné dont nous disposons nous empêche d'en donner autre chose que de courtes mentions.

La cellulose est, d'après cela, un anhydride polymérisé du d-glucose, qui se fait remarquer par sa difficile solubilité.

Il y a maintenant apparence que cette définition devra être élargie, car il résulte particulièrement des recherches de E. Schulze (896, a) qu'il existe dans les *grains de café*, dans les *tourteaux de coco* ou de *sésame*, des substances possédant les propriétés plus haut indiquées, qui, par hydrolyse avec l'aide de l'acide sulfurique concentré, fournissent non seulement du dextrose, mais aussi du *mannose* et d'autres glycoses.

Par suite, dans ces derniers cas, la « *cellulose* » (F. Schulze n'a pas trouvé jusqu'à présent de *galactose* dans ces « *celluloses* ») ne renferme pas seulement un anhydride du *dextrose*, mais aussi un *anhydride du mannose*, etc., soit que ces anhydrides coexistent à l'état de mélanges, soit qu'ils soient unis pour former un anhydride mixte qui fournirait à la fois le *dextrose*, le *mannose* (et aussi les *pentoses*).

On recommande, pour le cas où l'on admettrait l'existence de « *celluloses* » fournissant l'une *seulement du dextrose*, l'autre *seulement du mannose*, etc., de les distinguer par les noms de *dextroso-cellulose* et de *mannoso-cellulose* (ou *manno-cellulose*), etc.; mais, si l'on pense qu'il existe des agrégats complexes, renfermant à la fois à l'état de combinaison des *groupes déshydratés de dextrose et de mannose*, etc., on désignera de telles substances sous le nom de *gluco-manno-cellulose*, etc.

Par suite, de cette manière, l'expression « *cellulose* » devient un *terme collectif*, qui comprend les anhydrides des glycoses, possédant une forme telle qu'ils possèdent la propriété d'être à peine, ou pas du tout, attaqués par les acides et alcalis étendus.

On remarquera, du reste, que Gilson (896, b) limite le terme de « *cellulose* » aux hydrates de carbone difficilement attaquables par les acides et les alcalis, et ne donnant *que du dextrose*. Gilson a pu, par dissolution dans le réactif de Schweizer, et précipitation partielle par l'acide carbonique, scinder en deux parties la substance fournissant à la fois du *dextrose* et du *mannose*, la *cellulose* proprement dite (donnant du *dextrose*) étant précipitée; la substance donnant du *mannose* restait dissoute et se recueillait en évaporant, et épuisant ensuite par l'acide chlorhydrique étendu. Cette dernière substance ne fournissait que du *mannose* et ne donnait, avec l'iode et l'acide sulfurique,

aucune coloration bleue (ce dernier fait est contredit par F. Schulze [896, c]).

Cette substance donnant du *mannose* est donc un peu plus soluble que la cellulose, et, si l'on ne veut pas lui donner le nom de « *cellulose à mannose* ou *manno-cellulose* », on l'appellera *paramannane*, ainsi que l'a proposé Gilson.

Parmi les substances considérées jusqu'ici, viennent se placer très près de la *cellulose* les corps décrits sous les noms de *paragalactane* et de *paramannane*, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans les alcalis concentrés. F. Schulze propose de désigner collectivement ces *paraglycosanes*, relativement peu solubles, sous le nom d'« *hémicelluloses* ».

Hoffmeister a appelé *cellulose-gomme* quelques-unes de ces substances, si toutefois elles appartiennent à la série de la cellulose, et l'on pourrait de même parler de *manno-cellulose-gomme*, etc.

Pour quelques-unes de ces substances, Reiss a proposé le nom de « *cellulose de réserve* », parce qu'elles existent dans les graines de beaucoup de plantes, deviennent solubles dans l'acte de la germination et rendent possible la croissance de la jeune plante.

Il me semble que le nom d'*hémicellulose* doit être préféré, comme ne faisant pas ressortir la propriété de servir de matière nutritive de réserve, propriété qui n'est pas toujours représentée (par exemple, dans les téguments des graines).

La circonstance que les « *hémicelluloses* » accompagnant la *cellulose* sont très difficiles à séparer de la *cellulose* par les agents dissolvants comme la lessive de potasse, s'explique du reste aisément, si l'on admet entre la *cellulose* (ou les celluloses), et les *hémicelluloses*, l'existence de *combinaisons* difficiles à détruire.

La *molécule de la cellulose* doit être *très grande*, celle des *hémicelluloses* ou *paraglycosanes* plus petite, celle des *métaglycosanes* plus petite encore, mais, ainsi que l'ont fait voir les déterminations cryoscopiques, toujours notablement plus grande encore, que celle des *biose*s et des *glycose*s simples.

Théoriquement, de chaque *hexose* (peut-être aussi pentose), on peut déduire un *disaccharide* (biose) $C^{12}H^{22}O^{11}$, puis une ou plusieurs *glycosanes* de poids moléculaire moyennement élevé,

la formule en C¹²). Dans la formation du *pentacétate*, qui prend naissance seulement par une longue ébullition avec de l'*anhydride acétique* et du *chlorure de zinc*, il ne doit y avoir rupture que d'une seule liaison oxygénique.

Cross et Bevan préfèrent pour la cellulose des formules qui renferment le *groupe acétonique* CO.

PRÉPARATION DE LA CELLULOSE, $nC^6H^{10}O^5$

Quoique le plus simple, lorsqu'on veut préparer de la *cellulose pure*, soit de débarrasser le *coton* de légères impuretés, par l'eau, les alcalis ou carbonates alcalins étendus, l'alcool et l'éther, on peut aussi employer, pour cette préparation, bien d'autres substances, comme par exemple, les *papiers de fibres de lin*, et Cross et Bevan entre autres indiquent que la *fibre de lin* pur est chimiquement identique avec celle de coton. Dans les fibres *lignifiées*, la *cellulose* est mélangée et combinée avec la substance incrustante souvent appelée « *lignine* » qui est toujours un mélange complexe fournissant, par hydrolyse, entre autres substances, des *pentoses* (surtout du xylose) et qui renferme donc des *pentosanes*. Pour débarrasser la *cellulose* de ses impuretés, il faut de très fortes réactions qui agissent toujours aussi pour altérer partiellement la *cellulose*, V. *Dosage de la cellulose*.

La « *cellulose* » du bois, fabriquée pour l'industrie du papier, se prête certainement très bien à ce but-ci, mais elle n'est pas encore exempte de matières étrangères; ainsi, dans la *cellulose à la soude* (897), Benedict et Bamberger (898) ont trouvé 0,3 0/0 de méthyle sous forme de *méthoxyle*, et Günther, de Chalmot et Tollens (899), ainsi que Flint et Tollens (900), ont trouvé 5-6 0/0 de *pentosanes*. On peut dire la même chose, de la *cellulose au sulfite*, tirée du bois de pin, suivant Mitscherlich et autres (V. première partie, p. 226).

D'après Lifschütz (944), un mélange d'*acide sulfurique*, d'*acide azotique* et d'*eau* (par exemple, celui qui renferme 32 0/0 de SO⁴H² et 18-20 0/0 de AzO³H) sépare du bois de la cellulose pure. Si l'on chauffe 1^o partie de *bois de pin* en petits fragments, pendant 14-16 heures, à 40-50°, avec 10-15 parties de ce mélange, puis

qu'on lave à chaud avec de l'eau pure et avec une solution étendue de carbonate de sodium, on obtient ainsi une masse blanche, fibreuse, de *cellulose* pure.

Traité par 5 fois son poids d'*acide azotique* à 10 0/0, le *bois de hêtre* fournit, d'après Baly et Chorley (*D.ch. G.*, t. XXVIII, p. 922), en même temps que de l'azote, des oxydes d'azote, de l'oxyde de carbone, des acides carbonique, acétique, oxalique, etc., environ 50 0/0 de *cellulose*; cette dernière renferme de l'*oxycellulose* (V. ce mot), car, distillée avec de l'acide chlorhydrique, elle fournit 4-5 0/0 de *furfurol*.

La *tunicine* (V. première partie, p. 237), ou *cellulose animale*, du manteau des ascidies est, d'après Winterstein (901) (V. aussi Schütze [902]), parfaitement identique avec la *cellulose végétale*; elle fournit à l'hydrolyse du *dextrose* ordinaire, peut-être aussi un peu d'un autre sucre. De même, d'après Hoppe-Seyler (902, a), la *tunicine* des tuniciers est de la *cellulose* ordinaire. D'après Ambronn (903), cette *cellulose* se rencontre encore dans beaucoup d'autres animaux, copépodes, araignées, sauterelles, abeilles, crustacés, seiches, etc.

Les *champignons* *Polyporus* et *Agaricus campestris*, ainsi que les *bactéries*, renferment, d'après Dreyfuss (904), de véritable *cellulose* qui, suivant Lange, résiste à la fusion avec de la potasse et, attaquée par l'acide sulfurique presque concentré, se transforme en *glycose*; on a aussi trouvé des *groupes de pentoses*.

Winterstein (905), au contraire, a trouvé 2,5 à 3,9 0/0 ou plus d'azote dans la substance extraite des champignons. Elle renfermait un peu de *glycose* et aussi de l'acide acétique (V. aussi Tschirsch [906], qui a proposé pour la matière azotée le nom de *mycine*).

Winterstein (*D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 167) regarde le résidu tiré des *Polyporus*, comme de la *chitine* mélangée avec une *hémicellulose*.

D'après Gilson (907), la substance tirée des champignons *Claviceps purpurea* et *Agaricus campestris*, par les méthodes qui servent à isoler la *cellulose*, entre autres le traitement par le chlorate de potassium et l'acide azotique, ou la fusion avec la potasse, n'est pas de la *cellulose*, mais la *mycosine*, matière azotée, de composition $C^{14}H^{28}Az^2O^{10}$ ou de composition analogue, et la substance des champignons qui fournit la *mycosine* est, d'après

Gilson (908), identique avec la *chitine*. Gilson (C. R., t. CXX, p. 1000) montre comme étant formé de *chitine* et exempt de cellulose le résidu laissé par l'*Agaricus campestris* après traitement par les alcalis étendus et les acides étendus : en fait, la teneur en azote (un peu plus de 6 0/0) s'accorde bien avec cette manière de voir.

D'après Gilson et Winterstein, ces substances traitées par l'acide chlorhydrique concentré fournissent de la *glycosamine* qui résulte, comme on sait, de la chitine soumise à un traitement semblable.

PROPRIÉTÉS DE LA CELLULOSE

Tout récemment, Gilson (910) a réussi à obtenir la *cellulose* en sphérocristaux ou en petites aiguilles ; il faisait macérer avec du *réactif de Schweizer* de la *cellulose* pure ou encore des coupes minces des plantes préalablement débarrassées du contenu cellulaire par un lavage à la potasse, etc., et, après dissolution partielle ou totale, il laissait évaporer lentement l'ammoniaque de la *liqueur de Schweizer*.

A l'intérieur des cellules qui ne se sont pas encore complètement dissoutes, il se sépare de petites aiguilles de *cellulose* et, dans la liqueur qui renfermait d'assez grandes quantités de *cellulose*, se dépose une poudre semblable à de l'amidon et formée de sphérocristaux.

Ces cristaux de *cellulose* ne semblent pas agir sur la lumière polarisée, mais ils montrent la réaction de la *cellulose*, notamment la *coloration bleue* par l'iode et l'acide sulfurique, ou le *chlorure de zinc*, et après attaque par l'acide sulfurique concentré, ils se transforment par voie d'hydrolyse en *dextrose*.

DÉCOMPOSITIONS DE LA CELLULOSE

La *cellulose* est, comme on l'a indiqué antérieurement, très résistante vis-à-vis des réactifs, mais ceci n'est pas absolu, car le papier à filtre, bouilli avec des acides étendus, perd, comme on sait, quelques unités pour 100 et, de même, les « *celluloses* » de

diverses provenances ont cédé aux *acides* étendus bouillants toujours plus ou moins de substance ; ainsi, d'après Winterstein (911), la *cellulose* du bois de sapin ou de hêtre donne environ 3 0/0 ; celle des grains de café, environ 6,58 0/0 ; à l'*acide azotique* étendu, la *cellulose* du bois de sapin cède 3,4 0/0, celle du bois de hêtre environ 7 0/0. V. aussi Guichard (912), d'après lequel l'acide oxalique agit à peine, mais l'*acide azotique* étendu agit davantage en transformant la matière en *hydrocellulose*.

D'après Tauss (913), l'eau à 100° agit peu, mais davantage à une température plus élevée : ainsi l'eau, bouillant sous la pression de 10 atmosphères, enlève 13 0/0 de la cellulose et la solution *réduit* la liqueur de Fehling. L'ébullition avec l'eau à 20 atmosphères transforme la *cellulose* en *hydrocellulose*.

Hoppe-Seyler (914), en chauffant de la cellulose avec l'eau dans un tube de platine à 200°, n'a pas obtenu de produits aromatiques (comme antérieurement dans un tube de verre), mais bien des *substances humiques*.

D'après Hoppe-Seyler (915), la *potasse* en fusion au-dessous de 200° n'attaque pas la *cellulose* d'une manière sensible ; à 240°, celle-ci se dissout sans brunir, et il se fait en même temps que des gaz (principalement de l'hydrogène), des *acides formique, acétique, protocatéchtique*, de la *pyrocatéchine*.

La digestion avec de la *lessive de soude* à 5 ou 10 0/0 dissout aussi plus ou moins de cellulose ; surtout si la « *cellulose* » a été déjà traitée par le réactif de Schulze, elle cède des quantités notables à la lessive de soude (V. Winterstein, et aussi Hoffmeister [916], au sujet de la cellulose obtenue par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium). En outre, la *cellulose* réprécipitée de sa solution dans le *réactif de Schweizer* et aussi les *celluloses* (917) existant dans beaucoup de substances végétales sous une forme très divisée, se dissolvent dans les alcalis étendus.

Peut-être, dans tous ces cas, se rencontre-t-il de l'*hydrocellulose* de Girard, c'est-à-dire de la *cellulose hydratée*.

D'après Tauss (918), la *lessive de soude*, avec laquelle on chauffe sous pression de la *cellulose*, en dissout de grandes quantités : ainsi à 5 atmosphères, une lessive de soude à 8 0/0 dissout la moitié de la *cellulose* et une lessive à 14 0/0 en dissout les trois quarts, si l'on a soin de traiter ensuite par l'eau.

La *cellulose* est dissoute, non seulement par les réactifs précédemment indiqués, *acide sulfurique concentré* et *réactif de Schweizer*, mais encore, d'après Cross et Bevan (919), par une solution de *chlorure de zinc* dans l'*acide chlorhydrique concentré*, ainsi que par un mélange de 52 centimètres cubes d'*acide sulfurique*, 25 centimètres cubes d'*eau*, et 23 centimètres cubes d'*acide chlorhydrique concentré* (920).

Dans l'*acide acétique cristallisable*, au contraire, même avec addition d'une goutte d'*acide chlorhydrique*, la *cellulose* est, d'après Hoffmeister (921), pour ainsi dire insoluble.

Le *brome* et les *hypobromites* fournissent, d'après Collie (896, a), avec la *cellulose*, entre autres produits, un peu de *bromure de carbone*.

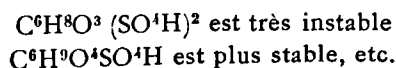
La *cellulose* est attaquée par une enzyme existant dans la radicule des embryons d'orge en germination (Brown et Morris [922]). Cette dernière agit aussi dans l'estomac des ruminants, des chevaux (923) et des porcs, en dissolvant bientôt la *cellulose* des grains ingérés.

Le *permanganate* attaque la *cellulose* et la transforme en « *cellulose amorphe* » (924).

L'*acide sulfurique* s'unit, comme on sait, à la *cellulose*. Hönig et Schubert (925) ont dissous la *cellulose* dans l'*acide sulfurique* concentré, à des températures variant de 3 à 40°, puis ajoutaient à la liqueur de l'alcool absolu ; il s'est déposé alors des masses gélatineuses ou en partie sphéro-cristallines ou encore devenant telles après traitement par l'alcool absolu et formées d'*acides cellulose-sulfuriques* ; l'ébullition avec de l'alcool absolu leur enlève de l'*acide sulfurique*.

Il reste alors des substances qui, suivant la température à laquelle ont été préparés les acides sulfoconjugés, se rapprochent les unes de la *cellulose* primitive (V. *Hydrocellulose*), les autres des produits obtenus de la même façon, avec l'*amidon* et se distinguent les unes des autres par l'action de la liqueur de Fehling, par leur polarisation différente, et par l'action diverse d'une solution d'iode.

Stern (926) décrit des *acides cellulose-sulfuriques* :



La cellulose partiellement oxydée (V. *Oxycellulose*), distillée avec de l'acide chlorhydrique étendu, fournit, d'après Cross et Bevan (920), des quantités notables de *furfurol*. (Ceci peut s'expliquer par un reste de *pentosanes* ou de *gomme de bois* [Tollens, V. *Cellulose au sulfite et à la soude*], ou encore par des parties constituantes oxydées de la cellulose, pouvant être rapprochées de l'acide glycuronique.)

COMBINAISONS DE LA CELLULOSE

W. Will (927) a étudié de près la « cellulose dinitrique »; d'après lui, ce corps ne renferme pas l'azote sous forme d'acide nitrique. Si l'on fait digérer longtemps avec de la lessive de soude une solution éthérée de *coton à collodion*, on obtient finalement une solution qui ne précipite plus par les acides, possède des propriétés réductrices, mais cependant ne renferme plus de glycoses. Si l'on chauffe avec de l'acétate de *phénylhydrazine*, il se précipite une *osazone* $C^{15}H^{14}Az^4O^2$, et, par le sous-acétate de plomb, il se fait des précipités, d'où l'on a pu retirer de l'acide *oxyppyruvique*. Celui-ci est incristallisable, et ses sels sont très solubles, amorphes; seul le sel de plomb est insoluble dans l'eau.

Sel de calcium $(C^3H^3O^1)^2 Ca + 8H^2O$. — Se précipite à l'état grenu, par addition d'alcool à une solution concentrée.

Sel de strontium $(C^3H^3O^1)^2 Sr + 4H^2O$.

Sel de cadmium $(C^3H^3O^1)^2 Cd + 4H^2O$.

Cet acide (qui est peut-être la substance appelée, par Hadow [928], *acide pyroxylique*) résiste aux agents d'oxydation, comme l'eau de brome, ainsi qu'à l'eau de chaux ou de baryte, et c'est, vraisemblablement d'après Will, un acide-acétone (*acide oxyppyruvique*).

L'*osazone* plus haut indiquée, $C^{15}H^{14}Az^4O^2$, est identique avec celle qu'a obtenue Nastvogel (929) en partant de l'acide dibromopyruvique et forme des cristaux jaune clair, fusibles à 205°. Elle possède la fonction acide, et se dissout dans les alcalis étendus.

Sel de sodium $C^{15}H^{13}Az^4O^2Na$. — Aiguilles jaunes fusibles à 231°.

Sel de potassium. — Aiguilles fusibles à 233°.

Sel d'ammonium. — Longues aiguilles fusibles à 200°, avec décomposition.

Sel de calcium ($C^{15}H^{13}Az^4O^2$) $_2Ca$. — Aiguilles jaune clair, peu solubles dans l'eau.

Les *sels de plomb, de cuivre et d'argent*, sont des précipités colorés.

Éther éthylique $C^{15}H^{13}Az^4O^2.C^2H^5$. — S'obtient en amenant de l'acide chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'*osazone* (927). Fines et longues aiguilles jaune brun, fusibles à 149°.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, l'*osazone* fournit un *anhydride*, d'où l'on a tiré des sels différents des précédents.

La *cellulose nitrique* se ramollit dans l'*éther acétique* et, par un traitement prolongé, fournit une masse gélatineuse et plastique, qu'on peut laminer en feuilles ou étirer en fils ou rubans.

Si les feuilles humides sont coupées en morceaux cubiques ou d'autres formes, puis ceux-ci séchés, on obtient ainsi la « *poudre à tirer presque exempte de fumée* » ou « *poudre sans fumée* » (930).

En outre des *celluloses nitrées*, on peut encore ajouter bien des ingrédients.

On a aussi préparé d'autres « *poudres sans fumée* » (931), avec la *nitrocellulose* et la *nitroglycérine* (ballistite, etc.).

La cellulose pas trop nitrée se dissout dans la *nitroglycérine* en formant une masse gélatineuse, la « *gélatine explosive* », qui *détone avec une extrême violence*, pourvu que l'explosion soit amenée par une amorce, généralement au *fulminate de mercure*, placé au milieu de la gelée et enflammée par une mèche à mine. Enflammée au contact d'une flamme ordinaire, la *gélatine explosive* brûle sans explosion. Suivant la nature ou les quantités des éléments constituants, ainsi que des autres additions, on obtient des variétés de *gélatine explosive* ayant reçu différents noms. (Pour plus de détails sur les poudres à tirer, dérivées de la cellulose, *Dict. de Ladenburg*, t. XI, art. *Sprengstoffe, Explosifs*).

D'après Voswinkel (932), si l'on traite pendant quelques jours à 10-13° la cellulose par un mélange d'une *solution de chlorure de zinc*, d'*acide acétique* et d'*acide azotique fumant*, on obtient une *nitrocellulose gélatiniforme*. La gélatine ainsi obtenue est pétrie avec de l'eau, puis séchée.

La *cellulose nitrée* soluble dans les mélanges d'alcool et d'éther

est la partie essentielle du *celluloïd* ; on la travaille avec du *camphre*, de l'alcool et parfois du toluène, de manière à former une masse plastique, qui durcit par une dessiccation prolongée et avec laquelle, par un travail mécanique, tel que l'action de la presse à 80-90°, température à laquelle la masse se ramollit, on peut confectionner les objets les plus divers (V. Vincent [933]).

L'addition de *chlorure stanneux* la rendrait *moins inflammable* (934).

Au moyen de la nitrocellulose, on peut préparer de la cellulose sous forme de fils fins, brillants, semblables à de la soie.

La *nitrocellulose*, prise en solution à 10-12 0/0, additionnée d'acide sulfurique étendu, est poussée dans l'eau à travers de petites ouvertures, et ainsi précipitée sous forme gélatineuse, puis étirée en fils fins et enroulée sur des bobines. La substance ainsi obtenue, très aisément inflammable ou explosive, est *dénitrifiée* par digestion à froid avec du *sulfure d'ammonium*, et forme alors des fils brillants qui sont employés comme « *soie artificielle* » (896, a, p. 46)

Cellulose zincique. — D'une solution de *cellulose* dans le *chlorure de zinc* concentré, on précipite par l'alcool une *cellulose* assez solide qui renferme 18-25 0/0 d'oxyde de zinc ; en exprimant dans de l'alcool cette solution à travers de petites ouvertures, on l'obtient ainsi sous forme de fils ; on épuise ceux-ci par l'acide chlorhydrique étendu, pour les débarrasser du zinc ; et, une fois carbonisés après dessiccation, ils peuvent servir comme source de lumière dans les lampes électriques à incandescence (Cross et Bevan [896, a, p. 8]).

Si l'on fait digérer avec du *zinc* une solution de *cellulose* dans l'*oxyde de cuivre ammoniacal*, le cuivre se précipite et la liqueur incolore renferme une dissolution de *cellulose* dans l'*oxyde de zinc ammoniacal*.

La *cellulose* enlève partiellement les substances les plus diverses à leurs solutions. Parmi celles-ci se rangent non seulement des matières alcalines comme la *baryte*, l'*alumine*, etc., mais encore le *tannin*, etc. (896, a).

Cellulose tétracétique $C^6H^6O(C^2H^3O^2)^4$. — Cross, Bevan et Beadle (*Chem. soc.*, t. LXVII, p. 435) l'ont obtenue en évaporant une solution d'*acétate de zinc* ou d'*urée*, sur de la *cellulose* qu'ils avaient régénérée de son *xanthate*, c'est-à-dire de sa combinai-

son avec le *sulfure de carbone* et un *alcali*; puis, ils soumettaient cette poudre à l'action du *chlorure d'acétyle*, au-dessous de 35°, étendaient avec de l'acide acétique cristallisable et versaient dans l'eau.

Le précipité gélatineux de *cellulose tétracétique* est lavé à l'eau, puis séché. Si l'on dissout le produit dans le chloroforme et qu'on laisse évaporer la solution sur des plaques de verre, on obtient de jolies feuilles cohérentes.

Par digestion du *tétracétate* avec de l'alcool et de la soude, on régénère la *cellulose*.

Par une action plus forte du *chlorure d'acétyle*, on obtient aussi des produits plus acétylés qui fournissent, avec la soude et l'alcool, des matières *colorées en jaune*, réduisant la liqueur de Fehling.

Cellulose pentacétique $nC^6H^5(C^2H^2O^2)^5$. — On chauffe à l'ébullition, d'après Cross et Bevan (935), de l'*anhydride acétique* avec un peu de *chlorure de zinc*, on y ajoute du *coton* et l'on chauffe pendant seize heures; on obtient ainsi le *pentacétate* qu'on précipite par l'eau.

Il est à remarquer qu'ici 5 groupes acétyles ont été pris par la cellulose (V. plus haut), tandis que le *nitrate*, pour 6 atomes de carbone, renferme au plus 3AzO³. Franchimont (936), en faisant bouillir moins longtemps la *cellulose* avec de l'*anhydride acétique* et un peu d'*acide sulfurique* ou du *chlorure de zinc*, a obtenu des dérivés *moins acétylés*, dont l'un forme des prismes ou aiguilles microscopiques.

Le *pentacétate* se dissout dans l'*acide acétique cristallisable*, dans le *nitrobenzène* bouillant, ainsi que dans l'acide azotique seul ou mélangé d'acide sulfurique; il se précipite par l'eau de ces dissolutions. Il n'est pas dédoublé par les acides étendus, mais bien par les alcalis étendus.

Le *permanganate de potassium* est sans action.

Cellulose monobenzoïque $C^6H^5O^4.C^7H^5O^2$. — Se produit, d'après Cross et Bevan (937), lorsqu'on traite la *cellulose* par la lessive de soude à 45° et le *chlorure de benzoyle*.

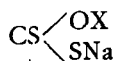
Cellulose dibenzoïque $C^6H^5O^3(C^7H^5O^2)^2$. — La *cellulose* précipitée du réactif de Schweizer est dissoute dans la lessive de soude, puis agitée avec du *chlorure de benzoyle* (937); il se forme aussi d'autres benzoates. Dissous dans l'*anhydride acétique*, et

bouilli avec de l'*acétate de sodium*, le dibenzoate paraît engendrer une *cellulose monobenzoïque triacétique*.

Cross et Bevan (938), ainsi que Pears (939), ont en vain cherché à déterminer le poids moléculaire des *éthers de la cellulose*.

D'après Cross et Bevan (940), si l'on met en présence du *sulfure de carbone* de la *cellulose* traitée par la lessive de soude à 15° et comprimée, celle-ci gonfle très fortement et se dissout ensuite dans l'eau en fournissant une masse gluante (*viscoïde*) (941) qui se précipite par le repos, par la chaleur, par les acides ou les alcalis, par suite de dissociation, et remet la *cellulose* en liberté.

La solution renferme des combinaisons de *cellulose* avec l'*alcali* et le *sulfure de carbone*, c'est-à-dire des *thiocarbonates* de la formule générale



où X représente la *cellulose* (942).

Ce produit fournit, par évaporation sur des plaques de verre, de belles pellicules transparentes de *cellulose*, et cette masse amorphe paraît susceptible d'applications semblables à celles du *celluloïd*, sur lequel elle possède l'avantage de ne pas en avoir la facile inflammabilité.

DOSAGE QUANTITATIF DE LA CELLULOSE

Aux renseignements donnés antérieurement, nous pouvons ajouter ce qui suit :

Pour l'obtention analytique de la cellulose pure, on a, en outre de la méthode de F. Schulze par le chlorate de potassium et l'acide azotique, proposé les méthodes suivantes :

I. — Hoffmeister (945) verse sur la substance 6 parties au moins d'*acide chlorhydrique* de densité 1.05, et ajoute du *chlorate de potassium*, jusqu'à ce que ce sel cesse de se dissoudre. Au bout de vingt-quatre heures, ou même plus, pour des substances dures, on étend d'eau, on lave à l'eau froide et à l'eau chaude, on fait digérer au bain-marie avec de l'*ammoniaque* faible, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Pfeiffer (946) fait remarquer, à ce

sujet, que, suivant ce procédé, on n'est pas sûr que tout se dissolvait à l'exception de la *cellulose*, l'*amidon* par exemple s'étant montré très résistant.

II. — Cross et Bevan (896, a, p. 95, 946, a) appliquent au dosage de la *cellulose* dans les végétaux, particulièrement dans les *fibres de jute*, la méthode de la *chloruration*.

a. Comme traitement préparatoire à la *chloruration*, on fait bouillir, trente minutes, 5 grammes de substance, avec de la *lessive de soude* à 10/0, on lave à fond, on exprime la masse; puis :

b. On la traite par le *chlore* pendant une demi-heure à une heure, dans un verre à précipiter, dans lequel on fait passer un lent courant de *gaz chlore*.

c. La fibre devenue jaune d'or est lavée une ou deux fois à l'eau, puis bouillie avec une solution à 2 0/0 de *sulfite de sodium* et 0,2 0/0 de *soude caustique*; puis :

d. Lavée à l'eau chaude et finalement blanchie par des solutions faibles d'*hypochlorite de sodium* ou de *permanganate de potassium*, lavée encore à l'*acide sulfureux* étendu, puis à l'eau, enfin séchée. On obtient ainsi du jute 80-84 0/0 de *cellulose*.

III. — Lange (947) recommande, pour le dosage de la *cellulose* dans les végétaux, d'évaporer à chaud et de fondre avec de la *potasse caustique*, qui, d'après lui et d'après Hoppe-Seyler (948), n'attaque pas la *cellulose* même à 200°, mais détruit les substances incrustantes.

On prend pour 10 grammes de substances (*bois, tourbe, fumier, etc.*), 30-40 grammes d'*hydrate de potasse* et 30-40 grammes d'eau, on fond et l'on évapore le tout au bain d'huile dans une cornue tubulée avec thermomètre; vers 140°, il se fait une production de mousse qui se calme peu à peu, et, lorsqu'au bout d'une heure on a atteint 180° environ, la masse est revenue sur elle-même. On laisse refroidir vers 80°, on dissout dans l'eau chaude, on verse les liqueurs dans un vase à précipiter, on sature par l'*acide sulfurique* étendu, puis on rend faiblement alcalin par la lessive de soude.

La *cellulose* qui s'est déposée est essorée sur un cône de *platine* perforé, lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, séchée, pesée; enfin, on y dose la teneur en cendres et on défalque celle-ci.

Les teneurs 0/0 obtenues sont un peu plus fortes que celles fournies par le procédé Schulze ; par exemple, bois de hêtre 53-54 0/0, chêne 55-56 0/0, sapin 50-51 0/0 de cellulose, tandis que, par exemple, Bader (949, a) a trouvé dans le bois de pin 47-53 0/0, d'après la méthode de F. Schulze. L'emploi du procédé Lange exigerait cinq à six heures. (Dans des recherches de Süringar [communication personnelle], il a fallu un temps plus long, surtout en raison de la longueur avec laquelle filtrent les liqueurs).

Schröder (949) recommande d'opérer le chauffage avec la potasse dans des autoclaves.

D'après les recherches de Süringar (communication personnelle), on obtient une quantité un peu trop faible de *cellulose* par la méthode de Lange, car la *cellulose* qui avait été tirée, d'après Lange, du bois ou d'autres matières soumises à des fusions répétées, a donné des quantités de *cellulose* moindres que la quantité d'où il était parti.

IV. — Le *procédé de Weende*, dû à Henneberg, qui est bien connu et qui remplit parfaitement son but, ne donne *pas de la cellulose pure*, mais des *fibres brutes* ou *fibres ligneuses* encore fortement souillées de matières incrustantes ; ce fait a été mis en lumière par Henneberg lui-même, puis par Tollens et par F. Schulze, etc. La *fibre brute* renferme, entre autres produits, de notables quantités de *pentosanes* et aussi des *groupes méthoxyles*.

On peut se conformer aux prescriptions suivantes qui facilitent le dosage des fibres brutes d'après la méthode Henneberg-Weende.

a. Wattenberg (950) fait usage de capsules marquées intérieurement d'un trait bleu indiquant un volume de 200 centimètres cubes et d'un dispositif simple pour siphonner le liquide et le faire passer à travers un entonnoir tendu de gaze.

b. Holdefleiss (951) dépose la substance dans un verre piriforme muni d'une ouverture en haut et en bas. Pendant l'opération, l'ouverture inférieure est bouchée d'abord par du coton de verre, puis, par du caoutchouc. On met avec la substance 200 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1,25 0/0, puis on fait bouillir pendant une demi-heure en insufflant de la vapeur d'eau ;

alors on soutire la liqueur en débouchant l'orifice inférieur, on lave deux fois le résidu à l'eau chaude, puis on ajoute 200 centimètres cubes de lessive de soude à 1,25 0/0, on fait bouillir à la vapeur, on lave ensuite à l'eau, à l'alcool, à l'éther; on dépose la masse dans un creuset, on sèche, on pèse, on incinère et l'on défalque les cendres. La différence est la *fibres brute*.

Stift (931, a) fait construire la poire de Holdefleiss en deux parties rodées l'une sur l'autre. La partie inférieure, qui reçoit de l'amiant et la substance, est, après la fin des ébullitions, séparée de la partie inférieure, puis séchée et pesée.

Withers (932) fait bouillir la substance à analyser, d'abord avec l'alcali, puis avec l'acide.

V. — Hönig (933) réunit le *dosage des fibres brutes* à celui de l'*amidon* et avec sa *méthode à la glycérine* (V. *Dosage de l'amidon*).

Après avoir précipité par l'alcool et l'éther le mélange de *fibres brutes* et d'*amidon*, il le fait bouillir avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, lequel n'agit pas, d'après lui, sur la cellulose, filtre, lave, sèche et détermine la quantité de cendres.

La méthode de Hönig (chauffage avec la *glycérine*) a été contrôlée par Huston et Mac-Bride (935, a), et n'a pas été trouvée avantageuse; dans les *fibres brutes* ainsi obtenues, on rencontre encore des *pentosanes* et aussi de notables proportions d'*albuminoïdes*. On a encore indiqué à ce sujet (935, a) d'autres recherches relatives à l'action sur la cellulose, etc., des *alcalis*, des *silicates alcalins*, du *borax*, du *carbonate de sodium*, etc.

VI. — Gabriel (933) chauffe 2 grammes de substance avec 60 grammes de *glycérine potassique* (33 grammes de potasse caustique dissoute dans 1 litre de glycérine), progressivement à 180° dans un matras de 250 centimètres cubes. Lorsque la production de la mousse a cessé, on laisse un peu refroidir, et l'on verse dans 200 centimètres cubes d'eau bouillante. On laisse déposer, on fait bouillir 2 fois avec de l'eau pure, puis avec de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique, on lave à l'eau, à l'alcool, à l'éther, etc. Les nombres trouvés sont dans bien des cas très voisins de ceux que donne la méthode des fibres brutes de Weende. Du papier à filtrer renfermant 93 0/0 de substance sèche exempte de cendres a donné 84,37 0/0 de « *cellulose* » ou *fibres brute*.

Oxycellulose

V. première partie, p. 231.

Sous ce nom, on désigne les produits obtenus en faisant agir sur la *cellulose* les *agents oxydants* les plus divers.

a. Depuis longtemps déjà, Berthelot et autres avaient trouvé que, blanchis avec des solutions de *chlorure de chaux*, les objets de coton deviennent peu à peu cassants et se détruisent.

Witz (956) a fait une étude approfondie de ces phénomènes et a trouvé que le *coton* absorbe de l'*oxygène* en devenant cassant, et que la substance ainsi obtenue devient jaune brun par le carbonate de sodium, et possède alors la propriété de retenir avec énergie les couleurs basiques, comme les *couleurs de méthylène* (V. aussi Cross et Bevan) et la *safranine*, et de rejeter les couleurs acides, tandis que le *coton* non altéré se montre indifférent vis-à-vis des matières colorantes. Cette *oxycellulose* s'engendre, d'après Witz, avec les agents oxydants les plus divers, avec l'*ozone* surtout, sous l'action de la lumière solaire, et aussi dans le blanchiment sur le pré, etc.

Cette *oxycellulose* est peu ou à peine soluble dans les alcalis étendus; elle renferme, d'après Nastjukoff (957), de la *cellulose*, dont il reste, par fusion avec la potasse, 60-69 0/0 (d'après Lange).

La composition est voisine de la formule $C^{24}H^{40}O^{24}$.

Par la *phénylhydrazine*, il s'engendre, d'après Nastjukoff, une *osazone* jaune, ne renfermant que 0,28 0/0 d'azote.

b. Cross et Bevan (952) ont, par l'acide nitrique à 6 0/0, tiré du *coton* environ 30 0/0 d'une substance voisine des *oxycelluloses* précédentes, mais s'en distinguant par sa solubilité dans la potasse étendue ou l'ammoniaque. Elle donne, avec la *phénylhydrazine*, une *osazone* jaune.

Sacc (958, a) et Porter (958, b) avaient depuis longtemps extrait du bois, par l'*acide azotique*, une substance analogue, qu'ils avaient décrite sous le nom d'« *acide pectique artificiel* du bois ». Lindsey et Tollens (959), ainsi que Flint (960) et Tollens, l'ont récemment préparée et étudiée à nouveau.

On chauffe au bain-marie, dans une grande cornue, pendant cinq à six heures, 100 grammes de *sciure de bois* de *pin* ou de *sapin*, avec 1 kilogramme d'acide azotique de densité de 1,4 et 200 grammes d'eau ; la masse blanchâtre qui reste dans le liquide est essorée à l'aide d'entonnoirs munis de plaques filtrantes et de coton de verre, ou, d'après des recherches inédites de Tromp de Haas et Tollens, sur des filtres à plis de papier durci, humectée d'alcool, pressée, et ces opérations sont renouvelées à plusieurs reprises, jusqu'à disparition de l'acide azotique ; on met alors en digestion avec de l'éther, et l'on sèche la masse sur l'acide sulfurique ; le rendement est de 10 à 16 0/0 du bois.

Cette *oxycellulose* se dissout dans la *potasse étendue* ou l'*ammoniaque* (961), en formant un liquide épais, et reprécipite par l'addition d'un acide.

A l'état sec, la *solution d'iode* la colore en violet. Les *matières colorantes* sont en partie absorbées.

L'ébullition avec les *acides sulfurique* ou *chlorhydrique* étendus n'a presque pas d'action.

L'*acide sulfurique* à 70 0/0 dissout cette *oxycellulose*, et si l'on fait ensuite bouillir la masse, après qu'on l'a fortement étendue d'eau, on obtient, d'après Tromp de Haas et Tollens, beaucoup d'un *glycose* cristallisé qui, d'après la polarisation et la formation de l'osazone, est du *dextrose* presque pur. On n'observe *pas de réactions des pentoses*.

Si l'on distille l'*oxycellulose* avec de l'*acide chlorhydrique* (V. *Dosage des pentoses*), on obtient d'assez grandes quantités de *furfurol*, et ceci a lieu surtout, d'après Cross, Bevan et Beadle (962), lorsque l'*oxycellulose* a été préalablement dissoute dans un mélange d'*acides sulfurique* et *chlorhydrique* ; ainsi ces chimistes (963) ont obtenu 12,3 0/0 de *furfurol*, et Tromp de Haas et Tollens (964), en partant d'*oxycellulose* de bois de pin, soit non attaquée, soit dissoute préalablement, ont obtenu environ 3 0/0 de *furfurol* ; et cependant, après quatre heures de distillation, la *formation de furfurol* n'était pas encore terminée.

Lorsqu'on traite du *coton* par une solution d'*acide chromique*, il s'engendre, d'après Cross, Bevan et Beadle (962), des produits qui, distillés avec de l'acide chlorhydrique, fournissent d'autant plus de *furfurol* que le traitement a été plus prolongé.

Si l'on fond avec la potasse l'oxycellulose de bois de pin, on obtient environ 20 0/0 de cellulose.

La composition des produits obtenus par le chlorure de chaux, ou par l'acide azotique, était en moyenne la suivante :

	WITZ (NÖLTING)		CROSS ET BEVAN	LINDSEY, FLINT ET TOLLENS		NASTJU- KOFF
Carbone. . . .	43,29	43,90	43,31	43,31	42,32	42,73
Hydrogène..	6,11	6,83	5,39	6,19	6,03	6,07
Oxygène....	50,60	49,23	51,30	50,40	51,63	51,18

Il en résulte qu'il y a presque toujours plus d'oxygène qu'il n'en faut pour le rapport H^2O , et l'on a donné des formules comme $C^{18}H^{30}O^{16}$, $C^{24}H^{30}O^{21}$, $C^{36}H^{60}O^{31}$, etc. Il est vraisemblable que les produits précédents sont des mélanges ou des combinaisons de cellulose $C^6H^{10}O^5$ avec une cellulose oxydée $C^6H^{10}O^6$ ou $C^{12}H^{20}O^{11}$; peut-être y rencontre-t-on de l'acide gluconique, ou même glucuronique (V. aussi *Substances pectiques*).

c. Dans ces derniers temps, Cross, Bevan et Beadle (963) désignent aussi comme « oxycellulose » les substances brutes servant pour la fabrication du papier, et extraites des matériaux les plus divers, comme la paille ou le sparte, par ébullition avec la soude suivie d'un blanchiment par le chlore ou le chlorure de chaux, et indiquent que ces produits distillés avec de l'acide chlorhydrique fournissent, par exemple, 12,5 0/0 de furfurol.

Des substances semblables prendraient encore naissance dans la germination des graines de céréales.

Substances ligneuses

Dans les cellules lignifiées, dont les parois sont fortement chargées de matières incrustantes, on peut admettre la présence de trois substances unies plus ou moins intimement entre elles :

a. Cellulose;

b. Gomme de bois ou *pentosane* (*xylane*), c'est-à-dire la substance qui fournit par l'hydrolyse des *pentoses* (surtout du *xylose*);

c. Substances appartenant vraisemblablement aux groupes aromatiques.

Les substances *b* et *c* sont souvent confondues, et habituellement décrites ensemble sous le nom de *lignine*. Les substances *c* n'ont pas encore été isolées à l'état de pureté.

La présence de *cellulose* et de *gomme de bois* dans les cellules *lignifiées* résulte de ce qu'on peut tirer ces substances du bois. Cependant, il est vraisemblable qu'elles s'y rencontrent combinées, car on ne réussit ni à en extraire complètement la *cellulose* par le réactif de Schweizer, comme l'a montré, par exemple, Hoffmeister, ni à dissoudre complètement la *gomme de bois* par des traitements répétés à la *soude*, ainsi que l'ont fait voir, entre autres, Allen et Tollens; et ce n'est qu'à la suite de traitements alternatifs par ces deux réactifs, que Hoffmeister a pu dissoudre le bois peu à peu.

Au contraire, d'après Lange (947), si l'on évapore à chaud une lessive de *potasse* au contact du *bois*, ou si l'on fond de la potasse avec du bois, à 180-185°, on élimine les substances ligneuses et notamment la *gomme de bois*, de telle sorte que le résidu est de la *cellulose* pure (V., plus haut, *Dosage de la cellulose*).

Hoppe-Seyler et Lange croient, d'après cela, que le bois serait une combinaison de cellulose avec des *acides ligniques* formée par étherification et dédoublable avec fixation d'eau.

(Lange appelle *lignine* le bois débarrassé de substances étrangères par divers dissolvants faibles. C'est là une acception qui est en contradiction avec la signification indiquée plus haut et généralement donnée au mot *lignine*, de partie constituante du bois autre que la cellulose.)

Des substances *c* (V. plus haut) du *groupe aromatique* se rencontrent dans le bois, et ce fait se trouve particulièrement corroboré par les observations de Cross et Bevan (963) qui, en traitant par le *chlore* ou le *brome* diverses *substances lignifiées*, ont préparé des corps comme le *mairogallol* $C^{18}H^7Cl^{11}O^{10}$ et le *leucogallol* $C^{18}H^{10}Br^{12}O^{14}$, qui avaient été primitivement obtenus en partant du *pyrogallol*.

Cross et Bevan comprennent, sous le nom de *lignocellulose*, la combinaison de *cellulose* avec les *principes aromatiques* et peut-

Plongée dans un mélange de solutions de *chlorure ferrique* et de *ferricyanure de potassium*, la *lignocellulose* précipite sur elle-même jusqu'à 80 0/0 de son poids de *cyanure de fer* (968).

Si l'on chauffe à 90° de la *fibres de jute* avec de l'*acide nitrique* faible, ou si l'on dissout à froid de la *fibres de jute* dans l'*acide sulfurique*, il s'engendre, d'après Cross et Bevan (896, a), de l'*acide acétique* ; ce dernier est, d'après ces auteurs, un produit de l'*hydrolyse* des substances qui accompagnent la cellulose (de la *lignone*, d'après Cross et Bevan).

La *réaction de la lignine* sur les *cellules lignifiées* est donnée, non seulement par les substances indiquées antérieurement (particulièrement par le sulfate d'aniline et la phloroglucine avec l'*acide chlorhydrique*), mais aussi par l'*indol* (969) avec l'*acide sulfurique* de densité 1,2 (belle coloration rouge cerise), ainsi que par le *méthylindol* (970) en solution alcoolique et additionné d'*acide chlorhydrique* concentré, et aussi d'après Ihl (971), par le *pyrrol*, la *résorcine*, le *pyrogallol*, l'*hydroquinone*, l'*huile animale*, le *jus de tabac* (ce dernier en raison de sa teneur en *pyrrol*) avec l'*acide chlorhydrique*. D'après Nickel (972), la *pipéridine* donne aussi avec la lignine, en présence d'*acide sulfurique* étendu, une réaction *jaune*, de même le *sulfate d'hydrazine* (972, a). (La *coniine* réagit aussi, d'après Hoffmann). D'après von Höhnel (V. Hanausek [973]), la phloroglucine et l'*acide chlorhydrique* colorent aussi en *rouge* du papier à filtrer bien pur, imbibé de saccharose, puis séché.

Ihl et aussi Nickel (972) pensent que ces réactions, ainsi que la *coloration rouge* du *bois* dans une solution de *fuchsine* décolorée par l'*acide sulfureux*, indiquent la présence de *groupes aldéhydriques* dans le *bois* ou la *lignine*.

D'après Ihl (971), la *pyridine*, la *picoline*, et la *lutidine* ne réagissent que lentement et faiblement sur le *bois*, tandis que, comme on sait, le *pyrrol* (additionné d'*acide chlorhydrique*) produit rapidement de belles colorations *rouges*. La *lépidine* et l'*acide sulfurique* colorent le *bois* en rouge (Ihl [974]).

Le *thiophène*, l'*alcool* et l'*acide sulfurique concentré* colorent le *bois* en vert (Ihl [974]).

Lors des *réactions des substances ligneuses*, il ne faut pas laisser les réactifs se dessécher, parce qu'alors on peut avoir aisément des colorations *rouges*, même en l'absence de *lignine* (von Höhnel [975]).

Lange (976), en partant des lessives faiblement alcalines obtenues en dissolvant dans l'eau le produit de la fusion du bois avec la potasse (V. plus haut), et neutralisant presque, a obtenu, en précipitant par l'acide sulfurique, lavant, etc., des substances de couleurs foncées formées d'« *acides ligniques* ».

Les *acides ligniques* sont brun clair, pulvérulents, amorphes ; l'alcool les résout en une partie soluble et une partie insoluble. La partie soluble renferme environ 61 0/0 de carbone et 5,3 0/0 d'hydrogène ; la partie insoluble, 59 0/0 environ de carbone et 5,3 0/0 d'hydrogène ; si l'on calcule, d'après ces nombres, on obtient $C^{24}H^{21}O^{10}$ et $C^{24}H^{24}O^{11}$ ou des formules analogues, et l'on voit que ces formules se rapprochent d'une part de celles du *pyrogallol*, de l'autre de celles des *substances humiques* (V. plus bas, *Lessives de soude et de sulfite*).

En aucun cas, ces substances ne préexistent comme telles dans le bois : ce sont des produits de décomposition des *substances incrustantes* proprement dites (c'est-à-dire de la *lignine*) et, si cette dernière, par exemple, renferme des groupes aldéhydiques, ceux-ci sont transformés dans les acides correspondants ou d'une autre manière (Tollens).

En outre des *acides ligniques*, il se fait dans ces fusions à la potasse, aussi de la *pyrocatechine*, des *acides protocatechique*, *formique*, *acétique*, *oxalique*.

Traités par l'*amalgame de sodium*, les *acides ligniques* fixent de l'*hydrogène* en se décolorant. Dissous dans l'ammoniaque, ils donnent avec le *chlorure de baryum* des *sels barytiques* floconneux, de composition variable. En solution dans la lessive de soude, ils donnent, avec le *chlorure de benzoyle*, des précipités floconneux.

Contrairement à la cellulose pure qui ne donne alors pas d'*iodure de méthyle*, les substances ligneuses, d'après Benedict et Bamberger (977), distillées avec de l'acide iodhydrique, fournissent de notables quantités d'*iodure de méthyle*, et, par suite, c'est ce qui a lieu pour le bois. La quantité de méthyle obtenu et rapporté à 1.000 parties de substance s'appelle le « *nombre de méthyle* » (V. plus bas).

Les liquides obtenus dans le travail industriel du *bois* pour l'extraction de la *cellulose*, lesquels doivent renfermer des *substances ligneuses*, ont été étudiés par Lindsey et Tollens (978), Streeb (970) (et Tollens), Harpf (979) et autres.

Les lessives ayant servi dans le *procédé à la soude* donnent, par l'acide chlorhydrique, un précipité brun floconneux qui, lavé et séché, renferme, d'après Streeb (970), 63,5 0/0 de carbone et 5,1-5,4 0/0 d'hydrogène, c'est-à-dire possède à peu près la formule $C^{24}H^{22}O^9$ s'accordant assez bien avec la formule calculée pour les « acides ligniques » de Lange $C^{24}H^{24}O^{10}$ ou $C^{24}H^{24}O^{11}$.

Dans les lessives ayant servi dans le *procédé au sulfite*, ou « lessives de sulfite », Lindsey et Tollens (978) ont trouvé, en outre de mannose, de dextrose, de pentosanes, etc., comme partie principale une substance gommeuse, précipitable par le sous-acétate de plomb, l'acide chlorhydrique concentré, le brome, et donnant avec des solutions de gélatine des précipités épais et floconneux.

Les précipités plombiques, aussi bien que les substances diverses qu'on en tire, renferment un acide sulfuré, le soufre étant combiné à la matière organique sous forme d'*acide sulfonique*.

Si l'on sature préalablement la « lessive de sulfite » par le carbonate de calcium, et qu'on filtre, l'alcool précipite, d'après Streeb (970), de la liqueur évaporée, le *sel calcique* de l'acide précédent.

Lindsey et Tollens (978) ont trouvé $C^{26}H^{30}SO^{12}$ comme composition de la substance, et ont constaté que deux méthyles s'y trouvent contenus à l'état de *méthoxyle*, de telle sorte que la substance exempte de soufre possède la formule $C^{24}H^{24}(CH^3)_2O^{12}$ ou une formule voisine.

Streeb a trouvé pour l'acide contenu dans le *sel de calcium* précédemment décrit, renfermant aussi du *méthoxyle*, la formule $C^{33}H^{39}(CH^3)_3S^2O^{20}$, et pour la substance exempte de soufre, obtenue en chauffant à 170° avec de la chaux la substance sulfurée ou même la lessive brute de sulfite, et précipitant par un acide, la formule $C^{33}H^{33}(CH^3)_3O^{13}$.

L'*acide lignique exempt de soufre* est assez difficilement soluble dans l'eau, surtout en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, contrairement à ce qui a lieu pour l'*acide sulfuré*. Il résulte de ces propriétés que, dans le « procédé au sulfite », la *substance ligneuse* peu soluble dans l'eau est transformée par l'*acide sulfureux* en un *acide sulfonique*, et que celui-ci se trouve éliminé du bois en raison de sa facile solubilité.

Pour rechercher dans le *papier* la présence de bois simplement

divisé mécaniquement par râpage au contact de l'eau (*râpure de bois*) on utilise les *réactifs de la lignine*, spécialement la *phloroglucine* et l'*acide chlorhydrique*, qui ne fournissent qu'une réaction faible ou presque nulle avec les *substances ligneuses traitées par le sulfite ou par la soude*.

On a encore cherché à doser *quantitativement* la *râpure de bois*.

Le bois râpé brut réduit à l'ébullition le *chlorure d'or*, d'après Godeffroy et Coulon (1980). Suivant Finkener (1981), cette réaction ne peut s'appliquer au dosage quantitatif de la *râpure de bois* dans le *papier*.

Benedict et Bamberger (1977) mesurent la teneur 0/0 des *bois* en *lignine*, en distillant avec de l'*acide iodhydrique*, et dosant à l'aide d'une solution alcoolique d'azotate d'argent l'*iode*, qui a passé à la distillation sous forme d'*iodure de méthyle*; ils font usage d'un appareil particulier qui retient l'*acide iodhydrique* et l'*iode libre*.

Le *bois* de pin, pin rouge, sapin, frêne, acacia, peuplier, etc., donne de cette façon 1,86-2,88 0/0 de *méthyle* (c'est-à-dire un *nombre de méthyle* 18,6-28,8), le bois de mélèze sec, 1,99 0/0, celui de bois de hêtre rouge, 3,02 0/0 de *méthyle*.

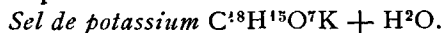
La *cellulose pure* ne fournit pas d'*iodure de méthyle*, la *cellulose au sulfite* ou à la *soude* ne donne que peu d'*iodure de méthyle* (0,33 0/0 de *méthyle*, ou *nombre de méthyle* 3,3.)

Substances humiques

Berthelot et André (1982) ont récemment étudié complètement les *substances humiques* qui se produisent lorsqu'on chauffe du *saccharose* avec de l'*acide chlorhydrique*.

La masse formée, très peu soluble dans l'eau est, d'après Berthelot et André, un *acide* dont l'*anhydride* est $C^{18}H^{14}O^6$. Cet *acide humique* forme des *hydrates* plus ou moins riches en eau, par exemple à 100°, $C^{18}H^{16}O^7$.

Par digestion avec la potasse, la soude, la chaux, la baryte, cet *acide humique* forme des sels qui, après lavage, etc., retiennent un équivalent de base :



Sel de sodium $C^{18}H^{15}O^7Na + H^2O$.

On a trouvé dans les *sels de calcium* et de *baryum* un peu plus de métal qu'il n'en faut pour les rapports précédents.

Sel d'ammonium $C^{34}H^{47}AzO^{19}$ ou $3C^{18}H^{16}O^7 + AzH^3 - 2H^2O$.

Il paraît se faire, en outre, au début, des sels renfermant plus de base (par exemple, 3 équivalents de potasse), mais qui sont décomposés par l'eau.

Au contact de la *potasse*, l'*acide humique* absorbe l'*oxygène* et se transforme en des substances plus solubles. Ces propriétés sont importantes particulièrement en ce qui concerne l'explication du rôle des *substances humiques* dans la terre arable.

De l'*acide humique* du sucre, de couleur brun noir, conservé longtemps à l'état sec, devient *jaune brun* sur la paroi du vase exposé à la lumière (Tollens).

DEUXIÈME SECTION

MANNITES

Ce sont les *alcools polyatomiques* correspondant aux *glycoses* et renfermant 2 atomes d'hydrogène de plus que ceux-ci.

Quoiqu'ils ne possèdent pas exactement la composition des hydrates de carbone, on les étudiera à cette place en raison de leurs relations intimes avec ceux-ci ⁽¹⁾.

I. — Pentites $C^5H^{12}O^5$

Alcools pentatomiques à 5 atomes d'oxygène et 5 atomes de carbone. (V. pour leur configuration, p. 346.)

a. — *l*-Arabite $C^5H^{12}O^5$

V. première partie, p. 280. C'est l'*alcool* de l'*arabinose*.

L'*arabite* cristallise aisément en petits prismes ou aiguilles réunies en mamelons durs. L'*arabite* possède une *réaction neutre*, une *saveur sucrée* et ne réduit pas la liqueur de Fehling (Fischer et Stahel [983], Bertrand [984]). Fond à 102°; faiblement *lévogyre* en solution additionnée de borax. D'après E. Fischer (985), l'*arabite*

(1) Je ferai remarquer, au sujet de la nomenclature, qu'en Angleterre on ajoute le suffixe *ol* aux noms des substances de ce genre, à raison de leur nature alcoolique, comme *mannitol*, *dulcitol*, *pentitol*, *heptitol*, etc. D'après la nomenclature du congrès de Genève, on appelle les *pentites*, *pentane-pentols*; les *hexites*, *hexane-hexols*; les *heptites*, *heptane-heptols*, etc.

fournit, avec l'aldéhyde benzylique et l'acide chlorhydrique, l'*Acétal monobenzylidénique de l'arabite* $C^5H^{10}O^3.C^7H^6$. — Cristaux peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, plus solubles dans l'eau.

b. — **Xylite** $C^5H^{12}O^5$

C'est l'*alcool du xylose*. Elle résulte, d'après E. Fischer (983), et aussi G. Bertrand (984), du *xylose*, par l'*amalgame de sodium* en solution aussi neutre que possible. Pour retirer la *xylite*, on agite le sirop avec parties égales d'acide sulfurique à 50 0/0 (V. p. 596) et de l'aldéhyde benzylique, on précipite ainsi l'*acétal dibenzylidénique de la xylite*, et l'on détruit celui-ci par ébullition avec l'acide sulfurique étendu. La liqueur, débarrassée d'acide sulfurique et de composés benzoïques, fournit, par évaporation, un sirop qu'on n'a pas encore pu faire cristalliser. D'après Fischer, ce sirop est optiquement inactif, même après addition de borax; d'après Bertrand, faiblement *dextrogyre*, $[\alpha]_D = + 0^{\circ},83$.

Xylite pentanitrique $C^5H^7(AzO^3)^5$ (984). — Sirop; s'obtient par la *xylite*, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Fait explosion par le choc.

Xylite pentacétique $C^5H^7(C^2H^3O^2)^5$. — Sirop; se produit avec l'anhydride acétique et le chlorure de zinc.

Acétal dibenzylidénique de la xylite $C^5H^8O^5(CH.C^6H^5)^2$. — S'engendre lorsqu'on agite la *xylite* avec parties égales d'acide sulfurique à 50 0/0 et d'aldéhyde benzylique. D'après Bertrand, il est gélatineux ou floconneux; d'après Fischer, il est cristallin; l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu le résout en ses éléments. Peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool méthylique bouillant.

Chauffée avec l'iode et le phosphore, la *xylite* fournit, d'après Bertrand, un *iodure d'amyle* bouillant à 146° , et celui-ci, bouilli avec de l'hydrate plombique, engendre un *méthyl-propylcarbinol* (pentane-2-ol.) $CH^3.CHOH.CH^2.CH^2.CH^3$, bouillant à 119° .

c. — **Adonite** $C^5H^{12}O^5$

Syn. : *Adonidodulcite*, *ribite*.

C'est l'*alcool du ribose*. Retirée par E. Merck de l'*Adonis ver-*

nalis et étudiée par E. Fischer (986). C'est vraisemblablement elle que Podwyssotzky a décrite sous le nom d'*adonidodulcite*.

Elle résulte du *ribose* par l'*amalgame de sodium*. On part de la lactone ribonique, et l'on réduit celle-ci en solution d'abord acide, puis alcaline. On isole l'*adonite* sous forme d'*acétal dibenzylidénique*. Elle cristallise dans l'eau en gros prismes, dans l'alcool en aiguilles; fond à 102°. *Parfaitement inactive*, même en présence de borax.

Avec l'*hypobromite de sodium* (1 partie d'*adonite*, 2,5 parties de carbonate de sodium, 6 parties d'eau, 1 partie de brome), elle fournit un sucre réducteur, qui donne, avec la *phénylhydrazine* une *osazone* fusible à 167°; Fischer (987) regarde celle-ci comme l'*i-arabinosazone*. Chauffée avec parties égales d'*aldéhyde méthylrique* à 40 0/0 et d'*acide chlorhydrique* concentré, l'*adonite* fournit, d'après M. Schulz et Tollens (988), l'

Acétal diméthylénique de l'adonite $C^5H^8O^5(CH^2)^2$. — Aiguilles fusibles à 143°, aisément sublimables, assez solubles dans l'eau chaude, peu dans l'alcool, presque pas dans l'éther. Optiquement inactif. Fournit, avec le *chlorure de benzoyle* et la *soude*, un

Acétal benzoylique diméthylénique de l'adonite :



Cristaux fusibles à 104°. Insoluble ou à peu près insoluble dans l'eau.

Acétal dibenzylidénique de l'adonite $C^5H^8O^5(C^7H^6)^2$. — Se produit, suivant Fischer (986), lorsqu'on agite ensemble 1 partie d'*adonite*, 3 parties d'*acide sulfurique* presque concentré, et 2 parties d'*aldéhyde benzylique*. Fines aiguilles, fusibles à 164-165°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Se dédouble par ébullition avec de l'*acide sulfurique* à 5 0/0.

APPENDICE AUX PENTITES

Alcool pentatomique à 3 atomes d'oxygène et 6 atomes de carbone.



C'est l'alcool pentatomique du *rhamnose*. Elle s'engendre lorsqu'on traite le *rhamnose* par l'*amalgame de sodium*, d'après

Fischer, Tafel (989) et Piloty (990). Cristaux prismatiques, mesurés par Haushofer (990), fusibles à 121°; distillables partiellement sans décomposition. Très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans le chloroforme et l'acétone, presque insolubles dans l'éther. Dextrogyre, $[\alpha]_D = +10^{\circ},7$.

La *rhamnite* ne réduit pas la *liqueur de Fehling*.

Avec l'*acide azotique*, elle fournit des produits réducteurs.

L'*acide iodhydrique* la réduit.

II. — Hexites ou mannites proprement dites C⁶H¹⁴O⁶

Alcools hexatomiques à 6 atomes d'oxygène et 6 atomes de carbone
(V. leur configuration, p. 341.)

α. — Mannite C⁶H¹⁴O⁶

Syn. : *Mannitol*.

α. — *d*-Mannite C⁶H¹⁴O⁶

V. première partie, p. 265; pour sa configuration, p. 342.

La *d-mannite* est l'alcool du *d-mannose*.

La mannite a été extraite de divers champignons par Bourquelot (991) et par Ferry (992). (D'après Bourquelot, les jeunes champignons renferment du *tréhalose* et de la *mannite*, tandis que les vieux contiennent de la mannite d'une façon prépondérante, ou même exclusive.) Meunier (993) l'a tirée des baies de l'*Ephedra distachya*; Vincent et Delachanal (994), des fruits du laurier-cerise; d'après beaucoup de chimistes, entre autres, Roos (995), elle se rencontre dans beaucoup de vins et paraît provenir de l'action de certains ferments ou de fermentations défectueuses (même sans qu'il y ait eu addition de jus de figues [996].) Kwasnik (997) l'a obtenue des feuilles du *Genipa brasiliensis*; Kachler (998) de la sève cambiale du pin; Flückiger (999), de la manne d'Australie du *Myoporum platycarpum*; Grützner et Pecholt (999, a), du *Basanacantha spinosa* var. *ferox* (V. aussi Monteverde [999, b] sur la présence de la *mannite* dans les scrofulariées, etc.; V. aussi *Dulcité*).

La *mannite* résulte très aisément, d'après Fischer et Hirschberger (1000), du *mannose* par l'amalgame de sodium; mais elle ne se produit que difficilement et en petite quantité, si l'on part du *dextrose*; si l'on part du *lévulose* (*d*-fructose), elle s'engendre, d'après Fischer (1001); assez facilement (30-40 0/0 du *lévulose*) *en même temps que de la sorbite*.

La *mannite* résulte encore des *acides gluconique* (von Wachtel [1002], V. aussi Fischer [1003]) et *métasaccharique* (Kiliani [1004]), par réduction avec l'amalgame de sodium. Sur la forme cristalline, V. von Zepharowich (1005).

Par le *borax*, les solutions de mannite deviennent, comme on sait, dextrogyres; 0,15 de *mannite* et 0,37 de *borax*, dissous dans 5 centimètres cubes d'eau, font tourner à droite de 0°,85 dans le tube de 1 décimètre (1006).

Müller (1007) a trouvé : + 0°,3-5°,43, pour les rotations offertes par 0^{gr},1 à 3 grammes de *mannite*, et 1^{gr},4 de borax desséché dans 50 centimètres cubes. La rotation croît avec la température. (V. aussi, p. 595, *Molybdate acide de sodium*.)

Par *oxydation*, la *mannite* se transforme d'abord en *lévulose* et en *mannose*.

Le *lévulose* avait été obtenu par Dafert (1008) avec la *mousse de platine*. Antérieurement, ce mélange avait été décrit comme « *mannitose* », et dans cette oxydation Iwig et Hecht (1009) obtinrent de l'*acide érythritique*, ou *trioxybutyrique*.

Brown (1010) a obtenu du *lévulose* par l'action oxydante des *Bacterium aceti* et *Bacterium xylinum*.

E. Fischer (1011) a oxydé la *mannite* par l'*acide azotique* et a isolé sous forme de *mannose-hydrazone*, le *d*-mannose qui prend naissance en même temps que du *lévulose*.

Le *peroxyde de plomb* agit aussi comme oxydant (Gläser et Morawski [1012]).

Par une plus forte oxydation à l'aide de l'*acide azotique*, il se fait, d'après Easterfield (1013), de l'*acide d*-mannosaccharique, en même temps que de l'*acide oxalique*, etc.

D'après Frankland et Frew (1014), la *mannite* est dédoublée par le *Bacillus æthacetosuccinicus*, en alcool, *acide acétique*, *succinique*, *formique*, *hydrogène* et *acide carbonique*.

COMBINAISONS DE LA MANNITE

D'après Guignet (1015), une solution de *sulfate de cuivre* additionnée d'un excès aussi faible que possible d'*ammoniaque*, précipite peu à peu les solutions de *mannite*. Le précipité est peu ou point soluble dans l'eau, mais soluble dans l'*ammoniaque*. Comme la plupart des principes qui se montrent dans les suc végétaux ne fournissent pas de précipité avec le réactif en question, celui-ci peut servir à la séparation de la *mannite*.

De Forcrand (1016) a obtenu la *mannite sodique* et une combinaison de celle-ci avec l'*alcool* $C^6H^{13}O^6Na + 4C^2H^6O$, par l'ébullition de 1 molécule de *mannite*, 1 atome de sodium et 5-6 molécules d'*alcool absolu*, et a étudié les phénomènes thermiques qui se produisent alors. Si l'on prend 2 atomes de *sodium*, on obtient $C^6H^{13}O^6Na + C^2H^5ONa$; ces substances cristallisent et sont essorées sur des plaques de terre cuite.

Avec le *perchlorure de phosphore*, Mourgues (1017) n'a pas obtenu la *mannitotétrachlorhexine* $C^6H^6Cl^4$, mais bien une

Mannite hexachlorhydrique $C^6H^8Cl^6$. — Cristallisable, fusible à $137^{\circ},5$, distillable dans le vide, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'*alcool*, très soluble dans l'*éther*, le benzène, la ligroïne, le chloroforme, soluble aussi dans l'*acide sulfurique concentré*. *Dextrogyre* : $[\alpha]_D = +18^{\circ},3$.

Suivant Magnanini (1018), des *solutions de mannite* additionnées de *borax* conduisent mieux le *courant galvanique* que des solutions de *borax* ou de *mannite* prises séparément; il en est de même des solutions mixtes de *borax* et de *dulcite*. Magnanini admet une combinaison de 3 molécules d'*acide borique* avec 1 molécule de *mannite*.

De même, d'après Gernez (1019), les *molybdates acides* d'*ammonium* ou de *sodium* influent sur la *rotation* des solutions de *mannite*, et Gernez admet l'existence de combinaisons avec ces sels.

Si l'on chauffe parties égales de *mannite*, d'*aldéhyde méthylique* à 40/0 et d'*acide chlorhydrique concentré*, il s'engendre, suivant M. Schulz et Tollens (988), l'

Acétal triméthylénique de la mannite $C^6H^8O^6(CH^2)^3$. —

Aiguilles, fusibles à 227°, peu solubles dans l'eau, un peu plus solubles dans l'alcool étendu ou dans l'éther, assez solubles dans le chloroforme. Sublimable. *Lévogyre*, $[\alpha]_D = -104^\circ,5$.

D'après Meunier (993), la *mannite* se combine par agitation avec diverses *aldéhydes*, si l'on opère en présence d'*acide chlorhydrique concentré* ou d'*acide sulfurique* « à 50 0/0 » (50 centimètres cubes d'*acide sulfurique concentré* étendu à 100 centimètres cubes). Il y a alors élimination d'eau et formation d'*acétals* (mannitoïdes [1020]), qui sont peu solubles et peuvent servir à isoler la *mannite* des sucs végétaux. L'ébullition avec de l'*acide sulfurique* étendu dédouble les *acétals* en leurs parties constituantes, pourvu qu'un peu de l'*aldéhyde* soit présent.

Acétal triéthylidénique de la mannite $C^6H^8O^6(C^2H^4)^3$. — On dissout la *mannite* dans l'*acide chlorhydrique concentré* ou dans l'*acide sulfurique* dit à 50 0/0 (V. plus haut); puis, on ajoute de l'*aldéhyde* ou de la *paraldéhyde*, ou bien on fait arriver de la vapeur d'*aldéhyde*; bientôt, l'*acétal* se dépose en fines aiguilles. Fond à 174°, se sublime aisément, bout à 283°. Insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, aisément soluble dans l'alcool chaud, le chloroforme, l'éther, le benzène.

Acétal amyliidénique de la mannite. — Se produit par la *mannite*, l'*aldéhyde amylique* et l'*acide chlorhydrique*. Prismes fusibles à 91°.

Acétal tribenzylidénique de la mannite $C^6H^8O^6(C^7H^6)^3$. — On dissout 1 partie de *mannite* dans 2 parties d'*acide chlorhydrique concentré*, ou dans 2 parties du mélange précédemment indiqué d'*acide sulfurique* et d'eau, on ajoute 318 grammes d'*aldéhyde benzylique* pour 182 parties de *mannite*, et l'on agite; bientôt la masse se solidifie. Fines aiguilles microscopiques feutrées, fusibles à 207°. Sur une préparation moins commode à l'aide du chlorure de zinc, etc., V. (1021). Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le benzène chaud, le chloroforme, l'*acide acétique cristallisable* bouillant, et même sans décomposition, dans l'*acide sulfurique concentré*. Les lessives alcalines, le permanganate, le bichromate n'ont que peu d'action.

L'*acétal benzyliidénique* se dédouble en ses parties constituantes lorsqu'on le fait bouillir avec de l'*acide sulfurique* étendu, pourvu que la liqueur renferme déjà un peu d'*aldéhyde benzylique*. (D'après mes observations faites en collaboration avec T.-L. Lyon,

cette décomposition n'a lieu que très lentement, et pour qu'elle soit complète il faut chauffer à 130-140°, avec de l'acide sulfurique à 40/0. Tollens.)

On peut mettre à profit cette propriété de la *mannite* lorsqu'on veut l'isoler des sucres végétaux.

Des *mannites benzoïques* prennent naissance lorsqu'on agite des solutions de *mannite* avec du *chlorure de benzoyle* et de la *potasse* (Skraup [1022]).

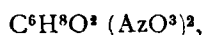
Mannite pentabenzoyrique $C^6H^9O(C^7H^5O^2)^5$. — Il existe deux composés isomères, fusibles respectivement à 70° et 80°.

Mannite hexabenzoyrique $C^6H^8(C^7H^5O^2)^6$. — Fond à 149° (1022 et 1023).

Mannite-triacétone $C^{11}H^{26}O^6$ ou $C^6H^{14}O^6 + 3C^3H^6O - 3H^2O$. — S'engendre, d'après E. Fischer (*D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 1167), lorsqu'on agite ensemble de la *mannite* et de l'*acétone*, renfermant 10/0 d'acide chlorhydrique; on fait digérer avec du carbonate de plomb, et l'on évapore la liqueur filtrée. Prismes fusibles à 68-70°, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, l'éther, etc. Saveur amère. Dextrogyre, $[\alpha]_D = +12^{\circ},5$: Se dédouble en ses constituants lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique à 50/0.

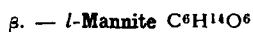
Mannitane $C^6H^{12}O^5$. — V. première partie, p. 273. D'après Negri (1024), les cristaux fondent à 137°. Forme cristalline, V. (1024).

Mannide ou *isomannide* $C^6H^{10}O^4$. — V. première partie, p. 274. Sur les formes cristallines du mannide dinitrique



et de la dichlorhydrine du mannide $C^6H^8O^2Cl^2$, fusible à 64°, V. Negri (1024).

Mannide dibenzoyrique $C^6H^8O^2(C^7H^5O^2)^2$. — Prismes fusibles à 132°, peu solubles dans l'eau (1025).



D'après E. Fischer (1026), se produit lentement par le *l-mannose* et l'*amalgame de sodium*. Fines aiguilles, ressemblant beaucoup

à la *d-mannite*. Fusible à 163-164° ; saveur sucrée. *Lévogyre* en présence de *borax*. (V. *d-mannite*).

La mannite obtenue avec l'*acide métrasaccharique* de Kiliani doit être de la *l-mannite*.

γ. — *i-Mannite* C⁶H¹⁴O⁶

Syn.: *α-acrite*.

Se produit, d'après E. Fischer (1027), lorsqu'on réduit par l'amalgame de sodium le *i-mannose* ou encore le *i-fructose* (*α-acrose*). Masse cristalline dure, recristallisant dans l'eau en beaux petits prismes, peu solubles dans les alcools méthylique ou éthylique. Fond à 168°. *Optiquement inactif*, même en présence de *borax*.

Acétal tribenzylidénique de l'i-mannite C⁶H⁸O⁶(C⁷H⁶)³. — Obtenu par E. Fischer (1028) en partant de l'*i-mannite*, de l'acide chlorhydrique concentré et de l'aldéhyde benzylique. Aiguilles très peu solubles, fusibles à 190-192°. Par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu et un peu d'aldéhyde benzylique et d'alcool, il se dédouble en ses éléments.

b. — *Dulcité* C⁶H¹⁴O⁶

(V. première partie, p. 275.) C'est l'alcool des *d-* et *l-galactoses*.

La *dulcité* possédant une molécule à configuration symétrique (V. p. 342) est *optiquement inactive* et ne peut être rendue active, même par l'addition de borax (E. Fischer [1029], Crossley [1030]). Les *dérivés acétylés* sont également *inactifs*.

V. Monteverde (999, a) sur la présence de la *dulcité* dans diverses plantes, notamment les scrofulariées, les jasminées, etc.

E. Fischer et Hertz (1031) ont obtenu de la *dulcité* par le *l-galactose* et l'amalgame de sodium. Von Lippmann (1032) a retiré de la *dulcité* d'un sucre de canne fermenté provenant des Indes.

La *dulcité* est dédoublée comme la *mannite*, par le *Bacillus ethacetosuccinicus* (1033). La *dulcité* se comporte comme la *mannite*, vis-à-vis des *solutions ammoniacales de cuivre*, des solu-

tion de borax ou d'acide borique, et aussi du courant galvanique (V. p. 594 et 595).

D'après E. Fischer (1034), la *dulcité* s'oxyde par l'*acide chlorhydrique* et le *peroxyde de plomb* en fournissant un sucre réducteur (V. *i-Talite*).

Acétal dibenzylidénique de la dulcité $C^6H^{10}O^6(C^7H^6)^2$. — Se produit, d'après E. Fischer (1034), avec la *dulcité*, l'aldéhyde benzylique, et le gaz acide chlorhydrique, aiguilles fusibles à 215-220°, solubles dans 60-70 parties d'alcool chaud, très peu solubles dans l'eau.

Dulcité diacétique $C^6H^{12}O^4(C^2H^3O^2)^2$. — Préparée de nouveau par Crossley, suivant les indications de Bouchardat, parfaitement inactive optiquement. Fusible à 174°,5. De même pour la *dulcité tétracétique* (1030).

c. — Sorbite $C^6H^{14}O^6$

Alcool hexatomique (hexite). Existe sous forme de *sorbites droite, gauche et inactive*.

α. — *d*-Sorbite $C^6H^{14}O^6$

V. première partie, p. 279.

Hitzemann et Tollens (1035) l'ont obtenue, au lieu de *sorbose*, par cristallisation lente, en partant du jus de baies de sorbiers.

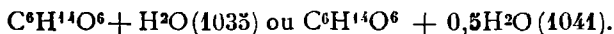
Vincent et Delachanal (1036) ont obtenu la *sorbite* en partant du jus de baies de sorbiers, après élimination de la chaux et ensuite par cristallisation directe; ils l'ont tirée encore des fruits des rosacées, tels que les poires, pommes, nèfles, baies de laurier-cerise, en précipitant par l'*aldéhyde benzylique* et l'*acide sulfurique* les jus purifiés d'abord par la fermentation et le sous-acétate de plomb. Freund (1037) a obtenu parfois, au lieu de *sorbite* des masses amorphes, *gélatineuses*, qui fournissaient des *combinaisons acétiques et benzoïques* et pouvaient être partiellement transformées en sorbite cristallisée.

Von Lippmann (1038) a retiré de la *sorbite* d'un liquide

particulier résultant de l'extraction du sucre des mélasses de betterave : $[\alpha]_D = + 1^{\circ},52$, avec addition de borax.

D'après Meunier (1039), la *sorbite* est le produit principal de l'action de l'amalgame de sodium sur le *dextrose* (on sait qu'il se fait en même temps un peu de *mannite*) ; d'après Vincent et Delachanal (1040), elle résulte du *sorbose* par l'amalgame de sodium ; d'après E. Fischer (1041) elle prend naissance par l'amalgame de sodium dans la réduction du *lévulose* (*d-fructose*), mais il se forme alors en même temps un poids à peu près égal de *d-mannite*.

Sorbite hydratée



D'après Fischer, la *sorbite* est optiquement inactive en solution aqueuse ; suivant Vincent et Delachanal (1036), elle est faiblement lévogyre : $[\alpha]_D = - 1^{\circ},73$. Additionnée de *borax*, elle devient dextrogyre : (1042) $[\alpha]_D = + 1^{\circ},4$.

La *sorbite* est précipitée par le *sulfate de cuivre ammoniacal* (sulfate de cuivre additionné de la plus petite quantité possible d'ammoniaque) (1043 et 1044).

Avec les *molybdates acides de sodium* ou d'ammonium, la *sorbite* fournit, d'après Gernez (1045), des combinaisons ; c'est par leur formation que Gernez explique les phénomènes rotatoires qui se manifestent alors (V. *Mannite*).

Avec l'*acide iodhydrique*, la *sorbite* fournit du β -*iodure d'hexyle* (iodo-2-hexane) bouillant à 167° (1046).

Par l'*eau de brome*, la *sorbite* engendre un *glycose* (1047) dont l'*osazone* fond à 205° .

D'après Meunier (1049), la *sorbite* se comporte vis-à-vis des *aldéhydes*, en présence des *acides* forts, à la façon de la *mannite* et engendre alors des combinaisons de la nature de l'acétal.

Chauffée avec parties égales d'*aldéhyde méthylique* à 40 0/0 et d'*acide chlorhydrique*, la *sorbite*, d'après M. Schulz et Tollens (1048), engendre l'

Acétal triméthylénique de la sorbite $C^6H^8O^6 (CH^2)^3$. — Aiguilles fusibles à 206° , peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, plus solubles dans le chloroforme. Lévogyre : $[\alpha]_D = - 30^{\circ}$.

Acétal diamylidénique de la sorbite $C^6H^{10}O^6 (C^5H^{10})^2$. — S'ob-

tient d'un mélange de sorbite, d'aldéhyde amylique et d'acide chlorhydrique concentré; on ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique. Au bout de quelques jours, il se forme des cristaux fusibles vers 70°; solubles dans l'alcool, l'éther, etc.

Acétal benzylidénique de la sorbite $C^6H^{12}O^6.C^7H^6$. — La sorbite en solution dans son poids d'eau, l'aldéhyde benzylrique et l'acide chlorhydrique concentré fournissent des prismes de l'acétal monobenzylidénique, fusibles à 163-172°.

Par l'emploi d'acide chlorhydrique concentré, ou d'acide sulfurique dit à 50 0/0 (V. p. 596), on obtient, sous forme de dépôt amorphe, l'

Acétal dibenzylidénique de la sorbite $C^6H^{10}O^6(C^7H^6)_2$. — Paraît exister sous diverses modifications. L'une d'elles cristallise, et fond à 162°; les autres sont amorphes.

Les acétals benzylidéniques servent à isoler la sorbite des suc végétaux.

Sorbite hexacétique $C^6H^8(C^6H^3O^2)^6$. — Se produit, d'après Vincent et Delachanal (1050), avec l'anhydride acétique et le chlorure de zinc. Sirop soluble dans l'éther.

β. — l-Sorbite $C^6H^{14}O^6$

Obtenue par E. Fischer et Stahel (1051) en traitant le *l-gulose* par l'amalgame de sodium. On partait de la lactone *l-gulonique* qu'on réduisait d'abord en liqueur acide, puis en liqueur alcaline. La *l-sorbite* s'isole sous forme de combinaison benzylidénique (V. Acétal benzylidénique).

l-Sorbite hydratée $C^6H^{14}O^6 + 0,5H_2O$. — Cristallise lentement en petites aiguilles, fusibles vers 77°. Faiblement lévogyre en solution additionnée de borax.

d. — Talite $C^6H^{14}O^6$

α. — d-Talite $C^6H^{14}O^6$

Se produit, d'après E. Fischer (1034), lorsqu'on traite la lactone *d-talonique* par l'amalgame de sodium, en solution d'abord acide,

puis alcaline. Sirop faiblement dextrogyre, devenant faiblement lévogyre par addition de borax.

Acétal tribenzylidénique de la talite $C^6H^8O^6 (C^7H^6)^3$. — Se produit par agitation de la talite avec de l'acide sulfurique et de l'aldéhyde benzylique. Fines aiguilles, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool. Fusible à 200-206°. Se dédouble en ses parties constituantes par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu et un peu d'alcool.

β — *i-Talite* $C^6H^{14}O^6$

Obtenue par E. Fischer (1034), en oxydant la *dulcite* à l'aide de peroxyde de plomb et de l'acide chlorhydrique, puis réduisant par l'amalgame de sodium un des glycoses ainsi engendrés (*i-talose*), et isolée sous forme de *combinaison avec l'aldéhyde benzylique*. Fines aiguilles fusibles à 67°; peuvent s'obtenir cristallisées par refroidissement, au sein de l'éther acétique.

Acétal tribenzylidénique de l'i-talite $C^6H^8O^6 (C^7H^6)^3$. — Aiguilles très peu solubles. Se dédouble en ses éléments par ébullition avec l'acide sulfurique étendu et un peu d'alcool.

APPENDICE AUX HEXITES

Alcool hexatomique à 7 atomes de carbone

Rhamnohexite $C^7H^{16}O^6$

C'est l'alcool hexatomique du *rhamnohexose*.

S'engendre, suivant E. Fischer et Piloty (1052), par le *rhamnohexose* et l'*amalgame de sodium* en solution maintenue d'abord acidulée, puis alcaline (V. *Rhamnite*).

Petits prismes incolores, fusibles à 173°. Très solubles dans l'eau, assez solubles dans les alcools méthylique ou éthylique chauds. Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 14^\circ$; ne réduit pas la liqueur de Fehling.

III. — Heptites $C^7H^{16}O^7$

Alcools heptatomiques.

a. — α -Glucoheptite $C^7H^{16}O^7$

C'est l'alcool du glucoheptose.

Résulte, d'après E. Fischer (1033), de l' α -glucoheptose par l'amalgame de sodium. Fins prismes très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; fond à 127-128°. Optiquement *inactif* même en présence du borax.

α -Glucoheptite heptacétique $C^7H^9(C^2H^3O^2)^7$. — Se produit avec l'anhydride acétique et le chlorure de zinc. Lamelles rhomboïdales, fusibles à 113-115°.

Acétal benzylidénique de la α -glucoheptite $C^7H^{14}O^7.C^7H^6$. — Se sépare par agitation d'un mélange de 1 gramme de glucoheptite, 2 grammes d'aldéhyde benzylque et 1^{er},5 d'acide sulfurique dit à 50 0/0; on lave à l'eau et à l'éther. Fines aiguilles peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 4 parties d'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool; fusibles à 214°.

D'après les mêmes auteurs (1034), un benzacétal plus fusible et un peu plus soluble prend naissance lorsque la préparation se fait dans l'obscurité et à basse température. Mais cette variété est peu stable et se transforme en la variété la moins fusible lorsqu'on la chauffe avec de l'alcool; cependant la transformation n'a pas lieu lorsqu'on le fait cristalliser dans l'eau à 50°. Point de fusion, 153-154°; solubles dans 4 parties d'eau bouillante.

b. — Mannoheptite $C^7H^{16}O^7$

Existe sous forme de mannoheptites droite, gauche et inactive.

 α . — d-Mannoheptite ou perséite $C^7H^{16}O^7$

La d-mannoheptite se produit synthétiquement, d'après E. Fischer, en partant du d-mannoheptose et est identique avec la per-

séite qu'on regardait antérieurement comme étant $C^6H^{14}O^6$, mais qui, d'après Maquenne (1054), est $C^7H^{16}O^7$ (V., première partie, p. 279).

D'après Fischer et Passmore (1055), on réduit lentement le *d-mannoheptose* par l'*amalgame de sodium*; après purification, le sirop cristallise bientôt. Maquenne a tiré 1,5 0/0 de *perséite* des baies de *Laurus persea*. Point de fusion, 188°. Cent parties de solution aqueuse saturée de *perséite* à 14° renferment 5,3 parties de celle-ci. D'après Gernez (1056), la *perséite* est faiblement lévogyre. En tube de 1 décimètre de long, 0^{gr},4 de *perséite*, dissous dans 5 centimètres cubes de *solution de borax*, font tourner à droite de 0°,38 (1055); additionnée de *molybdates de sodium* ou d'*ammonium*, la *perséite* se montre aussi *dextrogyre* (1056).

Par ébullition avec de l'*acide iodhydrique*, Maquenne a obtenu, en outre de matières résineuses, une *heptine* C^7H^{12} , appartenant aux homologues inférieurs du menthène $C^{10}H^{18}$, et aussi un iodure d'heptyle $C^7H^{15}I$.

Avec l'*acide azotique* de densité 1,14, la *perséite* engendre du *d-mannoheptose* (1056).

Perséite heptacétique $C^7H^9 (C^2H^3O^2)^7$. — Fond à 119° (1057, 1055).

Perséite heptabutyrique (1057). — Liqueur visqueuse obtenue par la *perséite*, le *chlorure de butyryle* et le *chlorure de zinc*.

Perséite heptanitrique $C^7H^9 (AzO^3)^7$. — S'obtient (1057) par la *perséite*, et les acides azotique et sulfurique. Aiguilles fusibles à 138°, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool. Détone par le choc.

Acétal dibenzylidénique de la perséite $C^7H^{12}O^7 (C^7H^6)^2$. — S'engendre avec la *perséite*, l'*aldéhyde benzylrique* et l'alcool saturé d'*acide chlorhydrique*. Très fines aiguilles se ramollissant à 255°, à peine solubles dans l'eau (1058).

β. — *l-Mannoheptite* $C^7H^{16}O^7$

Résulte du *l-mannoheptose* par l'*amalgame de sodium* (1059). Cristallise, ressemble à la *d-mannoheptite* (*perséite*). Fond à 187°.

γ . — *i*-Mannoheptite $C^7H^{16}O^7$

C'est probablement la *mannoheptite racémique*.

Cristallise d'une solution mixte des *mannoheptites droite et gauche* et résulte aussi de la réduction de l'*i-mannoheptose*, par l'amalgame de sodium (Fischer et Smith [1059]). Fins cristaux tabulaires, fusibles à 203°.

IV. — Octites $C^8H^{18}O^8$ *a.* — α -Gluco-octite $C^8H^{18}O^8$

Résulte, d'après E. Fischer (1060), de l' α -gluco-octose par l'*amalgame de sodium*. Cristallise dans l'alcool méthylique en fines aiguilles blanches, difficilement dans l'eau. Très peu soluble dans l'alcool absolu. *Dextrogyre*, $[\alpha]_D = + 2^\circ$; la rotation augmente par addition de borax.

Il se forme lentement un *acétal benzylidénique de la gluco-octite*, lorsqu'on agite la *gluco-octite* avec 1 partie d'aldéhyde benzylque et 2 parties d'acide sulfurique dit à 50 0/0. Fines aiguilles blanches fondant à 185-187°.

b. — *d*-Manno-octite $C^8H^{18}O^8$

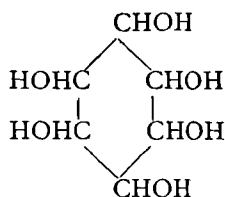
Résulte du *d-manno-octose* par l'amalgame de sodium. Petites tables quadrangulaires pas très facilement solubles dans l'eau, même à chaud, fusibles à 250-258°.

V. — Nonite $C^9H^{20}O^9$ Glucononite $C^9H^{20}O^9$

Résulte, d'après E. Fischer (1061), du *glucononose*, par l'*amalgame de sodium*. Tables ou prismes allongés, très solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool absolu, fusibles à 194°. Ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Dérivés de l'hydrocarbure cyclique, hexaméthylène C^6H^{12}

HEXAOXY-HEXAMÉTHYLÈNES

I. — Inosites $C^6H^{12}O^6$

On connaît l'*inosite* (comme l'acide tartrique), sous quatre modifications :

a. — *Inosite optiquement inactive non dédoublable*, analogue à l'acide tartrique inactif; c'est l'*inosite ordinaire* des haricots ou de la viande, connue depuis longtemps.

β. — *Inosite dextrogyre*.

γ. — *Inosite lévogyre*.

δ. — *Inosite inactive*, obtenue en faisant cristalliser ensemble les variétés *β* et *γ*, *dédoublable* en ses deux composants, correspondant à l'acide racémique, et appelée en conséquence *inosite racémique*.

a. — **Inosite inactive** (par nature) $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *Inosite ordinaire* (V. première partie, p. 253).

Le *dambose* du caoutchouc (première partie, p. 256) est, d'après Maquenne (1062), parfaitement *identique* avec l'*inosite* ordinaire des haricots, des feuilles de noyer, des muscles.

En solution avec le borax, l'*inosite* n'offre pas de réaction acide (1063) (? Tollens).

DÉRIVÉS DE L'INOSITE INACTIVE

Méthyl-*i*-inosite ou bornésite $C^6H^{11}O^6.CH^3$

La *bornésite* du caoutchouc, considérée antérieurement comme un *méthyl-dambose*, a été reconnue pour être une méthylinosite (1064), isomère avec la *pinite* (première partie, p. 263). Prismes rhombiques, fusibles à 199-203°. Sublimable, *dextrogyre*,

$$[\alpha]_D = + 31-32^\circ.$$

Très soluble dans l'eau. Ne fermente pas, ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après avoir été chauffée avec de l'acide chlorhydrique (1065).

Distillée avec l'*acide iodhydrique*, elle fournit la quantité théorique d'*iodure de méthyle* (Flint et Tollens [1066]).

Diméthyl-*i*-inosite ou dambonite $C^6H^{10}O^6(CH^3)_2$

La *dambonite* (V., première partie, p. 256) a été reconnue pour une *diméthyl-inosite*.

Tirée du *caoutchouc* du Gabon (Girard), elle cristallise en prismes de formule $C^6H^{10}O^6 + 3H^2O$, fusibles à 295°; sublimable, optiquement inactive, non fermentescible, non réductrice. Traitée par l'*acide iodhydrique*, elle fournit de l'*inosite* inactive (Maquenne [1062]).

b. — Inosite dextrogyre $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *d-inosite*, β -*inosite*.

Résulte, d'après Maquenne (1067), de la *pinite* (méthyl-*d*-inosite) par l'*acide iodhydrique*. Cristaux qui peuvent être soit des tétraèdres anhydres, soit, lorsqu'on a amorcé avec des cristaux hydratés, l'*hydrate* $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$. Cet *hydrate* est très efflorescent. *Dextrogyre*, $[\alpha]_D = + 65^\circ$; pas de multirotation. Point de fusion, 247°.

La β -*inosite anhydre* se dissout à 41°, dans 1,5 partie d'eau.

L'hydrate est moins soluble. L'alcool en dissout peu, l'éther pas du tout.

L'acide azotique fournit la réaction de Scheerer (première partie, p. 255), et le résidu fournit, avec une solution alcaline de carbonate de sodium, des cristaux rouges.

L'acide iodhydrique et le phosphore rouge donnent du tri-iodo-phénol.

On ne réussit pas à transformer en d'autres modifications en chauffant avec de l'eau ou des acides.

d-Inosite hexacétique $C^6H^6 (C^2H^3O^2)^6$. -- Se produit avec l'anhydride acétique et le chlorure de zinc. Masses amorphes dures, aisément fusibles, un peu volatiles. *Dextrogyre*, $[\alpha]_D = + 9^{\circ},75$.

d-Inosite hexabenzoylique $C^6H^6 (C^7H^5O^2)^6$. — Par l'inosite, le chlorure de benzoyle et le chlorure de zinc; on fait recristalliser dans l'alcool amylique bouillant. Aiguilles prismatiques, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool chaud.

DÉRIVÉS DE LA *d*-INOSITE

Méthyl-*d*-inosite (pinite, sennite ou matézite) $C^6H^{11}O^6.CH^3$

Les trois substances indiquées sont, d'après Maquenne (1067), identiques: ce sont des dérivés de la *d*-inosite *dextrogyre*, renfermant du méthyle à l'état de méthoxyle, et cédant avec l'acide iodhydrique de l'iodure de méthyle, comme cela était connu pour la matézite.

Pinite $C^6H^{11}O^6.CH^3$. — V. première partie, p. 263. La *pinite* (appelée antérieurement par Maquenne β -*pinite*), tirée de la résine de *Pinus lambertiana*, forme des mamelons cristallins durs. 186°, *dextrogyre*, $[\alpha]_D = + 65^{\circ},5$ (1067, 1068).

L'acide iodhydrique à 100° fournit presque la quantité théorique d'iodure de méthyle, et du résidu se retire la *d*-inosite.

L'acide azotique oxyde la *pinite*, et le résidu fournit les réactions de l'inosite oxydée.

Matézite (anciennement formulée $C^{10}H^{20}O^9$). — V. première partie, p. 257. Ce principe, tiré du caoutchouc, est identique avec la *pinite*. $[\alpha]_D = + 66^{\circ}$ (Combes [1068]), 65° (Girard [1069]).

Sennite (anciennement écrite $C^6H^{10}O^5$). — V. première partie, p. 263. Possède la même *rotation* et les mêmes propriétés que la *pinite* et est, de l'avis de Maquenne (1070), identique avec la *pinite*.

c. — **Inosite lévogyre** $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *l-inosite*.

Se produit, d'après Tanret (1071), accompagnée d'iodure de méthyle, lorsqu'on traite la *québrachite* (V. plus bas) par l'*acide iodhydrique*. Forme soit des cristaux *anhydres*, soit un *hydrate* $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$; fines aiguilles brillantes, efflorescentes à l'air. Fond à 238°, distille dans le vide à 250°. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -65^\circ$ (rapporté à la substance anhydre). Soluble dans 2,3 parties d'eau à 12°, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

l-Inosite hexacétique $C^6H^6(C^2H^3O^3)^6$. — Analogue au *d-hexacétate*. Fond à 247°. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -10^\circ$.

l-Inosite hexabenzoyrique $C^6H^6(C^7H^5O^2)^6$. — Analogue au *d-hexabenzoylate*; fond à 252°.

DÉRIVÉS DE LA *l*-INOSITE

Méthyl-*l*-inosite ou **québrachite** $C^6H^{11}O^6.CH^3$

Isomère avec la *pinite* et la *bornésite*.

En épuisant par l'alcool en présence de chaux l'*écorce de québracho* (*Aspidospermum quebracho*), distillant l'alcool, neutralisant l'extrait par l'acide acétique, précipitant par le sous-acétate de plomb, puis par le sous-acétate de plomb ammoniacal et, enfin, décomposant ce dernier précipité par l'acide sulfurique, Tanret (1071) a obtenu une liqueur, qui, précipitée par l'alcool et l'éther, a laissé déposer une masse, et cette dernière, après redissolution, fournit peu à peu de fins cristaux de *québrachite* (environ 1 gramme pour 1 kilogramme d'écorce).

La *québrachite* est très soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, offre la densité 1,54 à 0°, et fond à 186-187°. Distille dans le vide vers 210°. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -80^\circ$. Les alcalis ou acides étendus n'ont *pas d'action*, non plus que la *liqueur de Fehling*, mais les solutions ammoniacales de sels

d'argent sont réduites à chaud. Elle est infermentescible. (On lit dans le mémoire original : « *ne fermente que sous l'influence de la levure de bière* » [sic] ; il y a manifestement une faute d'impression [Tollens]).

Elle est précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal. L'acide sulfurique concentré engendre un acide québrachite-sulfurique lévogyre, donnant des sels amorphes.

Avec l'acide iodhydrique, la québrachite fournit de l'iodure de méthyle et de l'inosite gauche ; avec beaucoup d'acide iodhydrique, il y a production d'une odeur de benzène.

Par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc, il se fait un acétate fusible à 80°.

Avec les acides azotique et sulfurique, on obtient un azotate instable.

Avec l'acide azotique étendu, la québrachite fournit la réaction rouge de l'inosite.

d. — Racémo-inosite $d\text{-C}_6\text{H}^{12}\text{O}_6 + l\text{-C}_6\text{H}^{12}\text{O}_6$

Cette combinaison optiquement inactive des *inosites droite et gauche*, comparable à l'acide racémique, cristallise, d'après Maquenne et Tanret [1072]), lorsqu'on mélange des solutions des deux *inosites* dans 4 parties d'eau chacune. Cristaux anhydres fusibles à 253°, solubles dans 22 parties d'eau à 15° et dans 26 parties à 11°, et par conséquent beaucoup moins solubles que les *inosites droite et gauche*.

L'anhydride acétique fournit un acétate cristallisé fusible à 111°.

Le chlorure de benzoyle donne un benzoate microcristallin, fusible à 217°.

La racémo-inosite ou *inosite inactive* par compensation est différente de l'inosite ordinaire. Elle paraît, dans sa solution, se résoudre en ses deux parties constituantes, car, d'après Berthelot (1073), la dissolution dans l'eau de la racémo-inosite absorbe plus de chaleur (3,87 calories pour $\text{C}_6\text{H}^{12}\text{O}_6$) que celle du même poids de *d-* ou *l-inosite* (2,04 calories). Cette différence est, d'après Berthelot, la chaleur dégagée par l'union des *d-* et *l-inosites*. Du reste, suivant Berthelot, la dissolution de l'inosite inactive par nature absorbe presque la même quantité de chaleur (3,38 calories) que celle de la racémo-inosite.

II. — Quercite $C^6H^{12}O^3$

Syn. : *Sucre de glands, pentoxyhexaméthylène* (?).

V. première partie, p. 260.

Comme la *quercite* donne avec l'*acide iodhydrique* des produits du groupe aromatique, plusieurs auteurs, entre autres, Kanonnikoff (1074), ont admis qu'elle est voisine de l'*inosite* et serait un *pentoxyhexahydrobenzène* cyclique $C^6H^7(OH)^3$. Cependant ceci ne peut être affirmé avec certitude (Kiliani et Scheibler [1075]) ; la *quercite* pourrait encore être un *anhydride de mannite*.

D'après Kiliani et Scheibler, la *quercite* traitée par l'*acide azotique* de densité 1,39 à basse température engendre un peu d'*acides mucique* et *trioxyglutarique*, ce dernier étant le même que dans le traitement de l'*arabinose* par l'*acide azotique*. Desaignes (1076) n'avait pas obtenu d'*acide mucique*. Il se fait, en outre, beaucoup de produits non déterminés.

Avec l'*iode* et la *potasse*, la *quercite* engendre beaucoup d'*iodoforme* (1075). Avec la *potasse*, et avec l'*oxyde d'argent*, on n'a pu obtenir de produits définis.

III. — Phloroglucite $C^6H^{12}O^3$

Syn. : *Trioxyhexaméthylène, cyclohexane-triol*.

S'engendre, d'après W. Wislicenus (1077), lorsqu'on traite la *phloroglucine* par l'*amalgame de sodium* et l'eau (V. aussi von Baeyer [1078]). L'*hydrate* $C^6H^{12}O^3 + H^2O$ forme des rhomboèdres voisins du cube, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther acétique, insolubles dans le benzène et dans l'éther. Cet *hydrate* perd aisément son eau ; il fond avec bouillonnement à 115°.

La *phloroglucite anhydre* fond à 184° et distille à haute température sans se décomposer beaucoup. Saveur faiblement sucrée.

Il existe des *éthers benzoïque* et *acétique*.

IV. — Quinite $C^6H^{12}O^2$

Syn. : *Dioxyhexaméthylène*.

C'est un dérivé dihydroxylé de l'*hexaméthylène cyclique* C^6H^{12} , préparé par von Baeyer (1078) en partant du *dicétohexaméthylène* $C^6H^8O^2$, et, par conséquent, un alcool diatomique cyclique, voisin de l'*inosile*.

En saponifiant par l'acide sulfurique étendu l'*éther succinylsuccinique*, on obtient le *dicétohexaméthylène* $C^6H^8O^2$: puis, on traite celui-ci par l'*amalgame de sodium* en insufflant de l'*anhydride carbonique*.

Parmi les deux modifications qui paraissent s'engendrer simultanément, on isole la moins soluble en la faisant passer à l'état d'*éther diacétique*, séparant celui-ci, puis décomposant par la baryte.

Quinite $C^6H^{10}(OH)^2$. — Croûtes cristallines, fusibles à 143-145°. Peut être sublimé et distillé. Saveur d'abord douce, puis amère. Sans action sur la *liqueur de Fehling*, ni sur les solutions froides de *permanganate de potassium*.

Avec le *chromate de potassium* et l'acide sulfurique, elle engendre de la *quinone*. L'ébullition avec l'*acide sulfurique* étendu donne naissance à un produit ayant l'odeur de *térébenthène*.

Quinite diacétique $C^6H^{10}(C^2H^3O^2)^2$. — Bien cristallisé, fond à 105-106°.

APPENDICE AUX COMBINAISONS CYCLIQUES

Glycol tétrahydronaphtylénique $C^{10}H^{12}O^2$

Cet alcool diatomique, dérivé d'un hydrure de naphthalène, et qui doit être analogue à la *quinite* (ne renfermant qu'un seul anneau), se produit, d'après Bamberger et Lodter (1079), en partant de la *chlorhydrine tétrahydronaphtylénique*.

TROISIÈME SECTION

ACIDES DE DIVERSES NATURES DÉRIVÉS DES HYDRATES DE CARBONE

A. — Acides sacchariniques $C^6H^{12}O^6$

*Acides pentatomiques et monobasiques à six atomes de carbone
et leurs lactones ou saccharines $C^6H^{10}O^5$*

I. — Saccharine $C^6H^{10}O^5$ et acide saccharinique $C^6H^{12}O^6$

V., première partie, p. 283.

La *saccharine* se tire du *dextrose*, et, paraît-il, encore plus facilement, du *lévulose* (1080).

Pour préparer la *saccharine*, Peligot (1081) donne la recette suivante :

On intervertit 2 kilogrammes de *saccharose* en le faisant bouillir un quart d'heure avec 4 litres d'eau et 50 grammes d'acide oxalique, puis on étend à 9 litres, et l'on ajoute 1 kilogramme de *chaux* éteinte en remuant fréquemment. Au bout de quatre jours, on décante la liqueur devenue brune, pour la séparer du dépôt, on étend de son volume d'eau, on ajoute de l'acide oxalique jusqu'à ce que le papier de Congo accuse une réaction acide, on évapore dans le vide jusqu'à sirop et on laisse cristalliser. On retire 125 grammes de *saccharine* purifiée par recristallisation, de 4 kilogrammes de *sucre*.

D'après Schnelle et Tollens (1083), la *rotation spécifique* de la

saccharine est, au début, $[\alpha]_D = + 94^{\circ},2$; au bout de onze jours, $+ 88^{\circ},7$: elle diminue lorsque la température s'élève.

Walden (1084) a étudié la conductibilité électrique de la *saccharine*.

D'après Scheibler (1085), la *saccharine* traitée par l'amalgame de sodium absorbe l'*hydrogène* et, suivant E. Fischer (1086), elle donne avec l'amalgame de sodium un *sucré réducteur*.

Phénylhydrazide saccharinique $C^6H^{11}O^5.Az^2H^2.C^6H^5$. — S'obtient, d'après E. Fischer et Passmore (1087), en chauffant, pendant une heure, de la *saccharine*, de la *phénylhydrazine*, de l'acide acétique et de l'eau; elle se dépose lentement en aiguilles fusibles à $164-165^{\circ}$, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sur les *substances sucrées* du *groupe aromatique* appelées aussi *saccharine*, V. p. 283 et aussi à la fin du livre.

II. — Isosaccharine $C^6H^{10}O^5$ et acide isosaccharinique $C^6H^{12}O^6$

V., première partie, p. 288.

Cette *saccharine*, résultant du *sucré de lait*, ne se forme qu'à l'état de traces en partant du dextrose; du moins, on ne réussit pas à obtenir d'*isosaccharinate de calcium* avec le glucose, de la chaux et de l'eau (1081).

D'après Schnelle et Tollens (1083), on a, pour l'*isosaccharine*, $[\alpha]_D = + 63^{\circ}$, sans birotation; pour la conductibilité électrique, V. (1084).

Anilide isosaccharinique $C^6H^{11}O^5.AzHC^6H^5$. — Se produit, d'après Sorokine (1088), lorsqu'on chauffe l'*isosaccharine* avec de l'*aniline*, et se précipite par l'éther. Aiguilles fusibles à 165° , très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Dédoublée par l'eau de chaux en *aniline* et *acide isosaccharinique*.

III. — Métasaccharine $C^6H^{10}O^5$

V., première partie, p. 289. En procédant suivant les indications de Kiliani, Schnelle et Tollens (1083) l'ont obtenue en partant du *sucré de lait*. Rotation spécifique: $[\alpha]_D = - 46^{\circ},8$, sans multirotation.

D'après Kiliani et Sanda (1089), elle se produit plus aisément et plus sûrement par l'action de la *chaux* sur le *galactose* que sur le *lactose* (V. *Parasaccharine*).

Métasaccharinate de baryum $(C^6H^{11}O^6)^2 Ba + 4H^2O$. — Prismes et fines aiguilles, fusibles à 85°, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Phénylhydrazide $C^6H^{11}O^3.Az^2H^2.C^6H^5 + H^2O$. — Se produit lorsqu'on évapore ensemble ses éléments constituants et qu'on traite le résidu par l'alcool absolu. Mincés lamelles fusibles à 100-105°.

IV. — Parasaccharine $C^6H^{10}O^5$ et acide parasaccharinique $C^6H^{12}O^6$

D'après Kiliani et Sanda (1089), cette quatrième *saccharine* s'engendre par la *chaux* aux dépens du *galactose*, et est alors accompagnée de *métasaccharine* dont il est difficile de la séparer.

On fait digérer, pendant quatre semaines, 1 partie de *galactose* avec 10 parties d'eau et 1/2 partie de *chaux*; il y a d'abord formation d'une gelée, puis liquéfaction de la masse et coloration brune. On filtre, on fait bouillir trois heures la solution, afin d'écartier autant que possible des sels calciques bruns; on filtre encore et l'on obtient après évaporation du *métasaccharinate de calcium*. Des eaux-mères on retire, après séparation de la *chaux*, de l'*acide lactique* et, après saturation partielle par la baryte, un *sel de baryum* renfermant des *acides métasaccharinique* et aussi *parasaccharinique*. Après séparation de la baryte, évaporation et cristallisation de la *métasaccharine*, on obtient un sirop qui renferme la *parasaccharine* et d'où l'on peut tirer le *parasaccharinate de baryum*. On n'a jamais obtenu d'*isosaccharine*.

La *parasaccharine* $C^6H^{10}O^5$ est un sirop presque aussi *lévogyre* que la *métasaccharine*.

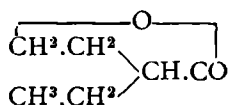
Parasaccharinate de baryum $(C^6H^{11}O^6)^2 Ba + 4H^2O$. — Prismes et fines aiguilles, fusibles à 87°, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Sel de calcium. — Amorphe.

Phénylhydrazide. — Très soluble, recristallisable.

Chauffée avec 10 parties d'*acide iodhydrique* fumant et

1/2 partie de *phosphore rouge*, la *parasaccharine* engendre la lactone de l'*acide éthyl-oxybutyrique* :



Chauffée avec l'*oxyde d'argent*, la *parasaccharine* ne fournit pas d'*acide acétique*.

B. — Acides glyconiques

Acides monobasiques dérivant des glycoses par oxydation ménagée

Acides pentoniques

Acides monobasiques et pentatomiques à cinq atomes de carbone



V. leur configuration, p. 343.

I. — Acide arabonique $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^6$

C'est l'*acide glyconique* tiré de l'*arabinose* (V. première partie, p. 299).

D'après Kiliani (1090), l'*acide arabonique* se prépare plus aisément par l'*acide azotique* que par le brome. On chauffe à 35°, pendant six heures, 1 partie d'*arabinose* et 2 parties d'*acide azotique* de densité 1,2; puis, on fait bouillir avec du carbonate de calcium, etc. L'*acide arabonique* à l'état de liberté n'est pas connu avec certitude.

Après qu'il vient d'être mis en liberté de ses sels, il est faiblement *lévogyre*; la rotation augmente presque aussitôt, parce que l'*acide* se convertit en *lactone* (Schnelle [1091], Allen et Tollens [1092]).

Lactone arabonique $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^5$. — Fond, d'après Fischer (1093), à 96-98°. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -73^\circ,9$. Si l'on chauffe l'*acide arabonique* pendant trois heures à 130° avec de l'eau et de la *pyridine*,

il se transforme en partie en un *isomère optique*, l'*acide ribonique*. Inversement l'*acide ribonique*, traité de même, se transforme partiellement en *acide arabonique* (Fischer et Piloty [1094]). Si l'on chauffe trop fort, l'*acide arabonique* se convertit partiellement, par perte d'eau, en *acide pyromucique*.

Sel de calcium $(C^5H^9O^6)_2Ca + 4H^2O$. — Schnelle (1091) a trouvé 4 molécules d'eau.

Sel de strontium $(C^5H^9O^6)_2Sr + 7.5H^2O$. — Préparé par Allen et Tollens (1092); à l'air 3 molécules d'eau se dégagent aisément. Lamelles quadrangulaires.

Phénylhydrazide $C^5H^9O^5.Az^2H^2.C^6H^5$. — S'engendre, d'après E. Fischer (1093), lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant six heures de l'*acide arabonique* avec un poids égal de *phénylhydrazine* et d'acide acétique à 50 0/0 et se précipite sous forme de masse cristalline jaune, donnant par recristallisation des lamelles incolores, fusibles vers 215°.

Nitrile arabonique tétracétique $C^5H^5Az(C^2H^3O^2)^4$ ou $C^4H^5.CAz(C^2H^3O^2)^4$. — Résulte, d'après Wohl (1095), de l'*arabinoxime* (V. p. 372), lorsqu'on la chauffe avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique; fond à 117-118° et est peu soluble dans l'eau froide. Si l'on traite par les alcalis étendus ou par une solution ammoniacale d'argent, il y a *séparation de cyanogène* (V. p. 387).

II. — Acide xylonique $C^5H^{10}O^6$

C'est l'*acide glyconique* du *xylose*.

Allen et Tollens (1096) ont préparé l'*acide xylonique* par oxydation du *xylose* à l'aide du *brome*; ils employaient 1 partie de *xylose*, 2 parties de *brome* et 5 parties d'eau, puis enlevaient l'acide bromhydrique avec les carbonates de plomb et d'argent, préparaient le *sel de strontium* cristallisé et le décomposaient. L'*acide xylonique* n'a pas encore été préparé à l'état cristallisé, il est isomère avec l'*acide arabonique*. Il offre d'abord (sel de strontium dissous dans l'acide chlorhydrique étendu) une rotation *gauche*, puis *droite*, $[\alpha]_D = +17^{\circ},5$.

Sel de strontium $(C^5H^9O^6)_2Sr + 8H^2O$. — Cristallise lentement en lamelles quadrangulaires (1096); dextrogyre: $[\alpha]_D = +12^{\circ},14$.

Sel de calcium $(C^5H^9O^6)_2Ca$. — Se précipite par l'alcool de ses solutions aqueuses. Amorphe, très soluble.

Les sels de zinc et d'argent sont amorphes.

Xylonate-bromure de cadmium $(C^5H^9O^6)_2Cd.CdBr_2 + 2H_2O$. — Préparé par G. Bertrand (1097).

On laisse au contact, pendant vingt-quatre heures, 1 partie de *xylose*, 5 parties d'eau, 1 partie de *brome*; puis, on chauffe, on sature par le *carbonate de cadmium*, on évapore la liqueur à la moitié de son volume, et l'on ajoute de l'alcool; le sel se dépose alors en cristaux.

Xylonate-chlorure de cadmium $(C^5H^9O^6)_2Cd.CdCl_2 + 2H_2O$. — Résulte du précédent lorsqu'on enlève le *brome* par digestion avec du carbonate de plomb et qu'on ajoute du *chlorure de cadmium*.

III. — Acide ribonique $C^5H^{10}O^6$

Acide stéréo-isomère de l'*acide arabonique* et résultant partiellement de l'*acide arabonique*, lorsque celui-ci est chauffé avec de la pyridine.

Fischer et Piloty (1091) chauffent à 130° pendant trois heures 600 grammes de *lactone arabonique*, 5^{cc},400 d'eau et 500 grammes de *pyridine*, font bouillir avec de la baryte jusqu'à disparition de la *pyridine*, enlèvent la baryte par l'acide sulfurique et, après purification par le noir animal, le carbonate de plomb, etc., obtiennent les sels calciques en saturant par le carbonate de calcium. Après qu'on a séparé sous forme de sel calcique la plus grande partie de l'*acide arabonique* non transformé, et converti la solution restante en sel de cadmium et après évaporation, on obtient le *ribonate de cadmium* cristallisé. De celui-ci, on tire l'*acide libre* qui cristallise sous forme de *lactone*.

Lactone ribonique $C^5H^8O^5$. — Cristallise dans l'éther acétique, en longs prismes incolores. Réaction neutre. Fond à $72-76^\circ$; lévogyre : $[\alpha]_D = -18^\circ$. La rotation ne varie pas avec le temps.

Sel de cadmium $(C^5H^9O^6)_2Cd$. — Aiguilles ou masses en forme de choux-fleurs. Moins soluble dans l'eau que l'*arabonate de cadmium*, très soluble dans l'eau bouillante,

$$[\alpha]_D = + 0^\circ,7.$$

Les sels de calcium, baryum, plomb, sont très solubles et gommeux.

Sel mercurique. — Gélatineux, se transforme peu à peu en aiguilles.

Le sous-acétate de plomb précipite l'acide ribonique.

Phénylhydrazide ribonique $C^8H^9O^5.Az^2H^2.C^6H^5$. — On chauffe une heure au bain-marie parties égales de lactone ribonique, de phénylhydrazine et d'eau. Après refroidissement, la masse cristalline est triturée avec de l'alcool, filtrée et recristallisée de l'alcool chaud. Mamelons et aiguilles fusibles à 162-164°.

Chauffé avec de l'eau et de la pyridine à 130°, l'acide ribonique repasse partiellement à l'état d'acide arabinique.

Par l'amalgame de sodium en solution acidulée, l'acide ribonique se transforme en ribose.

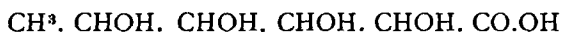
Par l'acide azotique, l'acide ribonique se convertit en acide trioxyglutarique inactif, qui paraît être différent de l'acide trioxyglutarique inactif provenant du xylose.

APPENDICE AUX ACIDES PENTONIQUES

Acide rhamnonique $C^6H^{12}O^6$

Syn. : *Acide isodulcitonique, saccharine du rhamnose* (1099).

Acide monobasique et pentatomique à 6 atomes de carbone (V. p. 343).



L'acide rhamnonique prend naissance lors de l'oxydation du rhamnose par le brome (Will et Peters [1100], Rayman [1099], V. aussi Schnelle et Tollens [1101]). On chauffe pendant quelques heures au bain-marie (1101) 53 grammes de rhamnose, 150 grammes d'eau, 80 grammes de brome et encore deux fois 5 grammes de brome, jusqu'à coloration jaune. On enlève l'acide bromhydrique par le carbonate de plomb ou d'argent et l'on évapore ; alors, d'après Will et Peters et aussi Rayman, la lactone cristallise ; ou bien, d'après Schnelle et Tollens, on prépare le sel

de *strontium*, lequel cristallise bien, et on le décompose par l'acide sulfurique.

Acide rhamnionique $C^6H^{12}O^6$. — N'est connu qu'en solution et à l'état de sel; il se transforme rapidement en *lactone*. Mis en liberté au sortir de ses sels, il est au début faiblement *lévogyre* ($-7^\circ,7$); au bout de quelque temps ou après chauffage, il devient plus fortement *lévogyre* ($-34^\circ,3$), parce qu'il se transforme presque complètement en lactone (1100).

Sel de calcium $(C^6H^{11}O^6)^2Ca$. — Cristallisé suivant Rayman, amorphe suivant Will et Peters.

Sel de baryum $(C^6H^{11}O^6)^2Ba$. — Amorphe.

Sels de strontium $(C^6H^{11}O^6)^2Sr + 7$ (ou $7,5$) H_2O (1101). — Sphérocristaux microscopiques, qui perdent leur eau peu à peu, avec l'acide sulfurique, rapidement à 100° .

Sel d'ammonium $C^6H^{11}O^6AzH^4$. — Cristallin (1100).

Sels de sodium, de zinc. — A peu près cristallisés.

Sels de potassium (1100), *de cuivre* (1099). — Amorphes.

Phénylhydrazide $C^6H^{11}O^5.Az^2H^2.C^6H^5$ (1102). — Lamelles peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool. Fusibles à $186-190^\circ$.

La *lactone rhamnionique* $C^6H^{10}O^5$ cristallise aisément du sirop sous forme de petits bâtonnets (pour la forme cristalline, V. Will et Peters [1100]), dont la forme est différente de celle de son isomère, la métasaccharine. Point de fusion : $130-151^\circ$ (1100). Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. A froid, elle sature à peine une solution alcaline, mais à chaud elle sature une molécule de NaOH. Elle est *lévogyre*; aussitôt après la dissolution :

$$[\alpha]_D = -38^\circ$$

ou, si l'on a chauffé, $-38^\circ,7$; au bout de quelques jours : $-37^\circ,5$. Une faible portion de la *lactone* retourne peu à peu à l'état d'acide.

L'*acide rhamnionique* réduit la *solution d'argent* et donne avec l'*iode* et la *soude* de l'*iodoforme*.

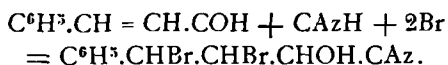
Avec l'*acide iodhydrique*, Will et Peters (1100) ont obtenu une *lactone* huileuse et un *acide liquide*.

Acide phényltrioxybutyrique $C^{10}H^{12}O^5$

Acide obtenu synthétiquement par Fischer et Stewart (1103)



A de la *cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique* dissoute dans le chloroforme, on ajoute 1 molécule de brome, pour avoir la *cyanhydrine du dibromure d'aldéhyde cinnamique*, c'est-à-dire le *nitrile de l'acide phényloxybutyrique dibromé*:



En traitant ce *nitrile* par l'acide chlorhydrique, on obtient la *lactone* d'un *acide phényldioxybutyrique monobromé* $C^{10}H^9BrO^3$, puis, par l'action de la baryte sur celui-ci, l'*acide phényltrioxybutyrique* $C^6H^5(CHOH)^3COOH$. Ce dernier par évaporation au bain-marie se transforme en sa *lactone*.

La *lactone* $C^{10}H^{10}O^4$ cristallise en aiguilles, fond à 115-117°, est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Avec les bases elle se transforme dans l'*acide* $C^{10}H^{12}O^5$.

Avec l'*amalgame de sodium* en liqueur acide, il s'engendre du *phényltétrose* (p. 382).

Sel de sodium. — Très soluble, cristallisé.

Sel d'argent $C^{10}H^{10}O^5Az$. — Précipité cristallin, peut se faire recristalliser.

Hydrazide $C^{10}H^{11}O^4.Az^2H^2.C^6H^5$. — Se produit au bain-marie par la *lactone* et la *phénylhydrazine*, sous forme d'huile qui cristallise bientôt. Lamelles incolores, fusibles à 160-167°.

Acide iso-arabique (?) $C^6H^{10}O^5$ (?)

V. p. 368. Substance obtenue synthétiquement par Ballo (1104), qui serait voisine de l'*acide arabique*.

On chauffe pendant longtemps 1 partie d'acide tartrique, 1 partie (ou seulement 0,1 partie) de sulfate ferreux, et 2 parties

d'eau, on filtre pour séparer un précipité gris, on évapore et l'on épuise par l'alcool. La solution renfermerait de l'*acide iso-arabique*; on neutralise par un lait de chaux, on filtre et l'on obtient le sel de calcium.

Acide iso-arabique $C^6H^{10}O^5$. — Amorphe; dextrogyre :

$$[\alpha]_D = + 20^\circ.$$

Hydrate d'acide iso-arabique $C^6H^{12}O^6$. — Cristallin.

Sel de potassium $C^6H^9O^5K$. — Bien cristallisé.

Sel de calcium $(C^6H^9O^5)_2Ca + 9H^2O$. — Cristallisé; sa solution est glutineuse.

Sel basique $(C^6H^9O^5)_2Ca.CaO + 8H^2O$. — Se sépare aisément du sel neutre.

Il existe aussi des *sels de plomb*.

D'après Scheibler et Mittelmeier (1105), et aussi d'après Conrad (1106), le soi-disant *acide iso-arabique* se retransforme aisément en *acide tartrique*; c'est donc un *dérivé de l'acide tartrique* appartenant à la classe des *anhydrides* ou *lactones*, et il doit posséder une autre formule que celle donnée plus haut.

Acides hexoniques ou glyconiques proprement dits

Acides monobasiques et hexatomiques, à six atomes de carbone



V. leur configuration, p. 340-344.

I. — **Acide gluconique** $C^6H^{12}O^7$ et **lactone gluconique** $C^6H^{10}O^6$

Existe sous forme d'*acides gluconiques droit, gauche et inactif*.

α . — Acide *d*-gluconique $C^6H^{12}O^7$

Syn. : *Acide glyconique*, etc.

V., première partie, p. 292. Dans la préparation de celui-ci, Schnelle et Tollens (1107) ont diminué un peu la proportion de *brome*. On abandonne pendant douze heures à 40°, et ensuite à une température un peu plus élevée, 100 grammes de *glucose*, 500 grammes d'eau, et 175 grammes de *brome*; on chauffe alors au bain-marie et l'on sature par le carbonate de plomb. La liqueur filtrée est bouillie avec du carbonate de calcium et, après décoloration par le noir animal, donne le sel de calcium. On tire de celui-ci l'*acide gluconique* en le décomposant par l'*acide oxalique*. Du sirop cristallise lentement la *lactone* $C^6H^{10}O^6$. Les cristaux sont essorés sur des plaques poreuses, puis avec l'alcool, etc. (E. Fischer [1108]). En employant beaucoup moins de brome, Schnelle et Tollens ont obtenu peut-être une autre combinaison.

L'*acide d-gluconique* résulte, d'après E. Fischer (1109), de la transposition partielle de l'*acide mannonique* par la *quinoléine*.

On chauffe, à 140-150°, 20 grammes de *lactone mannonique*, 40 grammes de *quinoléine* et 5 grammes d'eau; puis, par distillation avec l'eau de baryte, on chasse la *quinoléine*; on enlève la baryte à l'aide d'*acide sulfurique*, on fait bouillir la liqueur filtrée avec de la *brucine* et on élimine l'*acide mannonique* non transformé, sous forme de sel de *brucine*. Il reste dans la liqueur l'*acide gluconique* qu'on sépare à l'état d'*hydrazide*, puis de sel de calcium.

Acide d-gluconique $C^6H^{12}O^7$. — N'est stable que dans ses sels; une fois mis en liberté, il se transforme partiellement en *lactone*, lentement à froid, rapidement à chaud. Tout d'abord la rotation est faible à droite ou même très faible à gauche, puis elle augmente.

Lactone gluconique $C^6H^{10}O^6$. — Cristaux très solubles dans l'eau, fusibles à 130-135°. *Dextrogyre*: $[\alpha]_D = +68^\circ$; la rotation redescend lentement jusqu'à 20° environ, par suite du retour partiel de la *lactone* à l'état d'*acide gluconique*.

Par l'*amalgame de sodium* en solution acide, elle fournit le *d-glucose* (1109) avec toutes ses propriétés.

Chauffé avec de la *quinoléine*, l'*acide d-gluconique* se convertit partiellement en *acide d-mannonique* (1109).

Avec une solution très étendue et presque incolore de *chlorure ferrique*, l'*acide gluconique* donne, d'après Berg (1110), une coloration jaune vif.

Avec le *brome*, Tiemann (1111) a obtenu un acide fortement *réducteur* qui donne des sels potassique et calcique de même composition que ceux de l'*acide glucuronique*, et avec l'*acétate de phénylhydrazine* à froid, une *phénylhydrazide* fusible à 184-185°.

Gluconate de calcium $(C^6H^{11}O^6)_2 Ca + 4,5H^2O$. — Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 6°, 6-7°$. D'après Schnelle et Tollens, se déshydrate complètement à 100° ; d'après E. Fischer, retient encore 1 molécule d'eau ; soluble dans 5 parties d'eau bouillante.

Phénylhydrazide gluconique $C^6H^{11}O^6.Az^2H^2.C^6H^5$ (1112). — On chauffe pendant trois quarts d'heure au bain-marie 1 partie d'acide gluconique, 1 partie de phénylhydrazine et 1 partie d'acide acétique à 50 0/0, avec 10 parties d'eau. L'hydrazide se sépare par refroidissement et se purifie par recristallisation avec le noir animal. Petits prismes incolores, brillants. Très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude. Fond à 200°, se ramollit vers 195°. L'eau de baryte la dédouble ; après qu'on a enlevé la phénylhydrazine par l'éther, la baryte par l'acide sulfurique et qu'on a saturé par la chaux, on obtient du gluconate de calcium.

β. — *Acide l-gluconique* $C^6H^{12}O^7$

D'après E. Fischer (1113), cet acide résulte, en même temps que l'*acide l-mannonique*, de l'action de l'*acide cyanhydrique* sur l'*arabinose*, etc., et s'engendre encore lorsqu'on chauffe de l'*acide l-mannonique* avec de la *quinoléine*.

Comme la *lactone l-gluconique* cristallise plus difficilement que la *lactone l-mannonique* (V. ce mot), elle reste dans les eaux-mères provenant de l'essorage de cette dernière et est alors séparée soit par transformation en *hydrazide*, soit par cristallisation du *l-gluconate de calcium*.

La transformation de l'*acide l-mannonique* en *acide l-gluconique* s'effectue par chauffage à 140° avec de la *quinoléine*. Il n'y

a toujours qu'une portion de l'*acide mannonique* de transformée. L'isolement de l'acide se fait (après séparation de la *lactone mannonique*) sous forme d'*hydrazide* ou de *sel de calcium*.

Les liqueurs obtenues finalement sont évaporées à consistance sirupeuse.

L'*acide l gluconique* est fortement lévogyre. Chauffé avec de la *quinoléine*, il est partiellement retransformé en *acide l-mannonique* (jusqu'à un état d'équilibre). Avec l'*acide azotique*, il fournit de l'*acide l-saccharique*. Avec l'*amalgame de sodium* en solution acide, il donne du *l-glucose*.

Sel de calcium ($C^6H^{11}O^7$) 2Ca . — Se produit quand on fait bouillir l'acide avec du carbonate de calcium; aiguilles réunies en choux-fleurs, solubles dans 3 parties d'eau bouillante. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = - 6^{\circ},64$, sans birotation. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique pour mettre en liberté l'acide, et qu'on fasse bouillir, on observe une forte rotation à gauche.

Avec la chaux caustique, on obtient un précipité floconneux d'un *sel basique de calcium*.

Les *sels de baryum*, de *strontium* et de *calcium* sont amorphes.

Phénylhydrazide $C^6H^{11}O^6.Az^2H^2.C^6H^5$. — Petites tables incolores, fusibles vers 200°.

γ. — Acide *i-gluconique* $C^6H^{12}O^7$

Se produit, d'après E. Fischer (1113), lorsqu'on mélange parties égales d'*acides d- et l-gluconiques*, ou lorsqu'on chauffe l'*acide i-mannonique* avec de la *quinoléine*. Sirop optiquement inactif. L'*acide azotique* engendre de l'*acide i-saccharique*.

Sel de calcium ($C^6H^{11}O^7$) $^2Ca + H^2O$. — S'obtient par évaporation d'une solution mixte de *d- et l-gluconates* de calcium. Cristallin, optiquement inactif, moins soluble que ses isomères (1 partie soluble dans 16-20 parties d'eau).

Phénylhydrazide $C^6H^{11}O^7.Az^2H^2.C^6H^5$. — Mamelons incolores, fusibles à 180-190°.

II. — Acide *mannonique* $C^6H^{12}O^7$

Existe sous trois modifications stéréo-isomères:

Acide d-mannonique du mannose ;

Acide l-mannonique (ou *l-arabinose-carbonique*);
Acide i-mannonique.

α . — *Acide d-mannonique* $C^6H^{12}O^7$

Se produit, d'après E. Fischer et Hirschberger (1114), avec 1 partie de *mannose*, 5 parties d'eau et 2 parties de brome ; on enlève l'acide bromhydrique par l'oxyde d'argent, etc., et l'on précipite l'*acide mannonique* sous forme d'*hydrazide* ; après purification, on fait bouillir celle-ci avec de la baryte, on enlève avec de l'éther la *phénylhydrazine* qui a pris naissance, et, après qu'on a débarrassé de baryte et évaporé la solution, la *lactone* $C^6H^{10}O^6$ cristallise.

Il résulte aussi de l'*acide d-gluconique* chauffé avec de la *quinoléine* (Fischer [1114, 1109]) et se sépare sous forme de *lactone* ou de *sel de brucine*.

Sur la préparation en partant de l'*acide i-mannonique*, V. *Acide l-mannonique*.

Lactone mannonique $C^6H^{10}O^6$. — Cristallisée dans l'alcool, forme de longues aiguilles incolores ; fusible à 149-153° ; dextrogyre : $[\alpha]_D = +13^{\circ},8$. Donne avec l'acide azotique de l'*acide mannosaccharique*. Avec l'*amalgame de sodium* en solution acide, est réduite à l'état de *d-mannose*.

Chauffée avec de la *quinoléine* (1109) à 150-155° (20 grammes de *lactone d-mannonique*, 5 grammes d'eau, 40 grammes de *quinoléine*), elle se transforme partiellement en *lactone d-gluconique*. L'*acide mannonique* non transformé est séparé sous forme de *sel de brucine*, l'*acide gluconique* sous celle de *phénylhydrazide*. Bouillie avec des bases ou des carbonates, elle engendre des sels.

Sel de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + 2H^2O$. — Cristallisé dans l'eau, forme des prismes microscopiques. Est précipité par l'alcool.

Sel de strontium $(C^6H^{11}O^7)^2Sr + 3H^2O$. — Cristallisé dans l'alcool en petits prismes brillants.

Sel de baryum $(C^6H^{11}O^7)^2Ba$. — Amorphe.

Hydrazide $C^6H^{11}O^6.Az^2H^2.C^6H^5$. — Prismes obliques, incolores, brillants, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles à froid, fusibles à 214-216°.

β. — Acide *l*-mannonique C⁶H¹²O⁷

Syn.: *Acide arabinose-carbonique*.

V. première partie, p. 297. L'*acide arabinose-carbonique* préparé par Kiliani en partant de l'*arabinose* est, d'après E. Fischer (1114), l'*acide l*-mannonique et, par suite, le symétrique de l'*acide d*-mannonique du mannose; il engendre donc, par mélange avec l'*acide d*-mannonique, l'*acide mannonique inactif*.

De l'*acide i*-mannonique on peut vraisemblablement le séparer par l'action du *Penicillium glaucum*, mais mieux encore par la cristallisation dans l'alcool du sel de strychnine de l'*acide i*-mannonique qui alors sépare le sel de strychnine de l'*acide l*-mannonique.

On fait bouillir la lactone inactive avec de la strychnine et de l'alcool à 70 0/0, on filtre et on concentre la liqueur filtrée. Il cristallise des sels d'où, par ébullition avec l'alcool absolu, il se sépare du *l*-mannonate de strychnine; dans les eaux-mères, il reste du *d*-mannonate de strychnine; l'acide de celui-ci s'obtient pur par cristallisation du *d*-mannonate de morphine.

Par la baryte et l'éther, on élimine la strychnine et l'on obtient la lactone *l*-mannonique.

Avec l'amalgame de sodium en liqueur acide, elle se réduit à l'état de *l*-mannose.

Sel de calcium (C⁶H¹¹O⁷)₂Ca + 3H²O. — S'obtient (1108) en faisant bouillir la lactone, avec de l'eau et du carbonate de calcium, filtrant et précipitant par l'alcool. Sirop se prenant en une masse de petites aiguilles.

γ. — Acide *i*-mannonique C⁶H¹²O⁷

Ce composé (peut-être racémique) résulte (1115) du mélange de parties égales d'*acides mannoniques droit et gauche*, et il reste, après évaporation, la

Lactone inactive C⁶H¹⁰O⁶. — Masse cristalline incolore, radiée, fournissant de longs prismes. Assez peu soluble dans l'alcool chaud; fond à 149-155°. Saveur sucrée. Optiquement inactive.

Elle peut se dédoubler en *acides d*- et *l*-mannoniques, non pas

par simple cristallisation, mais bien par la végétation des moisissures (*Penicillium*) ou encore par la cristallisation des sels de bases optiquement actives, telles que la *strychnine* et la *morphine*. Chauffée avec la *quinoléine*, elle se convertit partiellement en *acide i-gluconique* (1113). Par l'*amalgame de sodium en solution acide*, elle fournit du *i-mannose*.

Sel de calcium ($C^6H^{11}O^7$) $_2Ca$. — Se produit par ébullition de la *i-lactone* avec de l'eau et du carbonate de calcium ; fines aiguilles solubles dans 60-70 parties d'eau bouillante ; recristallise aussitôt après évaporation.

Phénylhydrazide $C^6H^{11}O^6.Az^2H^2.C^6H^5$. — Se précipite en cristaux semblables à du sel marin, lorsqu'on chauffe la *i-lactone* avec de la *phénylhydrazine*, de l'eau et de l'acide acétique, moins soluble dans l'eau que ses isomères, peu soluble dans l'alcool. Fond à 230°.

III. — Acide gulonique $C^6H^{12}O^7$

Ressemble par ses propriétés à l'*acide gluconique* ; existe sous forme d'*acides d-, l- et i-guloniques*.

α. — Acide d-gulonique $C^6H^{12}O^7$

Résulte, d'après Thierfelder (1121), de l'*acide glucuronique* et, d'après E. Fischer et Piloty (1122), de l'*acide saccharique*, par réduction à l'aide de l'*amalgame de sodium*. En réduisant en solution acide la *lactone saccharique*, on obtient d'abord de l'*acide glucuronique* brut ; on laisse alors la liqueur devenir alcaline et l'on continue à réduire jusqu'à disparition du pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling ; alors on neutralise par l'acide sulfurique, on précipite par l'alcool le sulfate de sodium, etc.

Le sirop dépose des cristaux de *lactone*. Il ne se fait pas ou presque pas d'*acide gluconique*.

Lactone $C^6H^{10}O^6$. — Fond à 180-181°. *Dextrogyre*

$$[\alpha]_D = + 56°,1 \text{ (1121), } 53°,1 \text{ (1122);}$$

rotation demeure constante (1121). L'acide est (*sel de calcium additionné d'acide sulfurique*) faiblement lévogyre (1121). Fournit, avec l'amalgame de sodium, du *d-gulose* et, avec l'acide azotique, de l'acide saccharique (1122).

Sel de calcium ($C^6H^{11}O^7$)Ca. — Amorphe; lévogyre : $[\alpha]_D = -14^{\circ},45$.

Les sels de potassium et de baryum ne cristallisent pas.

Phénylhydrazide. — Si l'on chauffe au bain-marie 1 partie de lactone gulonique, 1 partie de phénylhydrazine et 3 parties d'eau, l'hydrazide se dépose au bout d'une heure sous forme de bouillie cristalline. Plus soluble que les hydrazides gluconique, mannonique et galactonique. Fond à 147-149°.

β . — Acide *l-gulonique* $C^6H^{10}O^7$

Syn. : *Acide xylose-carbonique*.

D'après Fischer et Stahel (1123), le *xylose*, traité par l'acide cyanhydrique et quelques gouttes d'ammoniaque, se transforme, au bout de deux jours, en l'amide de l'acide précédent; on fait bouillir avec de la baryte jusqu'à disparition de l'ammoniaque, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et l'on évapore pour avoir un sirop d'où la lactone cristallise. Dans les eaux-mères, il reste un autre acide (l'acide idonique, n° 12 de la p. 344).

Lactone gulonique $C^6H^{10}O^6$. — Grands prismes (Haushofer [1123]), très solubles dans l'eau chaude, moins solubles dans l'eau froide. La solution offre d'abord une réaction neutre. Fond à 179-181°. Lévogyre : $[\alpha]_D = -55^{\circ},4$. Saveur faiblement sucrée.

Avec l'amalgame de sodium en liqueur acide, elle donne du *l-gulose*.

Si l'on chauffe vingt-quatre heures, à 50°, 1 partie de lactone et 2 parties d'acide azotique de densité 1,2, puis qu'on évapore, on obtient de l'acide *l-saccharique*.

Sel basique de baryum $C^6H^{11}O^7$.BaOH. — Soluble dans un grand excès d'eau chaude, cristallise de celle-ci en fines aiguilles.

Sel neutre de baryum. — Très soluble.

Sel de calcium $(C^6H^{11}O^7)_2Ca + 3,5H^2O$. — Aiguilles très solubles se déposant lentement au sein du sirop.

Phénylhydrazide $C^6H^{11}O^6$.Az²H³.C⁶H⁵. — Se prépare comme

le composé droit, auquel elle ressemble beaucoup. Fond à 147-149°.

γ. — Acide *l*-gulonique C⁶H¹⁰O⁷

La lactone C⁶H¹⁰O⁶ cristallise, suivant E. Fischer et Stahel (1123), après qu'on a concentré une solution mixte d'*acides d*- et *l*-guloniques. Fond à 160°, soit 20° plus bas que ses isomères. D'après Van't Hoff (1124), ce n'est pas une combinaison, mais un mélange de ses composants.

IV. — Acide idonique C⁶H¹²O⁷

D'après une brève communication de E. Fischer (3, a, p. 3203), l'*acide l*-idonique s'engendre en même temps que l'*acide l*-gulonique lors de l'addition de l'*acide cyanhydrique* au xylose.

Chauffé avec de la pyridine, l'*acide l*-idonique se transforme partiellement en *acide l*-gulonique, et ce dernier, dans les mêmes conditions, se convertit, de même, partiellement en *acide l*-idonique.

L'*acide d*-idonique résulte de l'*acide d*-gulonique par transformation partielle lorsqu'on le chauffe avec de la pyridine.

V. — Acide galactonique C⁶H¹²O⁷

Existe, d'après E. Fischer, sous forme d'*acides galactoniques droit, gauche et inactif*. Ce dernier doit être la *combinaison racémique*.

α. — Acide *d*-galactonique C⁶H¹²O⁷

C'est l'acide antérieurement connu (V. première partie, p. 296), préparé en faisant agir le brome sur le *galactose* (V. aussi Schnelle et Tollens [1107]). Mis en liberté du sel de calcium et évaporé, il cristallise sous forme de

Lactone galactonique C⁶H¹⁰O⁶, en fins cristaux, fusibles vers 92°; et sous forme de

Lactone galactonique hydratée C⁶H¹⁴O⁶, H²O, en cristaux plus

gros, fusibles à 65°, et qui sont entièrement différents des cristaux décrits par Kiliani comme *acide galactonique* C⁶H¹²O⁷.

La *lactone* et l'*acide galactoniques* sont *lévogyres*: pour la *lactone* (1107), au début: $[\alpha]_D = -70-72^\circ$; pour l'*acide galactonique* (galactonate de calcium et acide chlorhydrique) au début: $[\alpha]_D = -10^\circ$; bientôt la rotation augmente beaucoup, par suite de la formation de lactone (V. aussi Fischer et Hertz [1116]).

Avec l'*amalgame de sodium* en solution acide, la *lactone* fournit, d'après E. Fischer (1117), du *galactose*.

Chauffé avec la *pyridine*, l'*acide galactonique* se transforme partiellement en *acide talonique* (1118). En même temps que ce dernier, il se fait aussi, par perte d'eau, de l'*acide oxyméthyl-pyromucique* (1119).

Phénylhydrazide galactonique C⁶H¹¹O⁶.Az²H².C⁶H⁵. — Se produit, d'après E. Fischer et Passmore (1112), lorsqu'on chauffe au bain-marie, 1 partie d'*acide galactonique*, 10 parties d'eau, 1 partie de *phénylhydrazine* et 1 partie d'acide acétique à 50 0/0. Lamelles brillantes, incolores, fusibles à 200-205°, insolubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

β. — **Acide l-galactonique** C⁶H¹²O⁷

D'après Fischer et Hertz (1120), se tire de l'*acide i-galactonique* par cristallisation du sel de strychnine. Le *d-galactonate de strychnine* cristallise le premier, et le *l-galactonate de strychnine* reste en solution. Après élimination de la strychnine, on obtient l'*acide l-galactonique* sous forme de sel de calcium qui, à raison de sa solubilité plus grande, pourra être séparé du *i-galactonate* de calcium non décomposé.

La *lactone l-galactonique* (sel de calcium, chauffé avec de l'acide chlorhydrique) se montre fortement *dextrogyre*, d'accord avec la rotation gauche offerte par le *d-galactonate* de calcium en présence d'acide chlorhydrique.

Par l'*amalgame de sodium* en solution acide, il s'engendre du *l-galactose*.

Les *sels de calcium* et de *cadmium*, ainsi que la *phénylhydrazide*, correspondent aux composés analogues de l'acide galactonique droit.

γ. — Acide *i*-galactonique $C^6H^{12}O^7$

Se produit, d'après E. Fischer et Hertz (1120), lorsqu'on traite par l'amalgame de sodium, en solution acide, la lactone mucique ou le mucate diéthylique. On l'isole sous forme de sel de baryum, qu'on décompose alors par l'acide sulfurique.

Lactone *i*-galactonique $C^6H^{10}O^6$. — Forme de fins prismes, fusibles à 122-125°, peu solubles dans l'acétone et dans l'éther acétique. Avec l'acide azotique, elle engendre de l'acide mucique. L'amalgame de sodium en solution acide la convertit en *i*-galactose. Elle se dédouble par cristallisation des sels de strychnine en acides *d*- et *l*-galactoniques.

Sel de baryum $(C^6H^{11}O^7)^2Ba + 2,5H^2O$. — Fines aiguilles.

Sel de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + 2,5H^2O$. — Prismes microscopiques, cristallisant lentement de l'eau chaude malgré leur faible solubilité.

Sel de cadmium $(C^6H^{11}O^7)^2Cd + H^2O$. — Aiguilles groupées en boules, peu solubles dans l'eau froide. Il existe un sel basique insoluble, qui est décomposé par l'acide carbonique.

Phénylhydrazide $C^6H^{11}O^6.Az^2H^2.C^6H^5$. — Aiguilles incolores, fusibles vers 205°.

VI. — Acide talonique $C^6H^{12}O^7$

On connaît l'acide *d*-talonique. D'après E. Fischer (1118), il résulte partiellement de l'acide *d*-galactonique, lorsqu'on le chauffe à 140-150° avec de la quinoléine ou mieux de la pyridine. On déplace alors la pyridine par la baryte, on enlève la baryte par l'acide sulfurique, on fait bouillir avec de l'hydrate de cadmium, et on fait cristalliser à l'état de sel de cadmium l'acide galactonique non transformé; des eaux-mères, on retire, à l'aide du sous-acétate de plomb, un talonate de plomb insoluble; puis, on prépare le sel de brucine cristallisé et l'on en tire l'acide talonique pur. L'acide talonique est sirupeux, donne avec l'acide azotique de l'acide talomucique, très soluble. La lactone, traitée par l'amalgame de sodium en solution acide fournit du talose.

Chauffé avec de la *pyridine*, l'*acide talonique* retourne en partie à l'état d'*acide d-galactonique*.

Sel de cadmium $(C^6H^{11}O^7)^2Cd + H^2O$. — Se précipite par l'alcool sous forme de sirop qui se transforme en fines aiguilles; très soluble dans l'eau.

Phénylhydrazide $C^6H^{11}O^6.Az^2H^2.C^6H^5$. — S'obtient avec des solutions concentrées. Prismes incolores, très solubles dans l'eau, fusibles vers 155° .

VII. — Acide chitonique $C^6H^{12}O^7$

Si l'on décompose par l'acide azoteux la *glycosamine* de la chitine, on obtient, comme on sait, une substance glycosique, non encore isolée (*chitose*); par oxydation à l'aide du brome, celle-ci fournit, d'après E. Fischer et Tiemann (1125), l'acide glyconique correspondant, soit l'*acide chitonique*; on a donné pour cela des prescriptions détaillées. On isole celui-ci sous forme de *sel calcique*.

Acide chitonique. — Par évaporation de la solution obtenue en traitant le sel de calcium par l'acide oxalique, on obtient un sirop qui paraît être un mélange de l'acide avec sa lactone. *Dextrogyre*: $[\alpha]_D = + 44^\circ,5$. Fournit, par oxydation avec l'*acide azotique*, de l'*acide isosaccharique*; avec l'*amalgame de sodium*, on n'a pas obtenu de sucre.

Sel de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$. — Lamelles quadrangulaires, très solubles dans l'eau chaude, solubles dans 12 parties d'eau à 20° . *Dextrogyre*: $[\alpha]_D = + 32^\circ,8$.

Sel de strontium. — Cristallisé, très soluble.

Les *sels de baryum* et de *cadmium* s'obtiennent à l'état gommeux.

Le *sel de plomb* ne se précipite pas par le sous-acétate de plomb.

La *phénylhydrazide* est très soluble.

APPENDICE A L'ACIDE CHITONIQUE

Acide chitamique $C^6H^{13}AzO^6$

Se produit, d'après Fischer et Tiemann (1123), lorsqu'on oxyde la *glycosamine* par le brome et l'eau. Lamelles ou aiguilles incolores, pas très solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Faiblement dextrogyre en solution aqueuse; la rotation est plus forte en liqueur chlorhydrique.

Sel de cuivre $(C^6H^{13}AzO^6)_2Cu$. — Masse cristallisée bleue.

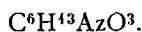
Sel d'argent. — Aiguilles incolores.

Sel de zinc. — Cristaux.

Cet acide s'unit aussi aux acides chlorhydrique ou bromhydrique pour former des sels cristallisés.

Bromhydrate $C^6H^{13}AzO^6, HBr$.

Traité par l'*acide iodhydrique*, l'*acide chitamique* perd de l'oxygène et fournit un *acide amido-oxycaproïque*, sans doute



Celui-ci cristallise en prismes et tables et fond à 220-230°. Par l'acide azoteux, l'*acide chitamique* donne de l'*acide chitarique*.

Acide chitarique $C^6H^{10}O^6$

S'engendre, d'après E. Fischer et Tiemann (1123), lorsqu'on dissout de l'*acide chitamique* dans l'acide chlorhydrique et qu'on le décompose par l'*azotite* d'argent. On l'isole sous forme de sel calcique.

L'*acide chitarique* s'obtient sous forme de sirop mélangé de cristaux; il est dextrogyre. Par l'acide azotique, il se forme un acide donnant un sel de calcium cristallisé (peut-être acide isosaccharique).

Sel de calcium $(C^6H^9O^6)_2Ca + 4H^2O$. — Jolis cristaux efflorescents, devenant anhydres à 140°.

La *phénylhydrazide* est assez soluble.

APPENDICE AUX ACIDES HEXONIQUES

Acide rhamnohexonique $C^7H^{11}O^7$

Syn. : *Acide rhamnose-carbonique, acide isodulcite-carbonique.*

Comme les autres dérivés du *rhamnose*, ces composés, malgré leur nom d'« hexonique », renferment 7 atomes de carbone (V. la note de la p. 465).

Il existe deux acides isomères symétriques l'un de l'autre ou « antilogues », de la formule :

 **α . — Acide α -rhamnohexonique** $C^7H^{11}O^7$

L'*acide α -rhamnohexonique* résulte du *rhamnose* par addition d'*acide cyanhydrique* et décomposition de la cyanhydrine par les bases. D'après Fischer et Tafel (1126), on chauffe à 30°, 25 grammes de *rhamnose*, 25 grammes d'eau et 7^{gr},5 d'*acide cyanhydrique* anhydre, on refroidit au bout de quelque temps; puis, après avoir laissé longtemps reposer et chassé l'excès d'*acide cyanhydrique*, on décompose par la baryte. Après insufflation d'anhydride carbonique, filtration et concentration, le *sel barytique* de l'*acide* cristallise (V. aussi Will et Peters [1127]).

Après qu'on a précipité le baryum par l'*acide sulfurique* et évaporé, on obtient en cristaux la *lactone* de l'*acide*. L'*acide* lui-même est peu stable.

Lactone rhamnohexonique $C^7H^{12}O^6$. — Petites aiguilles, fusibles à 168-169°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, très peu solubles dans l'éther. *Dextrogyre* : $[\alpha]_D = + 83^{\circ},8$ (1128). L'*amalgame de sodium* la ramène à l'état de *α -rhamnohexose* (1129).

Sel de baryum $(C^7H^{13}O^7)^2Ba$. — Lamelles peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool absolu.

Sel de calcium $(C^7H^{13}O^7)^2Ca$. — Gommeux.

Sel de cadmium $(C^7H^{13}O^7)^2Cd$. — Lamelles incolores brillantes, solubles dans 271 parties d'eau froide et 20 parties d'eau chaude, insolubles dans l'alcool (1129).

L'acide *rhamnose-carbonique*, traité par l'acide *iodhydrique* et le phosphore, engendre un acide huileux (1126).

Traité par l'*amalgame de sodium* en solution acide, l'acide se convertit en *rhamnohexose* $C^7H^{14}O^6$ (Fischer et Piloty [1128]).

Oxydé par l'acide *azotique* de densité 1,2, il engendre de l'acide *mucique* (Fischer et Morell [1129]).

Le sous-acétate de plomb donne un précipité blanc de *sel de plomb* basique.

Sel de brucine. — S'obtient par l'acide et la *brucine*. Mamelons fusibles à 120-123°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Phénylhydrazide $C^7H^{13}O^6.Az^2H^2.C^6H^5$. — Se produit (1112, 1129) lorsqu'on chauffe l'acide avec de la phénylhydrazine et de l'acide acétique. Lamelles hexagonales, incolores, fusibles à 210°, solubles dans 72 parties d'eau à 17°.

β. — Acide β-rhamnohexonique $C^7H^{14}O^7$

D'après E. Fischer et Morell (1129), la lactone de l'acide α, chauffée dans des autoclaves à 150-155° avec de la *pyridine* et de l'eau, se convertit partiellement dans l'acide β. On chasse la pyridine par ébullition avec de la baryte et l'on recouvre une grande partie de l'acide α sous forme de sel de baryum, et une autre portion sous celle de sel de cadmium. L'acide β, resté en solution dans les eaux-mères à l'état de sel de cadmium, est retiré sous forme de sel de *brucine* cristallisé.

Lactone β-rhamnohexonique $C^7H^{12}O^6$. — Lames incolores, brillantes, fusibles à 134-138°, très solubles; *dextrogyre*: $[\alpha]_D = + 43,34$.

Les *sels de baryum* et de *cadmium* sont très solubles, le second forme une gomme.

Sel de brucine. — Agrégats cristallins groupés en sphères. Fond à 114-118°. Très soluble dans l'eau, peu dans l'acétone, très peu soluble dans l'éther.

Phénylhydrazide $C^7H^{13}O^6.Az^2H^2.C^6H^5$. — S'obtient lorsqu'on chauffe avec de l'eau et de la phénylhydrazine. Se précipite à l'état cristallisé, par l'alcool absolu et l'éther; peut se faire recristalliser dans l'alcool ou dans l'acétone. Très soluble dans l'eau, fusible vers 170°.

Chauffé avec de la *pyridine* et de l'eau, l'*acide β-rhamnohexonique* se retransforme partiellement dans le composé α.

Avec l'*amalgame de sodium* et l'eau, il s'engendre un sucre donnant avec la phénylhydrazine une osazone fondant à 200°, soit l'*osazone* du *rhamnohexose* C⁷H¹⁴O⁶.

Avec l'*acide azotique* de densité 1,2, l'*acide β-rhamnohexonique* fournit de l'*acide l-talomucique*, isomère très soluble de l'*acide mucique*, pour lequel $[\alpha]_D = -33,9$ (1129).

Acide glucuronique C⁶H¹⁰O⁷ et sa lactone C⁶H⁸O⁶

Syn. : *Acide glycuronique* (V. première partie, p. 317).

COOH. CHOH. CHOH. CHOH. CHOH. COH.

V. pour la configuration, p. 345.

D'après E. Fischer et Piloty (1122), on obtient de l'*acide glucuronique*, par réduction de l'*acide saccharique*.

On fait agir pendant longtemps l'amalgame de sodium à 2,5 0/0 sur la *lactone saccharique* en solution faiblement sulfurique. Après avoir enlevé le sulfate de sodium par l'alcool, et l'*acide saccharique* encore présent, par le carbonate de plomb, etc., puis concentré la liqueur, on obtient des cristaux d'*acide glucuronique*. En même temps, il s'engendre, par suite de réduction plus avancée, de notables quantités d'*acide gulonique*.

Peut-être l'*acide glucuronique* (ou un isomère) se produit-il lorsqu'on fait agir le *brome* sur l'*acide gulonique* (Tiemann [1111]).

Schmiedeberg (*D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 472), en faisant bouillir la *chondrosine* avec de la baryte, a obtenu de l'*acide glucuronique*, ainsi qu'un acide isomère et un acide C⁵H⁸O⁷ (peut-être un acide trioxyglutarique). La *chondrosine* est un produit de dédoublement de l'*acide chondroïtine-sulfurique*, provenant, de la manière qui a été indiquée par l'auteur, du cartilage de la cloison nasale du porc.

Lors de la formation au sein de l'organisme des dérivés de l'*acide glucuronique* en partant du *glucose*, il est vraisemblable que le groupe aldéhydique du *glucose* est rendu stable par sa

combinaison avec les substances étrangères ingérées, et se trouve ainsi préservé de l'oxydation ; en même temps, le groupe CH^2OH placé à l'autre extrémité de la molécule du glucose, se trouve oxydé pour donner COOH (E. Fischer et Piloty [1122]). (S'il se sépare CO^2 de la molécule, il doit se faire du *xylose*. V. p. 383).

D'après Mann et Tollens (1130), on a, pour la lactone ou *anhydride glucuronique* : $[\alpha]_{\text{D}} = 18^{\circ},2-18^{\circ},4$.

Suivant Thierfelder (1131), l'*acide glucuronique*, chauffé avec de la *potasse*, n'engendre pas d'*acide lactique*, mais de la pyrocatéchine, de l'*acide protocatéchique*, de l'*acide oxalique*.

Si l'on fait *fermenter* de l'*acide glucuronique* au contact de la boue des *égouts*, il se fait peut-être de l'*acide lactique*.

Avec l'*acide sulfurique* concentré (von Udranski [1132]), et aussi surtout, par ébullition et distillation de l'*acide glucuronique* et de ses dérivés avec les *acides sulfurique* ou *chlorhydrique* étendus, il se fait beaucoup de *furfurol* (Günther, de Chalmot, Mann et Tollens [1133, 1130]), d'après Mann, environ 17 0/0. Cette réaction peut servir au dosage quantitatif de l'*acide glucuronique* et de ses dérivés comme les *acides euxanthique*, *urochloralique*, etc. Il se dégage en même temps 1 molécule d'*anhydride carbonique*.

L'*acide glucuronique* fournit aussi avec la *phloroglucine* et l'*acide chlorhydrique* les mêmes *réactions colorées* et les mêmes *bandes d'absorption dans le spectre* que les *pentoses* (1133).

Avec l'*amalgame de sodium*, l'*acide glucuronique* fournit, d'après Thierfelder (1121), de l'*acide gulonique*, qui cristallise sous forme de *lactone*.

D'après Hirschl (1134), la *phénylosazone* de l'*acide glucuronique*, lorsqu'on a chauffé pendant une heure, est jaune brun, amorphe, et fond à 150° . On ne peut la confondre avec la *glucosazone*, et elle n'entrave pas la formation de cette dernière.

Dibenzoate d'acide glucuronique $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3.(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^2)^2$. — Se produit, d'après Thierfelder (1131), lorsqu'on agite l'*acide glucuronique* avec le *chlorure de benzoyle* et la lessive de soude. Pâteux, puis durcissant, insoluble dans l'eau, réduit la liqueur de Fehling. Fond à 107° .

Anilido-glucuronate de potassium $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^6\text{K.C}^6\text{H}^5\text{Az}$. — Se produit par le *glucuronate de potassium* et l'*aniline*. Paillettes solubles dans l'eau ; *lévogyre*, fond à 177° .

Dérivé de la toluylène-diamine ($C^6H^9O^6K$) $_2Az^2.C^7H^6$. — S'engendre en partant de ses composants, ressemble au sel précédent.

Au sujet des dérivés lévogyres de l'acide glucuronique qui apparaissent dans l'urine à la suite de l'absorption de diverses substances, on donnera encore les indications suivantes :

Acide phénylglucuronique $C^6H^9O^7.C^6H^5$ (Külz [1135]). — On évapore l'urine de lapins auxquels on a fait prendre par jour 0^{gr},3 de phénol, et l'on extrait l'*acide phénylglucuronique* par agitation avec de l'alcool et de l'éther. On le sépare à l'état de sel basique, en précipitant par le sous-acétate de plomb.

Il cristallise en aiguilles asbestiformes, solubles dans l'eau chaude, fusibles vers 148°. Par ébullition avec de l'acide sulfurique, il se dédouble en *phénol* et *acide glucuronique* ; par suite, après ébullition avec de l'acide sulfurique, il réduit la *liqueur de Fehling*.

Sel de potassium. — Cristallisé, peu soluble dans l'alcool.

Sel de sodium. — Cristallisé.

Sel de baryum. — Ne cristallise pas.

Sel de plomb basique. — V. plus haut.

Acides hydroquinone-glucuronique, résorcine-glucuronique, thymol-glucuronique. — Ces acides conjugués de l'*acide glucuronique* s'engendent, d'après Külz (1135), après qu'on a administré à des lapins les substances en question. L'urine se montrait toujours *lévogyre*.

Ces acides et leurs sels ont été isolés de l'urine, comme on l'a dit pour l'*acide phénylglucuronique* (V. plus haut); cependant on ne les a pas obtenus cristallisés. Bouillis avec de l'*acide sulfurique étendu*, ils se dédoublent en leurs parties constituantes.

Acide terpénogluconique. — Prend naissance, d'après Külz (1135) (V. aussi Almen, Malmsten, Schmiedeberg, Vetlesen, cités par Külz [1135]), après absorption d'*essence de térébenthine*. L'acide et ses sels sont amorphes. Ils s'hydrolysent aisément et deviennent alors *réducteurs*. Comme produit de dédoublement, on obtient du *terpinol* $C^{10}H^{16}O$, sous forme d'huile.

Acide quinéthonique. — L'*acide quinéthonique* libre est $C^6H^9O^7.C^6H^4O.C^2H^5$; par ébullition avec des acides, il se dédouble, suivant Lehmann (1136), en donnant du *paraoxyphénétol* (*hydroquinone éthylique*).

Sel d'argent $C^{14}H^{19}O^9Az.$

Sel de potassium $C^{14}H^{17}O^8K.$

Acide dichlorothymolglucuronique



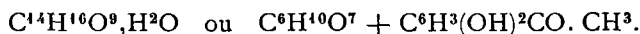
D'après Blum (1137), se sépare en aiguilles par addition d'*acide chlorhydrique* et d'*hypochlorite de sodium* à de l'*urine* humaine qui a été sécrétée à la suite d'absorption du *thymol*. Insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Fond à 125-126°. *Lévogyre* $[\alpha]_D = -66^\circ, 11$. Acide monobasique énergétique, soluble dans les alcalis, ne réduit *pas* la liqueur de Fehling.

Sel d'argent. — Précipité.

Sel de baryum $(C^6H^{24}Cl^2O^8)_2Ba.$ — Croûtes blanches.

Par distillation avec de l'acide sulfurique étendu, l'acide se dédouble en ses parties constituantes.

Acide résacétophénone-glucuronique,



D'après Nencki (1138), se sépare à la suite d'absorption de *résacétophénone* et s'obtient à l'état de sel de cuivre. Fines aiguilles blanches.

Sel de cuivre $C^{14}H^{14}O^9Cu + 4H^2O.$ — Aiguilles bleu pâle.

Acide paraoxypropio-phénone-glucuronique. — D'après Nencki (1138), se sépare de l'*urine* à la suite d'ingestion de *paraoxypropio-phénone*. Précipité par le sous-acétate de plomb. Un composé correspondant prend naissance à la suite d'absorption de *gallacétophénone*.



D'après BOUTROUX (1139), le *d-glucose* s'oxyde au contact d'une certaine espèce de bactéries et engendre alors un acide possédant la composition de l'*acide glucuronique*, mais s'en distingue en ce qu'il est lévogyre, cristallise avec de l'eau et fournit des sels cristallisés avec le calcium, le strontium, le cadmium, le plomb (V. aussi [1140]). L'acide est très soluble dans l'alcool.

$[\alpha]_D^{20} = -14^{\circ},5$, calculé pour $C^6H^{10}O^7$, en solution presque à 20/0.

Sel de calcium $(C^6H^9O^7)^2Ca + 3H^2O$. — Prismes clinorhombiques microscopiques.

Sel de strontium $(C^6H^9O^7)^2Sr + 3H^2O$. — Petites tables qui bientôt s'accolent intimement.

Sel de cadmium $(C^6H^9O^7)^2Cd + 2H^2O$. — Prismes clinorhombiques.

Sel de plomb $(C^6H^9O^7)^2Pb + 2H^2O$. — Cristaux qu'on obtient en traitant le sel de baryum par l'acétate de plomb.

Les solutions acides d'*azotate de bismuth* fournissent avec les *oxygluconates* des précipités qui, une fois lavés, s'enflamment lorsqu'on les chauffe, et qui renferment peut-être un autre acide.

APPENDICE AUX ACIDES HEXONIQUES

Maltol $C^6H^6O^3$

Sous ce nom, Brand (1141) décrit des cristaux qui s'engendrent lorsqu'on torréfie du *malt d'orge* humide, particulièrement quand on prépare ce qu'on appelle du « café de malt »; Kiliani et Bazlen (1142) les ont étudiés de plus près. On recueille une liqueur distillée, qui, par le chlorure ferrique, se colore en rouge intense, à la façon de l'acide salicylique et, en agitant celle-ci avec de l'éther, ou mieux du *chloroforme*, on obtient un résidu d'évaporation qui cristallise. Le *maltol* se purifie par sublimation. Longues aiguilles fusibles à 159° (pour la forme cristalline, V. [1142, a]); peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude. Très soluble dans le chloroforme, plus difficilement dans l'alcool et l'éther, pas du tout dans l'éther de pétrole.

Le *maltol* offre le caractère d'un phénol. C'est un acide faible, il réduit à chaud la *liqueur de Fehling*, se colore en rouge par le *chlorure ferrique*, mais non par le réactif de Millon, tandis que l'acide salicylique en solution se colore en rouge par ce dernier, à chaud. Il est différent du pyrogallol, de la phloroglucine et de l'oxyhydroquinone. Il doit résulter du *glucose* ou du *maltose* par perte d'eau. Peut-être est-ce un *acide méthylpyroméconique* (1142). Les sels s'obtiennent en dissolvant l'acide dans

les alcalis étendus et ajoutant les solutions des sels métalliques convenables.

Sel de calcium $(C^6H^5O^3)_2Ca + 5H^2O$. — Fines aiguilles.

Sel de cuivre $(C^6H^5O^3)_2Cu$. — Petites aiguilles.

Sel de zinc $(C^6H^5O^3)_2Zn + H^2O$. — Aiguilles.

Maltol monobenzoïque $C^6H^5O^2.C^7H^5O^2$. — S'engendre avec le chlorure de benzoyle et la soude. Cristaux fusibles à 115-116°.

Le *maltol*, traité par le *permanganate de potassium* et par l'*oxyde d'argent*, fournit de l'*acide acétique*.

Acides heptoniques $C^7H^{14}O^8$

Acides monobasiques et heptatomiques à sept atomes de carbone

I. — Acides glucoheptoniques $C^7H^{14}O^8$

V. leur configuration (3, a, p. 3215).

α. — Acide α-glucoheptonique $C^7H^{14}O^8$

Syn. : *Acide dextrose-carbonique* (V., première partie, p. 61).

E. Fischer (1143) l'a tiré en assez grande proportion du produit d'addition du *d-glucose* (*dextrose*) avec l'*acide cyanhydrique*. On fait digérer à 28°, pendant six jours, 5 kilogrammes de *glucose*, 25 litres d'*acide cyanhydrique* à 3 0/0 et 10 centimètres cubes d'*ammoniaque*; on fait bouillir avec un excès de baryte, jusqu'à complet départ de l'*ammoniaque*. Après précipitation de la baryte par l'*acide sulfurique* et évaporation, il cristallise de la *lactone α-glucoheptonique* $C^7H^{12}O^7$. Dans la liqueur mère il reste de l'*acide β-glucoheptonique*. L'*acide α* se forme aussi en partie lorsqu'on chauffe l'*acide β* avec de la *pyridine*. Point de fusion, 145-148° (1144). Lévygyre : $[\alpha]_D = - 55^{\circ},3$.

L'*amalgame de sodium* en solution acide transforme la *lactone α-glucoheptonique* en *α-glucoheptose*. Par l'*acide azotique*, il s'engendre un *acide α-gluco-pentoxypimclique* (1209, 1210).

Sel de calcium $(C^7H^{13}O^8)^2Ca$. — Gommeux (1144).

Phénylhydrazide $C^7H^{13}O^7.Az^2H^2.C^6H^5$. — Fond à 172°.

β . — Acide β -glucoheptonique $C^7H^{14}O^8$

D'après E. Fischer (1143), si l'on fait bouillir les eaux-mères précédentes avec de la *brucine* et de l'eau, on obtient le *sel de brucine* qu'on fait recristalliser dans l'alcool et qu'on décompose alors par la baryte. La *brucine* est éliminée par filtration et par l'alcool, et le *glucoheptonate* est débarrassé de baryte par l'acide sulfurique. Le sirop fournit des cristaux de :

Lactone β -glucoheptonique $C^7H^{12}O^7$. — Aiguilles, à réaction neutre, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, à froid. Lévygyre : $[\alpha]_D = -67,7$; on observe d'abord de la multirotation. Point de fusion, 131-132°. Si l'on chauffe, à 140°, 1 partie de lactone 1 partie de pyridine et 5 parties d'eau, l'acide β se convertit partiellement en acide α .

Par l'amalgame de sodium en solution acide, il se fait du β -glucoheptose. Par l'acide azotique, il s'engendre de l'acide β -glucopentoxypimélique (1210).

Le *sel de cadmium* est cristallisé.

Les *sels de baryum* et de *calcium* n'ont encore été obtenus qu'amorphes.

Le *sous-acétate de plomb* fournit, surtout à chaud, un précipité de *sel de plomb*.

Phénylhydrazide $C^7H^{13}O^7.Az^2H^2.C^6H^5$. — S'obtient en chauffant avec de la *phénylhydrazine* et ajoutant de l'alcool absolu. Lamelles, plus solubles dans l'eau que la *phénylhydrazide α -glucoheptonique*, fusibles à 130-132°.

II. — Acides mannoheptoniques $C^7H^{14}O^8$

Il existe les composés droit, gauche et inactif.

α . — Acide *d*-mannoheptonique $C^7H^{14}O^8$

Syn. : *Acide mannose-carbonique*.

Fischer, Hirschberger (1133) et Passmore (1134), par addition d'*acide cyanhydrique*, l'ont retiré soit du *mannose* pur, soit du

sirop brut de *mannose* provenant des *tournures d'ivoire végéta.* On prend 50 grammes de *mannose*, 250 grammes d'eau, 18 centimètres cubes d'acide cyanhydrique et 1 goutte d'ammoniaque; au bout de trois jours, l'amide de l'acide se dépose en abondance. Par ébullition avec de la baryte, on prépare le *sel de baryum* et, de celui-ci, on tire l'*acide* et sa *lactone*.

Acide d-mannoheptonique $C^7H^{14}O^8$. — Cristallise en petits prismes dans les solutions assez concentrées. Fond à 175° . Faiblement *lévogyre*. Si on le chauffe, ou si l'on fait bouillir sa solution, il se transforme en *lactone*; cette transformation se fait même en partie, lors du séjour de l'acide dans le dessiccateur à acide sulfurique.

Lactone d-mannoheptonique $C^7H^{12}O^7$. — Après avoir évaporé l'acide à sec, on le fait cristalliser dans l'alcool. Aiguilles fusibles à $148-150^\circ$; saveur sucrée; *lévogyre*: $[\alpha]_D = -74^\circ,2$.

Sel de baryum $(C^7H^{13}O^8)^2Ba$. — Microcristallin, peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool.

Sel de strontium $(C^7H^{13}O^8)^2Sr$. — Indistinctement cristallisé (Fischer et Hartmann [1153]).

Sel de calcium $(C^7H^{13}O^8)^2Ca$. — Aiguilles solubles dans 30 parties d'eau chaude.

Sel de cadmium $(C^7H^{13}O^8)^2Cd$. — Aiguilles solubles dans 100 parties d'eau chaude.

Sel de strychnine (1153). — Se prépare à l'aide de ses éléments; cristallisé, se dédouble déjà lorsqu'on le fait bouillir avec de l'alcool.

Sel de brucine $C^{23}H^{26}Az^2O^4.C^7H^{14}O^3$, avec un peu d'eau. — Cristaux d'apparence cubique, fusibles à 161° , très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu.

Phénylhydrazide $C^7H^{13}O^7.Az^2H^2.C^6H^3$. — S'obtient (1156) en faisant bouillir le *sel de baryum* avec du carbonate de sodium, filtrant, neutralisant par l'acide acétique et chauffant avec de l'*acétate de phénylhydrazine*. Petits prismes fusibles à $220-223^\circ$, solubles dans l'eau chaude.

L'*acide d-mannoheptonique* donne (1153), avec l'*acide iodhydrique* et le phosphore rouge, de l'*acide heptylique normal* (heptanoïque) $C^7H^{14}O^2$.

Avec l'*acide azotique*, d'après Fischer et Hartmann (1155), il engendre de l'*acide manno-pentoxypimélique* $C^7H^{12}O^9$.

β. — Acide *l*-mannoheptonique $C^7H^{14}O^8$

Son nitrile s'engendre, d'après E. Fischer et Smith (1137), par addition d'*acide cyanhydrique* au *l*-mannose, et l'*acide* s'obtient d'abord à l'état de *sel de baryum*, puis de *lactone*.

Lactone l-mannoheptonique $C^7H^{12}O^7$. — Cristaux peu solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther; réaction neutre; fond à 153-155°; *dextrogyre*: $[\alpha]_D = + 75^{\circ},4$.

Sel de baryum $(C^7H^{13}O^8)_2Ba$. — Cristaux peu solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool.

Phénylhydrazide $C^7H^{13}O^7.Az^2H^2.C^6H^5$. — Se dépose bientôt à l'état cristallin, lorsqu'on chauffe les solutions de lactone avec de l'acétate de phénylhydrazine; fond à 220°.

γ. — Acide *i*-mannoheptonique $C^7H^{14}O^8$

Cristallise d'une solution mixte des *acides droit et gauche* et résulte aussi de l'addition de l'*acide cyanhydrique* au *i*-mannose.

La *lactone* $C^7H^{12}O^7$ cristallise en aiguilles, est un peu plus soluble que ses composants, fond à 85°; saveur sucrée.

Sel de calcium $(C^7H^{13}O^8)_2Ca + H^2O$. — Se dépose sous forme de poudre cristalline, lorsqu'on fait bouillir la *lactone* avec du carbonate de calcium.

Phénylhydrazide $C^7H^{13}O^7.Az^2H^2.C^6H^5$. — S'engendre aisément sous l'action de la chaleur. Petites aiguilles brillantes, fusibles à 225°.

III. — Acide galaheptonique $C^7H^{14}O^8$

Syn. : *Acide galactose-carbonique, acide hexa-oxyheptylique.*

S'engendre, d'après Maquenne (1148) et Kiliani (1149), en traitant le *galactose* par l'*acide cyanhydrique* étendu et une goutte d'ammoniaque. Le *galactose* se dissout, et il se sépare l'*amide de l'acide*. On fait bouillir avec de la chaux ou de la baryte et l'on tire l'acide de ses sels.

Acide galaheptonique $C^7H^{14}O^8$. — Fines aiguilles très solubles, fusibles à 145°, perdant leur eau lors de la fusion.

Lactone galaheptonique $C^7H^{12}O^7$. — Se produit, d'après E. Fischer et Behringer (1150), lorsqu'on évapore l'acide au bain-marie. Cristaux fusibles à 149-150°.

Par l'acide azotique, il s'engendre, d'après Kiliani (1151), de l'acide galapentoxypimélique, et sa monoaldéhyde (aldéhyde galaheptonique, V. plus bas).

D'après Kiliani, l'acide galaheptonique, traité par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, fournit de l'acide heptylique normal et la lactone de l'acide γ -oxyheptylique normal.

Suivant Fischer et Behringer (1150), il fournit, par l'amalgame de sodium en solution acide, du galaheptose $C^7H^{11}O^7$.

Sel de potassium $C^7H^{13}O^8K + H^2O$. Prismes très solubles (1149).

Sel de baryum $(C^7H^{13}O^8)^2Ba$. — Aiguilles microscopiques (1148), lentement solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 5^{\circ},5$ environ.

Sel de calcium. — Obtenu amorphe jusqu'ici.

Amide $C^7H^{13}O^7.AzH^2$. — Aiguilles peu solubles dans l'eau. Cristallise de l'acide acétique chaud. Fond à 194°.

E. Fischer est sur le point de fournir (V. [1151]) des indications sur un second acide galaheptonique et sur ses dérivés.

IV. — Acide *d*-fructoheptonique $C^7H^{10}O^8$

Syn. : *Acide lévuloheptonique, acide lévulose-carbonique.*

Voir, première partie, p. 86. L'acide fructoheptonique ne possède pas une chaîne de carbure normal et se distingue, d'après cela, des autres acides heptoniques. D'après Kiliani et Düll (1145), on prépare cet acide de la façon indiquée antérieurement, en ayant soin d'opérer rapidement et de bien refroidir. On mélange 10-20 grammes de sirop de lévulose à 20-30 0/0 d'eau avec la quantité équivalente d'acide cyanhydrique à 50 0/0 et une goutte d'ammoniaque, et l'on place le vase dans l'eau froide. Il se dépose bientôt une cyanhydrine ou nitrile, qu'on essore au bout d'une heure et qu'on sèche. On la détruit ensuite par l'acide chlorhydrique, et l'on évapore au bain-marie ; on chasse alors l'ammoniaque par la baryte, et, après précipitation de la baryte par l'acide sulfurique, on obtient un sirop et la lactone cristallisée $C^7H^{12}O^7$.

D'après E. Fischer (1146), la *lactone*, traitée par l'*amalgame de sodium*, fournit un sucre (le *fructoheptose* $C^7H^{14}O^7$). Oxydée par 2 parties d'*acide azotique* de densité 1,1, la *lactone fructoheptonique* engendre l'*acide tétroxy-normalbutane-tricarbonique* $CO.OH.CHOH.CHOH.COH (CO.OH)^2$ tribasique (Düll [1147]).

Fructoheptonate d'ammonium $C^7H^{13}O^8.AzH^4$. — Se produit, d'après Düll (1147), avec la lactone et l'ammoniaque. Prismes.

Phénylhydrazide. — Fond à 162° (Kiliani et Düll).

APPENDICE AUX ACIDES HEPTONIQUES

Acide rhamnoheptonique $C^8H_{14}O^8$

Acide monobasique et heptatomiques à 8 atomes de carbone.
V. la note de la p. 465.

Cet acide résulte, d'après Fischer et Piloty (1158), de l'addition d'*acide cyanhydrique* au *rhamnohexose*.

30 grammes de *rhamnohexose*, 120 grammes d'eau, 6 grammes d'*acide cyanhydrique* anhydre déposent, au bout de deux jours, des cristaux de l'amide de l'acide précédent. On fait bouillir avec de la baryte, et l'on obtient le sel de baryum de l'acide, puis de celui-ci, par l'acide sulfurique, l'*acide* libre. On évapore, ce qui donne la *lactone* cristallisée.

Lactone rhamnoheptonique $C^8H^{14}O^7$. — Petites aiguilles très solubles dans l'eau, moins solubles dans les alcools méthylique et éthylique, insolubles dans l'éther. Dextrogyre : $[\alpha]_D = +55^\circ,6$; la rotation reste constante.

L'*amalgame de sodium* le change en *rhamnoheptose*.

Avec l'*acétate de phénylhydrazine*, il s'engendre l'*hydrazide* de l'acide.

Hydrazide rhamnoheptonique $C^8H^{15}O^7.Az^2H^2C^6H^5$. — Les solutions à 10 0/0 de lactone fournissent avec la phénylhydrazine au bain-marie, au bout de trois quarts d'heure, l'*hydrazide* qui cristallise pour la plus grande partie, par refroidissement. Fines aiguilles blanches, groupées en boule, fusibles à 215° , très peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, assez solubles dans l'eau chaude.

Monoaldéhyde galapentoxypimélique $C^7H^{10}O^7$

Syn. : *Aldéhyde galaheptonique.*

Cet acide, qui renferme un groupe aldéhydique à la place de CH^2OH de l'acide galaheptonique et est, par suite, analogue à l'acide glucuronique, se produit, d'après Kiliani (1151), lors de l'oxydation de l'*acide galaheptonique* par l'acide azotique, en même temps que l'*acide galapentoxypimélique*, et sa lactone se dépose en grands cristaux.

Lactone $C^7H^{10}O^7$. — Tables épaisses, fusibles à 205° - 206° , réaction neutre, réduit fortement la liqueur de Fehling. Traitée par l'eau de brome, fournit de l'acide pentoxypimélique.

Hydrazone $C^7H^{10}O^6.Az^2H.C^6H^5$. — Petits prismes microscopiques, fusibles à 166° , peu solubles.

Acides octoniques $C^8H^{16}O^9$

Acides monobasiques et octatomiques, à huit atomes de carbone

I. — Acides gluco-octoniques $C^8H^{16}O^9$

Par l'action de l'*acide cyanhydrique* sur l' α -*glucoheptose* (E. Fischer [1159]), il s'engendre les nitriles des deux acides isomères. Par ébullition avec de la baryte, on chasse l'ammoniaque qui s'est formée, et, après évaporation, on obtient des cristaux d' α -*gluco-octonate* de baryum, tandis que le sel β reste en solution dans les eaux-mères.

 α . — Acide α -gluco-octonique $C^8H^{16}O^9$

On décompose le sel de baryum par l'acide sulfurique. Par évaporation le sirop se prend en une masse cristalline de *lactone*. On la fait recristalliser dans l'alcool méthylique.

Lactone α -*gluco-octonique* $C^8H^{14}O^8$. — Très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, réaction neutre ; *dextrogyre* :

$$[\alpha]_D = + 45^{\circ},9.$$

Traité par l'*amalgame de sodium* en solution acide, la *lactone* fournit le *gluco-octose*.

Si l'on chauffe avec de la *pyridine*, il y a transformation partielle en *acide β -gluco-octonique*.

Sel de baryum ($C^8H^{15}O^9$)²Ba. — V. plus haut. Fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide.

Sel de calcium. — Fines aiguilles flexibles, très solubles.

Sel de cadmium. — Aiguilles très solubles.

Phénylhydrazide. — Fines aiguilles incolores, fusibles vers 215°.

β . — **Acide β -gluco-octonique** $C^8H^{16}O^9$

Se produit par le *gluco-heptose* et l'*acide cyanhydrique*, en même temps que l'*acide α* , surtout lorsque la température est maintenue vers 40°.

L'eau-mère de *α -gluco-octonate de baryum*, après décomposition par l'*acide sulfurique*, fournit un sirop d'où cristallise la *lactone* de l'*acide β* .

Cette dernière résulte encore, par transposition partielle de l'*acide α -gluco-octonique*, lorsqu'on chauffe celui-ci avec de la *pyridine*.

Lactone β -gluco-octonique $C^8H^{14}O^8$. — Prismes et aiguilles très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool méthylique ou éthylique à chaud. Fond à 186-188°. Rotation constante à droite, $[\alpha]_D = +23,6$. L'*amalgame de sodium* la convertit en un sucre (le *β -gluco-octose*).

Le *sel de baryum* a été obtenu sous forme de gomme.

La *phénylhydrazide* est très soluble dans l'eau froide. L'alcool la précipite d'un mélange chauffé de *lactone* et de *phénylhydrazine*. Aiguilles fusibles à 170-172°.

II. — **Acide *d*-manno-octonique** $C^8H^{16}O^9$

Résulte, d'après E. Fischer et Passmore (1160), du *d-mannoheptose* traité par l'*acide cyanhydrique* et l'*ammoniaque*; l'*amide* se précipite alors en partie. On fait bouillir avec de la *baryte*, etc.; on purifie le sirop obtenu en le transformant à l'état d'*hydrazide*

et, après avoir remis en liberté l'acide, on obtient la *lactone* cristallisée.

Lactone manno-octonique $C^8H^{14}O^3$. — Cristaux, fusibles à 167-170°, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool chaud. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -43^{\circ},6$.

APPENDICE AUX ACIDES OCTONIQUES

Acides monobasiques et octatomiques, à neuf atomes de carbone
(V. la note de la p. 465)

Acide rhamno-octonique $C^9H^{18}O^9$

Acide préparé par Fischer et Piloty (1158) par *addition d'acide cyanhydrique* au *rhamnoheptose* $C^8H^{16}O^7$.

6 grammes de *rhamnoheptose*, 24 grammes d'eau et 0^{gr},73 d'*acide cyanhydrique* anhydre fournissent, après trois jours, à 40°, des cristaux de l'*amide* de l'acide. Si l'on décompose par la baryte et qu'on mette en liberté l'acide par l'acide sulfurique, on obtient de l'acide rhamno-octonique, et celui-ci cristallise à l'état de *lactone*. Pour avoir une purification complète, on le combine à la phénylhydrazine et on le sépare de son hydrazide.

Lactone rhamno-octonique $C^9H^{16}O^8$. — Aiguilles incolores groupées autour d'un centre, fusibles à 171-172°. *Lévogyre*: $[\alpha]_D = -50^{\circ},8$ (1161). Très soluble dans l'eau et dans l'alcool, assez peu soluble dans l'acétone.

Phénylhydrazide rhamno-octonique $C^9H^{17}O^8.Az^2H^2.C^6H^5$. — S'engendre lorsqu'on chauffe au bain-marie l'acide avec de l'*acétate de phénylhydrazine*. Fines aiguilles blanches très peu solubles dans l'eau, même à chaud, fusibles vers 220°.

L'acide est réduit par l'*amalgame de sodium* en solution acide.

Acides nononiques $C^9H^{18}O^{10}$

Acides monobasiques, ennéatomiques à neuf atomes de carbone

I. — Acide gluconononique $C^9H^{18}O^{10}$

Il se produit, d'après E. Fischer (1162), par addition d'*acide cyanhydrique* à l'*α-gluco-octose* et décomposition du *nitrile* par la baryte. Il se forme vraisemblablement dans cette réaction deux isomères; on a obtenu celui des deux acides qui se dépose le plus aisément comme sel de baryum; 60 grammes d'*octose* ont fourni 43 grammes de sel de baryum brut.

α. — Acide α-gluconononique $C^9H^{18}O^{10}$

Le sel de baryum purifié par recristallisation fournit un sirop formé de l'acide et de la *lactone* (soit $C^9H^{16}O^9$). Le sirop est *dextrogyre*.

Le sirop, traité par l'*amalgame de sodium* en solution acide, engendre du *glucononose*.

Sel de baryum ($C^9H^{17}O^{10}$)²Ba. — Fines aiguilles, assez solubles dans l'eau.

Sels de calcium et de cadmium. — Gommeux, assez solubles.

Phénylhydrazide $C^9H^{17}O^9.Az^2H^2.C^6H^5$. — Se dépose aussitôt par refroidissement après qu'on a chauffé ses éléments pendant une heure. Cristallin, fusible à 234°.

β. — Acide β-gluconononique

Il est vraisemblablement contenu dans les eaux-mères du *α-glucononate de baryum*. On retire de ces eaux-mères une *phénylhydrazide* qui est plus soluble que celle de l'acide α et fond environ 40° plus bas que celle-ci.

II. — Acide mannonononique $C^9H^{18}O^{10}$

Résulte, d'après Fischer et Passmore (1160), du *manno-octose* et de l'*acide cyanhydrique* et se purifie par séparation sous forme d'hydrazide.

Lactone mannonononique $C^9H^{16}O^9$. — Très fines aiguilles, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool chaud, fusibles à 175-177°. Saveur sucrée. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = -41^\circ$.

Hydrazide $C^9H^{17}O^9$. Az^2H^2 . C^6H^3 . — Aiguilles très peu solubles dans l'eau chaude, plus solubles dans l'acide acétique à 30 0/0. Fond vers 254°.

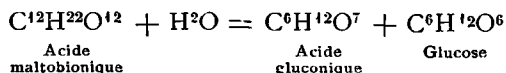
ACIDES DÉRIVÉS DES BIOSES

I. — Acide maltobionique $C^{12}H^{22}O^{12}$

C'est un *acide glucosido-gluconique*, obtenu par E. Fischer et J. Meyer (1164) en oxydant le *maltose* par le *brome*. On le tire des liqueurs en question, en précipitant par l'acétate basique de plomb, décomposant le précipité par l'acide sulfhydrique, etc. Sirop incolore, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il ne réduit pas directement la liqueur de Fehling, mais bien après ébullition avec les acides.

Sel de calcium $(C^{12}H^{21}O^{12})^2Ca$. — Masse blanche et dure, très soluble dans l'eau.

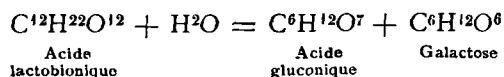
Si l'on chauffe avec de l'acide sulfurique étendu, il y a hydrolyse en *acide gluconique* et *glucose* :

II. — Acide lactobionique $C^{12}H^{22}O^{12}$

C'est un *acide galactosido-gluconique* résultant, d'après Fischer et Meyer (1163), de l'oxydation du *sucré de lait* par le *brome*. On mélange 1 partie de lactose, 7 parties d'eau et 1 partie de brome; au bout de deux jours, on chasse l'excès de brome par un courant d'air ou d'acide sulfhydrique, on précipite l'acide bromhydrique par le carbonate de plomb ou l'oxyde d'argent, et, après avoir concentré la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse, on la traite par l'acide acétique cristallisable. Il reste une masse pâteuse qu'on dissout dans l'eau. On précipite l'acide lactobionique par l'acétate basique de plomb, on décompose le précipité

par l'acide sulfhydrique, et, après avoir concentré le sirop, on précipite l'acide par l'alcool et l'éther.

Sirop, ne réduit pas la liqueur de Fehling. Le chauffage avec des acides étendus produit l'hydrolyse en *acide gluconique* et *galactose* et, par suite, fait apparaître le pouvoir réducteur :



L'acide décompose les carbonates.

Sel de calcium $(\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{O}^{12})_2\text{Ca}$.

Sel de baryum $(\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{O}^{12})_2\text{Ba}$. — Tous deux sont gommeux, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu.

De même pour le *sel de cadmium*, et le *sel neutre de plomb*; le *sel basique de plomb* est insoluble dans l'eau.

La constitution des *acides lactobionique* et *maltobionique* doit être semblable à celle des *acides glycosido-gluconiques* (v. p. 419) préparés en partant de l'*acide gluconique* et du *glucose*, du *galactose* et de l'*arabinose*; et ces derniers acides obtenus par Fischer et Beensch (1166), qu'on trouvera décrits avec leurs glycoses respectifs, pourraient se ranger parmi ces *acides bioniques*.

III. — Acide maltose-carbonique $\text{C}^{13}\text{H}^{24}\text{O}^{13}$

Il se produit, d'après Reinbrecht et E. Fischer (1165), lorsqu'on traite le *maltose* par l'*acide cyanhydrique* et qu'on décompose le produit par la baryte. Amorphe, analogue à l'*acide lactose-carbonique*.

L'*acide sulfurique étendu* l'hydrolyse en *glucose* et *acide α -glucoheptonique*.

Sels de calcium $(\text{C}^{13}\text{H}^{23}\text{O}^{13})_2\text{Ca}$ (séché à 105°). — Amorphe.

IV. — Acide lactose-carbonique $\text{C}^{13}\text{H}^{24}\text{O}^{13}$

Il résulte, d'après Reinbrecht et E. Fischer (1165), du *lactose* par addition d'*acide cyanhydrique*, puis décomposition du produit par la baryte. Amorphe, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Non réducteur.

L'acide sulfurique étendu opère à l'ébullition l'hydrolyse en galactose et acide glucoheptonique.

Sel de calcium $(C^{13}H^{22}O^{13})^2Ca$ (séché à 108°). — Amorphe, très soluble.

Les sels de baryum et de strontium sont analogues.

Acides bibasiques dérivés des sucres

I. — Acides trioxyglutariques $C^5H^8O^7$

Acides bibasiques et pentatomiques, à cinq atomes de carbone



V. la configuration, p. 347.

I. — Acide arabino trioxyglutarique $C^5H^8O^7$

Acide optiquement actif, dérivé de l'arabinose,
du sorbose et du rhamnose

D'après Kiliani (1167), on chauffe pendant six heures, à 35°, 1 partie d'arabinose avec 2,5 parties d'acide azotique de densité 1,2; on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, on dissout dans l'eau, on fait bouillir avec du carbonate de calcium et l'on filtre. Le sel calcique se dépose par refroidissement, et aussi après concentration de l'eau-mère.

On procède de même, suivant Kiliani et Scheibler (1168), avec le sorbose et, d'après Will et Peter (1169), avec le rhamnose.

Par l'acide oxalique, on obtient l'acide libre, acide trioxyglutarique $C^5H^8O^7$, petits mamelons blancs, fusibles à 127°; on n'a pas affaire à un acide-lactone. Indifférent vis-à-vis de la liqueur de Fehling. Lévogyre: $[\alpha]_D = - 22^{\circ},7$ (1170). La rotation demeure constante.

Sel de potassium $C^5H^6O^7K^2$. — S'obtient en traitant le sel de calcium par le carbonate de potassium. Tables ou prismes clinorhombiques incolores (Haushofer [1168]); ne forme pas, par

l'acide acétique, de sel acide. Dextrogyre: $[\alpha]_D = +9^{\circ},5$ environ.

Sel d'ammonium. — Aiguilles.

Sel de calcium $C^3H^6O^7Ca + 3H^2O$. — (V. plus haut.) S'obtient en traitant le sel de potassium par le chlorure de calcium.

Sel de baryum $C^3H^6O^7Ba$ (à 100°). — Précipité (1169).

Sel de plomb $C^3H^6O^7Pb + H^2O$. — S'obtient par le sel de potassium et l'azotate de plomb (1169).

Sel d'argent $C^3H^6O^7Ag^2$. — S'obtient en traitant le sel de potassium par l'azotate d'argent; précipité volumineux, devient bientôt cristallin.

II. — Acide xylotrioxyglutarique $C^3H^8O^7$

Acide optiquement inactif du xylose

D'après E. Fischer (1170), on chauffe, pendant huit heures, à 40° , 2 parties de *xylose* et 2,5 parties d'acide azotique de densité 1,2; puis on évapore, on dissout, on fait bouillir avec du carbonate de calcium. De la liqueur filtrée on tire le *sel de calcium*, et de ce dernier, par l'acide oxalique, l'*acide libre*, qui cristallise en tables incolores allongées suivant une direction. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins dans l'acétone, presque insoluble dans le chloroforme et dans l'éther; fusible à 132° (1171). Par évaporation il ne forme pas d'*acide-lactone*. Il est optiquement inactif.

Sel de potassium $C^3H^6O^7K^2 + 2H^2O$. — Petites tables hexagonales.

Sels de calcium $C^3H^6O^7Ca$. — Lorsqu'il est bien pur, il est très peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Sels de plomb, de baryum, d'argent. — Se précipitent par les solutions des sels métalliques correspondants, des solutions de l'acide libre ou du sel potassique.

Phénylhydrazide. — Se précipite lorsqu'on chauffe avec la phénylhydrazine. Lamelles incolores, se ramollissant à 175° , fond vers 210° .

Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, l'*acide trioxyglutarique* se transforme en *acide glutarique* $C^3H^8O^4$.

III. — Acide ribotrioxylglutarique $C^5H^8O^7$

Acide optiquement inactif, tiré de l'acide ribonique

D'après E. Fischer et Piloty (1172), on évapore au bain-marie 10 grammes de *lactone ribonique* avec 25 grammes d'acide azotique de densité 1,2, on dissout le résidu, on fait bouillir avec du carbonate de calcium, et la liqueur filtrée dépose par refroidissement le *sel de calcium*, peu soluble. De celui-ci, par l'acide oxalique, on tire l'acide libre qui cristallise sous forme d'*acide-lactone*.

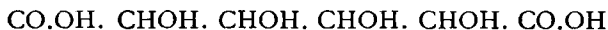
Acide-lactone trioxylglutarique $C^5H^8O^6$. — Petites aiguilles dures, incolores, fusibles à 170-171°. Optiquement inactif. Se transforme par l'acide iodhydrique et le phosphore en *acide glutarique*.

Sel de potassium. — Sirop épais.

II. — Acides tétroxyadipiques, sacchariques
ou glycosacchariques $C^6H^{10}O^8$

Acides bibasiques et hexatomiques, à six atomes de carbone

Ce sont des *acides tétroxyadipiques* ou *tétrahydroxyladipiques* :



(Voir leur configuration, p. 340 et 341).

I. — Acides glucosacchariques $C^6H^{10}O^8$

Ce sont les *acides sacchariques* proprement dits, tirés des *glucoses* par *oxydation*.

Premier anhydride, lactone-acide saccharique $C^6H^8O^7$.

Deuxième anhydride, dilactone saccharique $C^6H^6O^6$.

Il existe des *acides sacchariques droit, gauche et inactif*.

α . — Acide *d*-saccharique $C^6H^{10}O^8$ et sa lactone-acide $C^6H^8O^7$

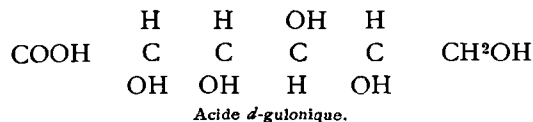
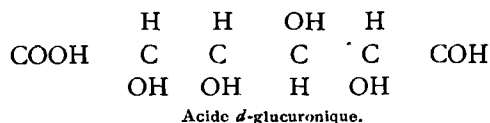
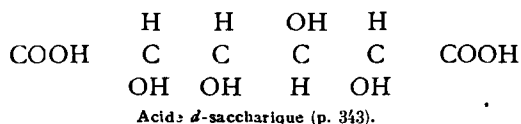
Syn. : *Acide saccharique ordinaire* (V. première partie, p. 300).

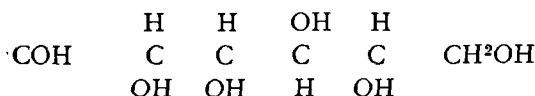
Pour la préparation, d'après Sohst et Tollens (1173), il faut ajouter que, après qu'on a évaporé 100 grammes d'amidon, 100 grammes d'eau, 500 centimètres cubes d'*acide azotique*, de densité 1,15, et dissous dans l'eau le résidu, il faut continuer l'addition de carbonate de potassium, jusqu'à ce que la liqueur reste encore *alcaline*, même après ébullition, parce qu'autrement la liqueur pourrait encore renfermer de l'*acide-lactone*.

L'*acide saccharique* résulte, d'après Gans et Tollens (1174), de l'oxydation de toutes les substances renfermant ou donnant par hydrolyse du *d*-*glucose*, et le dépôt de *saccharate* de potassium ou d'argent est une réaction pour les groupes de *d*-*glucose*. Suivant E. Fischer (1175), l'*acide gulonique* fournit aussi de l'*acide saccharique*, et il en serait de même pour l'*acide glucuronique* et le *gulose*, en sorte que les conclusions précédentes doivent être élargies à ce point de vue.

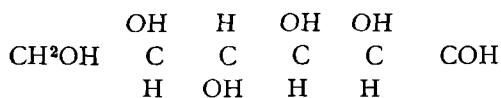
L'*acide-lactone saccharique*, d'après E. Fischer et Piloty (1177), traité par l'amalgame de sodium en solution acide, fournit des *acides glucuronique* et *d*-*gulonique*.

Dans la transformation de l'*acide saccharique* en *acides glucuronique*, *gulonique* et *gulose*, on observe les transformations suivantes (V. p. 355) :





d-gulose, ou (p. 340) :



d-gulose.

D'après E. Fischer et Crossley (1178), l'*acide saccharique*, traité par le permanganate de potassium et la potasse, fournit de l'*acide tartrique droit*.

Par une longue ébullition avec de l'*acide chlorhydrique concentré*, au réfrigérant ascendant, l'*acide saccharique* fournit, suivant Schrötter (1190), de l'*acide déhydromucique* (furfurane-dicarbonique).

Saccharate acide de potassium $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^8\text{K}$. — Faiblement *dextrogyre*, la rotation augmente lorsqu'on fait bouillir avec l'*acide chlorhydrique* (dans le tube de 20 centimètres, une solution à 50/0 tourne de $+ 3^\circ$).

Diphénylhydrazide saccharique $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6(\text{Az}^2\text{H}^2.\text{C}^6\text{H}^5)^2$. — Obtenue par Maquenne (1179) avec l'*acide saccharique*, le *chlorhydrate de phénylhydrazine* et l'*acétate de sodium*; blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais se dissout à chaud dans une solution alcoolique de potasse et recristallise par refroidissement.

Avec l'*acide sulfurique* et le *chlorure ferrique*, elle fournit la réaction rouge des phénylhydrazides. Fond à 240° . Elle est très semblable à l'*hydrazide de l'acide métasaccharique* ou *l-mannosaccharique*.

Traité par l'*anhydride acétique* et l'*acide sulfurique concentré*, le *saccharate de potassium* fournit, d'après Maquenne (1179), la *dilactone saccharique diacétique* $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^4(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$; petites tables rhombiques peu solubles, fusibles à 188° (V. Kiliani [1180]).

β. — *Acide l-saccharique* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^8$

Prend naissance lorsqu'on traite l'*acide l-gluconique* par trois fois son poids d'*acide azotique* de densité 1,13. Après avoir éva

poré, on traite la masse par le carbonate de potassium, puis l'acide acétique, et l'on prépare ainsi le *sel monopotassique* (V. *Acide d-saccharique*).

Sel acide de potassium $C^6H^9O^8K$. — Aiguilles ou prismes incolores, peu solubles dans l'eau, ressemblant beaucoup au *d-saccharate* monopotassique. *Faiblement lévogyre*; si l'on fait bouillir la solution avec un peu d'acide chlorhydrique, la lactone *l-saccharique* mise en liberté devient *fortement lévogyre* (une solution de sel à 5 0/0, dans le tube de 20 centimètres, tourne de -3°).

Sel d'argent $C^6H^8O^8Ag^2$. — Se précipite par l'azotate d'argent du sel de potassium neutralisé par l'ammoniaque. Précipité floconneux.

Diphénylhydrazide l-saccharique. — Voir la combinaison droite. Petites lamelles fusibles à 213-214°.

γ. — *Acide i-saccharique* $C^6H^{10}O^8$

Il s'engendre lorsqu'on oxyde l'*acide i-gluconique* par l'acide azotique.

Sel monopotassique $C^6H^9O^8K$. — Très fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide. Prend naissance par le mélange des *saccharates acides de potassium droit et gauche*; *optiquement inactif*.

Diphénylhydrazide. — Lamelles presque incolores, fusibles à 209-210°.

II. — *Acides mannosacchariques* $C^6H^{10}O^8$

Acides-lactones $C^6H^8O^7$ et *dilactones* $C^6H^6O^6$.

Les *acides mannosacchariques* s'engendent lorsqu'on oxyde par l'acide azotique les *mannoses* ou les *acides mannoniques*. Comme l'*acide l-arabinose-carbonique* n'est autre que l'*acide l-mannonique* de Fischer, la *lactone métasaccharique* de Kiliani (première partie, p. 315), tirée de l'*acide l-arabinose-carbonique*, est, par suite, identique avec la *dilactone* de l'*acide l-mannosaccharique*.

α . — Acide *d*-mannosaccharique $C^6H^{10}O^8$

D'après E. Fischer (1181), on fait digérer à 50° pendant vingt quatre heures, 1 partie de *lactone d-mannonique* et 1,5 partie d'acide azotique de densité 1,2; puis, on évapore, on dissout et l'on fait bouillir avec du carbonate de calcium; de la liqueur filtrée cristallise le sel de calcium. Par l'acide oxalique, on obtient l'*acide* qui, par évaporation, cristallise à l'état de *dilactone*.

On peut encore, pour cette préparation, partir de l'*ivoire végétal* brut (Fischer et Piloty). Le même acide prend aussi naissance dans l'oxydation de la *mannite* par l'*acide azotique* de densité 1,15 (Easterfield [1182]).

Dilactone d-mannosaccharique $C^6H^6O^8 + 2H^2O$. — Longues aiguilles incolores, renfermant 2 molécules d'eau, lesquelles partent dans le vide sur l'acide sulfurique (1182); très solubles dans l'eau chaude, pas tout à fait entièrement solubles dans 20 parties d'eau froide (le dérivé gauche ou *lactone métasaccharique* se dissout dans 8 parties d'eau environ). La solution est neutre, mais devient bientôt acide. Fond à 180-190°. Très fortement *dextrogyre*: $[\alpha]_D = +201^{\circ},8$. Chauffée avec les *alcalis*, elle jaunit et réduit la liqueur de Fehling.

Par l'*amalgame de sodium*, en liqueur d'abord acide, puis alcaline, il s'engendre de l'*acide d-mannonique* (1183).

Sel de calcium $C^6H^8O^8Ca$. — Poudre cristalline, peu soluble.

Sel de baryum $C^6H^8O^8Ba$. — Petites tables microscopiques allongées.

Sel de strontium $C^6H^8O^8Sr$. — Ressemble aux précédents.

Sel de cadmium $C^6H^8O^8Cd$. — Très peu soluble; aussi, se précipite-t-il des solutions, par l'acétate de cadmium.

Le *sel acide de potassium* n'est pas difficilement soluble.

Monophénylhydrazide $C^6H^7O^6.Az^2H^2.C^6H^5$. — Se produit à froid, lorsqu'on mélange 1 partie de *lactone*, 1 partie de *phénylhydrazine*, 1 partie d'acide acétique à 50 0/0 et 3 parties d'eau. Aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude. Fusibles à 190-191°.

Diphénylhydrazide $C^6H^8O^6(Az^2H^2.C^6H^5)^2$. — S'obtient par chauffage avec un excès de phénylhydrazine. Petites lamelles

brillantes, jaune pâle, presque insolubles dans l'eau, fusibles vers 212°.

Diamide d-mannosaccharique $C^6H^8O^6(AzH^2)^2$. — Se produit à froid par l'ammoniaque. La lactone se dissout et bientôt il se produit des cristaux d'apparence rhomboédrique, fusibles vers 189°.

β. — **Acide l-mannosaccharique** $C^6H^{10}O^8$ et sa dilactone $C^6H^6O^6$

La *dilactone* est la *lactone métasaccharique* de Kiliani (première partie, p. 315), tirée de l'*acide arabinose-carbonique* ou *l-mannonique*. Fond (anhydre) vers 180°. Ressemble à la *dilactone droite*. Lévoyre : $[\alpha]_D = -201^\circ$ environ (1181).

Avec l'*anhydride acétique* et une goutte d'acide sulfurique concentré, elle fournit, suivant Kiliani (1180), la

Dilactone l-mannosaccharique diacétique $C^6H^4O^4(C^2H^3O^2)^2$. — Cristaux prismatiques fusibles à 155°.

γ. — **Acide i-mannosaccharique** $C^6H^{10}O^8$

Résulte, d'après Fischer et Smith (1181), du mélange des *dilactones droite et gauche* ou de l'oxydation de la *lactone i-mannonique* par l'*acide azotique*.

Dilactone $C^6H^6O^6$. — Beaux prismes allongés, très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'alcool, fusibles vers 190°. Optiquement inactive.

Les sels et dérivés ressemblent beaucoup à ceux de leurs isomères et se préparent de même.

Monophénylhydrazide. — Fond à 190-195°.

Diphénylhydrazide $C^6H^8O^6(Az^2H^2.C^6H^5)^2$. — Fond à 220-225°.

Diamide $C^6H^8O^6(AzH^2)^2$. — Fond à 183-185°.

III. — **Acides galactosacchariques** $C^6H^{10}O^8$

Acides dérivés du galactose et se rangeant près de l'acide mucique.

α. — **Acide mucique** $C^6H^{10}O^8$

L'*acide mucique* (V. première partie, p. 306) est, comme on sait, *optiquement inactif*, et ceci doit être, d'après van't Hoff et

E. Fischer (1184), en raison de sa structure parfaitement symétrique (V. le tableau des configurations, p. 344).

L'*acide mucique* ne peut être dédoublé en deux composants optiquement actifs, par cristallisation avec la *quinine*, la *cinchonine* ou la *strychnine* (Ruhemann et Dufton [1185]). L'*acide mucique* lui-même n'est pas réductible par l'*amalgame de sodium*, mais on peut réduire sa *lactone-acide* (V. ce mot) qui s'obtient par évaporation de sa solution aqueuse, ou bien encore, quoique ce soit moins avantageux, le *mucate diéthylique* (1186). D'après E. Fischer et Hertz (1184), on dissout dans beaucoup d'eau bouillante 150 grammes d'*acide mucique* purifié par sa dissolution dans la soude étendue et précipitation par les acides, et l'on évapore. On filtre pour retenir un peu d'*acide mucique* qui s'est déposé de nouveau, et l'on réduit, par l'*amalgame de sodium*, la liqueur maintenue d'abord acide, puis faiblement alcaline. Il paraît d'abord s'engendrer un *acide-aldéhyde*, puis celui-ci se transforme en *acide galactonique inactif*, qu'on peut dédoubler en *acides galactoniques droit et gauche* (V. ces mots).

Au sujet des *rendements en acide mucique* du *lactose*, ainsi que des diverses sortes de *gomme arabique*, Maumené (1187) a donné des indications (difficiles à comprendre), d'après lesquelles la *gomme arabique* pourrait fournir jusqu'à 66,7 0/0 d'*acide mucique*.

Le *vin* évaporé, puis séché à 160°, donne, d'après Maumené (1187), des quantités notables d'*acide mucique*.

Dans la distillation sèche de l'*acide mucique*, Oliveri et Peratoner (1188) et aussi Zenoni (1189) n'ont pas obtenu, en même temps que de l'*acide pyromucique*, l'*acide isopyromucique* qui devait prendre naissance d'après des indications antérieures; mais Zenoni a trouvé un peu d'*acide déhydromucique (furfurane-dicarbonique)*.

L'*acide mucique*, par évaporation de sa solution aqueuse, se convertit en « *acide paramucique* » (première partie, p. 313), lequel a été reconnu par E. Fischer (1191), comme une *lactone-acide mucique* moins riche en eau; V. aussi Ruhemann et Dufton (1185).

Chauffé avec de la *quinoléine* ou de la *pyridine*, l'*acide mucique* se transforme, d'après E. Fischer (1192) en *acide allomucique* (V. ce mot).

D'après Fischer et Crossley (1193), l'*acide mucique* oxydé à 0° par le *permanganate de potassium* et la potasse, fournit de l'*acide racémique*.

D'après Berg (1194), l'*acide mucique*, traité par une solution très étendue et presque incolore de *chlorure ferrique*, donne une *coloration jaune* très marquée.

ACIDE-LACTONE MUCIQUE C⁶H⁸O⁷

C'est l'*acide paramucique* de Malaguti (première partie, p. 313). E. Fischer (1184, 1191) et aussi Ruhemann et Dufton (1183) ont fait voir que l'« *acide paramucique* » est la *lactone-acide* monobasique de l'*acide mucique*.

On dissout à l'ébullition 30 grammes d'*acide mucique* dans 2 litres d'eau; puis, continuant à faire bouillir, on réduit le volume à 300 centimètres cubes. Une partie de l'*acide mucique* se dépose de nouveau. La liqueur filtrée est évaporée dans le vide à consistance sirupeuse et le résidu est traité par l'*acétone*; la solution acétonique laisse déposer par évaporation l'*acide-lactone mucique*. Par redissolution dans l'*acétone*, on sépare un peu d'*acide mucique*.

Sirop soluble dans l'*acétone* et dans l'alcool absolu; la solution dans ce dernier milieu s'éthérifie aisément.

L'*acide-lactone* sature à froid 1 molécule de soude (NaOH) et à chaud 2 molécules avec formation d'*acide mucique*. Les acides forts le transforment rapidement en *acide mucique*; cette hydratation s'effectue même par l'eau bouillante seule.

Phénylhydrazide C⁶H⁹O⁷.Az²H³.C⁶H⁵. — Lamelles incolores, très solubles dans l'eau chaude, fusibles à 190-195°.

Par l'*amalgame de sodium* en liqueur acide, d'après Fischer et Hertz (1184), l'*acide* se transforme en *acide galactonique inactif*.

ACIDE DÉHYDROMUCIQUE C⁶H⁴O⁵

Syn. : *Acide furfurane-dicarbonique*.

V. première partie, p. 303-308.

Schrötter (1190) a retiré l'*acide déhydromucique* de l'*acide saccharique* en faisant bouillir pendant trois jours au réfrigérant

ascendant sur un bain de limaille de fer, du saccharate monopotassique avec 30 0/0 d'un *acide*. Le produit qui se dépose est chauffé avec la plus petite quantité possible de lessive de soude étendue ou avec une solution de carbonate de sodium; l'acide chlorhydrique précipite l'acide, de la liqueur filtrée.

L'*amalgame de sodium* ne fournit qu'un acide hydrogéné $C^6H^6O^5$, fusible à 148-149°.

Sel de baryum $C^6H^2O^5Ba + 3,5H^2O$. — Schrötter n'a obtenu que ce sel.

L'*anhydride acétique* ne réagit point.

L'*hydroxylamine* fournit le

Sel d'hydroxylamine $C^6H^2O^5(AzH^2.OH)^2 + 3H^2O$. — Bien cristallisé.

PRODUITS RÉSULTANT DE L'ACTION DU PERCHLORURE
ET DE L'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE MUCIQUE

D'après Ruhemann et Dufton (1195), les produits résultants qu'on va décrire renferment du phosphore.

A la température ordinaire, il s'engendre de l'*acide phosphodichloromuconique* $C^6H^4Cl^2O^4, 2PO^4H^3 + 4H^2O$ ou $C^6H^{10}Cl^2P^2O^{12}$, dans lequel l'acide phosphorique ne peut plus être reconnu à l'aide de la mixture magnésienne, et qui fournit des sels cristallisés avec deux et quatre équivalents de base. A 100°, l'acide se déshydrate, et fond alors à 185°.

Sel de potassium $C^6H^8Cl^2P^2O^{12}K^2$. — Cristallisé.

Sel de baryum $C^6H^6Cl^2P^2O^{12}Ba^2 + H^2O$. — Cristallisé.

Sel d'ammonium $C^6H^4Cl^2P^2O^{12}.(AzH^4)^6 + 5H^2O$. — Cristallisé.

Sel d'aniline $C^6H^{10}Cl^2.P^2O^{12}(C^6H^7Az)^2$. — Prismes.

A 100°, il s'engendre le

Chlorure phospho-dichloromuconique. — Cristallisé. L'*ammoniaque* le détruit en fournissant les *amides* α - et β -*dichloromuconiques*.

Traité à 120° par le perchlorure de phosphore, l'*acide mucique* (comme aussi le *chlorure phosphodichloromuconique*) engendre le *chlorure dichloromuconique*.

ACIDE MUCONIQUE $C^6H^6O^4$

Acide mucolactonique. — L'acide de cette composition décrit antérieurement sous le nom d'*acide muconique* (première partie, p 310), est, d'après von Baeyer et Rupe (1196), un *acide-lactone* monobasique de l'*acide oxyhydromuconique* $C^6H^8O^5$, et sera, d'après cela, appelé pour le mieux *acide mucolactonique*.

Acide bromomucolactonique $C^6H^5BrO^4$. — Se tire par la potasse alcoolique de l'éther dibromohydromuconique; fond à 254° (Ruhemann et Dufton [1197]).

Acide muconique $C^6H^6O^4$. — Le véritable *acide muconique* $CO.OH.CH=CH-CH=CH.CO.OH$ s'engendre, d'après von Baeyer et Rupe, et aussi d'après Ruhemann et Blackman (1198), lorsqu'on chauffe peu de temps au bain-marie de l'*acide dibromadipique* avec de la potasse alcoolique, qu'on laisse refroidir, qu'on lave le précipité à l'alcool absolu, et qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu. On peut encore se servir d'une lessive aqueuse de potasse concentrée.

Petites aiguilles, ne fondant pas encore à 260° , solubles dans 5.000 parties d'eau froide, plus solubles dans l'alcool ou dans l'acide acétique. L'acide muconique est bibasique.

Par l'*amalgame de sodium* à froid, on obtient l'*acide $\Delta^5\gamma$ -hydromuconique* instable $C^6H^8O^4$ (V. plus haut).

Sel de potassium $C^6H^4O^4K^2$. — Tables (Ruhemann et Blackman).

Sel de baryum $C^6H^4O^4Ba$. — Très soluble dans l'eau, précipité par l'alcool.

Sel de plomb $C^6H^4O^4Pb$. — Insoluble dans l'eau.

Sel d'argent $C^6H^4O^4Ag^2$.

On a encore obtenu les *sels de cuivre*, de *nickel*, etc.

Éther méthylique $C^6H^4O^4(CH^3)^2$. — Fines aiguilles allongées, fusibles à 154° .

Éther éthylique $C^6H^4O^4(C^2H^5)^2$. — Fond à $63-64^\circ$. D'après Ruhemann et Dufton (1195), l'éther éthylique en solution chloroformique s'unit à 2 atomes de brome pour donner de l'*acide dibromohydromuconique*, et, sous l'influence des rayons solaires,

fixe encore 2 atomes de brome pour donner l'*éther tétrabromadipique*.

Diamide. — S'obtient, d'après Ruhemann et Blackman, en traitant l'éther par l'ammoniaque.

Acide α -dichloromuconique $C^6H^4Cl^2O^4$. — C'est l'acide connu antérieurement (première partie, p. 308).

Éther diméthylrique. — S'engendre d'après von Baeyer et Rupe lorsqu'on traite le chlorure par l'alcool méthylique. Lamelles fusibles à 156°.

Acide β -dichloromuconique $C^6H^4Cl^2O^4$. — Ruhemann et Elliott (1199), en agitant avec de l'éther les eaux-mères de l'*acide dichloromuconique* ordinaire, ont obtenu cet acide isomère, très soluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'acide chlorhydrique. Cristaux fusibles à 189°.

Par l'*amalgame de sodium*, il engendre l'*acide hydromuconique* $C^6H^8O^4$, antérieurement connu et fusible à 195°.

Acide éthylidichloromuconique. — Fond à 109°.

Dichloromuconate diéthylrique. — Bout à 195°.

Acide β -dichloromuconamique $C^6H^3Cl^2O^3.AzH^2$. — Aiguilles se décomposant vers 200°.

Amide β -dichloromuconique $C^6H^2Cl^2O^2(AzH^2)^2$. — Fond à 232°, très soluble dans l'eau. Ces deux derniers composés résultent des dérivés éthylés, traités par l'ammoniaque.

ACIDE HYDROMUCONIQUE $C^6H^8O^4$

Par hydrogénation de l'*acide dichloromuconique*, on obtient l'*acide hydromuconique* ordinaire, fusible à 195°; celui-ci, bouilli avec de la soude, se transforme en un acide isomère, plus soluble et fusible à 168°.

L'acide fondant à 195° est, d'après von Baeyer et Rupe (1196), la forme *instable* $CO.OH.CH^2-CH=CH-CH^2.COOH$ ou l'acide $\Delta\beta\gamma$, tandis que l'acide fondant à 168° est la forme *stable*



ou l'acide $\Delta\alpha\beta$.

Acide $\Delta^{\delta\gamma}$ -hydromuconique $C^6H^8O^4$. — Longs prismes fusibles à 195° , solubles à 15° dans 170 parties d'eau.

Oxydé par le *permanganate de potassium*, il fournit de l'*acide malonique*.

Avec le brome, il donne de l'*acide dibromadipique*.

Acide $\Delta\alpha\beta$ -hydromuconique $C^6H^8O^4$. — Petits cristaux mamelonnés ou rosettes; fond à $168-169^\circ$, soluble dans 110 parties d'eau, très peu soluble dans l'éther. Par oxydation avec le *permanganate de potassium*, il fournit de l'*acide succinique*.

L'*éther méthylique* est une huile cristallisable.

Sur la conductibilité électrique de l'acide, V. (1196).

Acide bromhydromuconique $C^6H^7BrO^4$. — Von Baeyer et Rupe (1196), en traitant par le brome l'acide $\Delta\alpha\beta$ -hydromuconique, ont obtenu un acide isomère de l'*acide bromhydromuconique* antérieurement connu.

Éther dibromhydromuconique $C^6H^6Br_2O^4(C^2H^5)^2$. — S'obtient en traitant l'*éther muconique* par le brome (Ruhemann et Duf-ton [1197]). Fond à 84° .

La *potasse alcoolique* le transforme en *acide bromomuconolactonique*.

Acide chlorhydromuconique $C^6H^7ClO^4$. — Obtenu par Ruhemann (1199), en traitant par le chlore l'*acide hydromuconique* en solution aqueuse. Fond à 119° .

Par ébullition avec l'eau, l'*acide chlorhydromuconique* se convertit en *acide muconolactonique* $C^6H^6O^4$.

L'*éther éthylique* $C^6H^6ClO^4$. C^2H^5 perd à la distillation de l'acide chlorhydrique et se transforme en *muconolactonate d'éthyle* $C^6H^5O^4$. C^2H^5 .

ACIDE DIBROMADIPIQUE $C^6H^8Br_2O^4$

V. première partie, p. 310.

Résulte de l'addition de brome à l'*acide $\Delta^{\delta\gamma}$ -hydromuconique* en solution dans l'acide acétique cristallisable. Limpricht et Marquardt (1201) avaient, pour le point de fusion, trouvé 175° et une autre fois 190° ; von Baeyer et Rupe (1196) ont trouvé $183-185^\circ$, et l'acide obtenu par Ador en solution aqueuse possède le point de fusion 190° .

Ether méthylique $C^6H^6Br^2O^1(CH^3)^2$. — S'obtient par l'*hydro-muconate de méthyle* et le brome. Belles aiguilles, fondant à 78°.

Ether éthylique $C^6H^6Br^2O^1(C^2H^5)^2$ (1198). — Fond à 54°, bout à 212°, donne avec l'*ammoniaque* de la *muconamide*.

$\Delta\alpha\beta$ -*dibromadipate de méthyle* $C^6H^6Br^2O^1(CH^3)^2$. — Se produit lorsqu'on traite par le brome le $\Delta\alpha\beta$ -*hydromuconate* de méthyle. Aiguilles fusibles à 84-85°.

Acide tétrabromadipique $C^6H^6Br^4O^1$. — Résulte de l'*acide muconique* avec le brome; forme, d'après von Baeyer et Rupe (1196), de petites lamelles. (V. aussi Ruhemann et Dufton [1197]), qui ne fondent pas, mais se charbonnent à 230-250°. Très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool chaud, l'acide acétique cristallisable, l'éther.

Ether méthylique $C^6H^4Br^4O^1(CH^3)^2$. — Obtenu par l'acide, le perchlorure de phosphore et l'alcool méthylique. Huile qui finit par se prendre en une masse d'aiguilles.

COMBINAISONS DE L'ACIDE MUCIQUE

Sel de quinine $C^6H^{10}O^8(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2$. — Aiguilles.

Sel de cinchonine $C^6H^{10}O^8(C^{19}H^{22}Az^2O)^2$. — Aiguilles (1197).

Sel de strychnine $C^6H^{10}O^8(C^{21}H^{22}Az^2O^2)^2$. — Longues aiguilles.

Acide mucique tétracétique $C^6H^6O^4(C^2H^3O^2)^4$. — Se produit lorsqu'on traite l'acide mucique par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc (Maquenne [1200]) ou l'*acide sulfurique* (Skraup [1202]).

Il se précipite par l'eau et recristallise dans l'alcool chaud. Aiguilles efflorescentes renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation et perdant celles-ci à 100°. Fond à 243° (1202), 266° (1200). Offre une réaction acide, mais ne fournit pas de sels.

Mucate diéthylique tétracétique $C^6H^4O^4(C^2H^5)^2(C^2H^3O^2)^4$. La substance décrite précédemment sous ce nom (première partie, p. 312), avec le point de fusion 177°, est, d'après Fortner et Skraup (1203), un mélange de deux composés, savoir, d'une part, le véritable tétracétate précédent (Skraup [1202]), lequel se produit lorsqu'on chauffe peu de temps le mucate d'éthyle avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique et l'acétate de sodium et fond à 189°; et, d'autre part, la

Lactone-acide mucique monoéthylique triacétique (β -acétate) $C^6H^1O^1.C^2H^3(C^2H^3O^2)^3$, laquelle se produit lorsqu'on chauffe longtemps sous pression à 100° , et fond à 122° .

Ces deux acétates ne régénèrent beaucoup d'*acide mucique* que par saponification à l'aide des acides étendus; saponifiés par les alcalis, ils fournissent, en outre d'un peu d'*acide mucique*, un acide isomère, amorphe, optiquement inactif, donnant aussi des sels amorphes, par exemple avec le cuivre.

Avec la *benzylamine*, le « β -acétate » donne la *Benzylamide d'acide éthylmucique triacétique* :

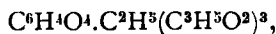


Fusible à $182-183^\circ$ (1203) (Cf. aussi [1202]).

Chauffé au bain-marie à 100° , pendant deux heures, avec du *chlorure de propionyle*, l'*éther mucique* fournit, d'après Fortner et Skraup (1203), du

Mucate diéthylique tétrapropionique $C^6H^1O^1(C^2H^5)^2(C^3H^5O^2)^4$. — Cristaux fusibles à $118-120^\circ$. Si l'on chauffe plus longtemps en tube scellé au bain-marie, il s'engendre, en outre du corps précédent, aussi une

Lactone-acide mucique monoéthylique tripropionique



fusible à 59° .

Mucate diéthylique dibenzoïque $C^6H^6O^6(C^2H^5)^2(C^7H^5O^2)^2$ (Skraup [1203]). — Fusible à 174° , peu soluble dans l'alcool.

Mucate diéthylique tétrabenzoiïque $C^6H^4O^4(C^2H^5)^2(C^7H^5O^2)^4$. — Très soluble dans l'alcool, fond à 124° . Ces deux composés résultent du traitement de l'*éther mucique* par le *chlorure de benzoyle*.

Diphénylhydrazide mucique $C^6H^8O^6(Az^2H^2.C^6H^5)^2$. — Petites lamelles blanches, fusibles vers 240° (Bülow [1204], Maquenne [1200]).

β . — **Acide allomucique** $C^6H^{10}O^8$

Isomère avec les *acides mucique, saccharique, talomucique*, etc. Il résulte de la transformation partiellement subie par l'*acide mucique*, lorsqu'on le chauffe avec de la *pyridine* et de l'eau.

E. Fischer (1192) chauffe à 140° pendant trois heures, 100 grammes d'acide mucique, 200 grammes de pyridine et 1 litre d'eau, chasse la *pyridine* par ébullition avec de la baryte, enlève la baryte par l'acide sulfurique, concentre, laisse se déposer l'*acide mucique*, précipite l'*acide allomucique* par l'acétate de plomb, puis, après avoir extrait les acides par l'acide sulfhydrique et par concentration des liqueurs, extrait l'*acide allomucique* par l'eau chaude et laisse cristalliser.

Aiguilles microscopiques, fusibles à 166-171°, solubles dans 10-12 parties d'eau bouillante, recristallise lentement. Par évaporation de la solution, il se convertit en *lactone*. Il est très difficilement soluble dans l'alcool. Il est *optiquement inactif*. Avec les acides chlorhydrique ou bromhydrique, il engendre de l'*acide déhydromucique*. Chauffé avec de la pyridine et de l'eau, il se retransforme *partiellement* en *acide mucique*.

Sel de calcium $C^6H^8O^8Ca + 1,5 H^2O$ (à 100°); $+ H^2O$ (à 130°). — S'obtient en faisant bouillir l'acide avec de l'eau et du carbonate de calcium. Poudre cristalline.

Les sels de *potassium*, *sodium*, *ammonium*, *magnésium*, sont plus solubles que les mucates.

Les sels de *baryum* et de *cadmium* sont peu solubles, cristallins.

Diphénylhydrazide $C^6H^8O^6(Az^2H^2.C^6H^5)^2$. — S'obtient lorsqu'on chauffe, à 100°, 1 partie d'acide allomucique, 2 parties de phénylhydrazine et 12 parties d'eau. Masse cristalline finement feuilletée, peu soluble, fond à 213°. Il paraît d'abord se faire une *monophénylhydrazide*.

La configuration de l'*acide allomucique* n'est pas encore connue; comme il est optiquement inactif et n'est pas identique avec l'*acide talomucique*, il pourrait posséder la formule n° 15 ou n° 16 de la page 344.

γ. — **Acide talomucique** $C^6H^{10}O^8$

a. — **ACIDE d-TALOMUCIQUE** $C^6H^{10}O^8$

Cet *isomère de l'acide mucique* prend naissance, d'après E. Fischer (1207), par oxydation du sirop d'*acide talonique* par cinq fois son poids d'*acide azotique* de densité 1,15 et transformation en sel

calcique. Il cristallise du sirop pur et se purifie, en épuisant par l'acétone et faisant recristalliser dans ce liquide. Très soluble dans l'eau froide, et aussi dans l'alcool absolu chaud. Fond vers 158°. Dextrogyre : $[\alpha]_D = + 29^{\circ},4$. Si l'on fait bouillir la solution, il y a *formation de lactone*. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique à 130°, il fournit de l'*acide déhydromucique*. Chauffé avec de la *pyridine* et de l'eau à 130°, il se transforme partiellement en *acide mucique*.

Sel de calcium $C^6H^8O^8Ca$. — Poudre cristalline, cristaux peu solubles dans l'eau, fusibles au sein de l'eau chaude. Dissous dans l'acide chlorhydrique, il offre une rotation prononcée à *droite*, laquelle diminue par l'ébullition ou par le repos.

Le *sel acide de potassium* est très soluble. L'*acétate de plomb*, l'*eau de baryte*, l'*azotate d'argent*, le *sulfate de cadmium* fournissent des précipités.

Phénylhydrazide. — Petites lamelles presque incolores, fusibles à 185-190°, plus solubles que la dihydrazide de l'acide mucique.

b. — ACIDE *l*-TALOMUCIQUE $C^6H^{10}O^8$

Provient de l'oxydation de l'*acide β -rhamnohexonique* par l'acide azotique de densité 1,2, et s'isole sous forme de sel de calcium. Ressemble beaucoup à l'acide droit. *Lévogyre* : $[\alpha]_D = - 33^{\circ},9$

Chauffé avec de la *pyridine*, il se transforme en acide mucique.

Sel de calcium $C^6H^8O^8Ca$. — Cristaux peu solubles dans l'eau froide. Dissous dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, il fournit une liqueur fortement lévogyre, dont la rotation varie bientôt considérablement.

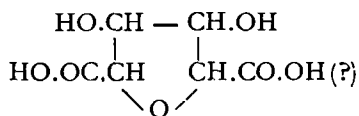
Phénylhydrazide. — Ressemble beaucoup à la combinaison droite. Soluble dans l'eau chaude, fond vers 185°.

3. — Acide isosaccharique $C^6H^8O^7$ et acide norisosaccharique $C^6H^{10}O^8$

Voir première partie, p. 313. Suivant de récentes recherches de Tiemann (1205), les cristaux décrits antérieurement comme *acide isosaccharique* ne sont pas $C^6H^{10}O^8$, mais $C^6H^8O^7$, et

l'acide $C^6H^{10}O^8$ qui n'existe, du reste, qu'à l'état de sels, a été nommé par Tiemann *acide norisosaccharique*.

L'*acide isosaccharique* cristallisé $C^6H^8O^7$ est bibasique, et par suite n'est pas un acide-lactone (comme par exemple l'*acide-lactone saccharique*). Tiemann lui attribue une formule avec *déshydratation interne* qui le rapproche du groupe de *furfurane* :



Pour le préparer, on chauffe du *chlorhydrate de glycosamine* ou encore des carapaces de homards épuisées par l'acide chlorhydrique (chitine), avec un peu plus d'*acide azotique* qu'on ne l'a indiqué antérieurement, et l'on emploie la *chaux éteinte* pour produire le sel de calcium.

Le *sel de calcium*, assez difficile à obtenir pur (V. plus bas), étant décomposé par l'acide oxalique, engendre l'*acide isosaccharique cristallisé* $C^6H^8O^7$, possédant les propriétés décrites antérieurement.

Les dérivés de cet *acide isosaccharique* renferment 1 molécule d'eau en moins que ceux de l'*acide norisosaccharique*; cependant les deux espèces de dérivés paraissent se transformer aisément les unes dans les autres. De l'acide $C^6H^8O^7$ se déduisent les *amides* et *anilides déshydratées*, précédemment décrites. Avec les bases, on obtient le plus souvent les sels usuels $C^6H^8O^8R^2$, qui, d'après Tiemann, appartiennent à l'« *acide norisosaccharique* ».

Acide isosaccharique $C^6H^8O^7$. — L'acide est *dextrogyre* : $[\alpha]_D = +46,12$ (Wegscheider [1206]). Au début : $[\alpha]_D = +41^\circ$; au bout de quelque temps, ou après ébullition, il s'élève à : $+51^\circ$.

Les sels appartiennent, en général, à l'*acide norisosaccharique* $C^6H^{10}O^8$.

Sels de potassium. — $C^6H^9O^8K + 0,5H^2O$ (à 100°), cristallisé ; $C^6H^8O^8K^2$, masse déliquescente devenant, à 100° , $C^6H^6O^7K^2$.

Sel d'ammonium $C^6H^8O^7(AzH^1)^2$, à 100° .

Sel de calcium $C^6H^8O^8Ca + H^2O$. — Devient, à 170° , $C^6H^6O^7Ca$.

Sel de strontium $C^6H^8O^8Sr + H^2O$. — Rhomboédres; devient, à 110° , $C^6H^6O^7Sr$.

Sel de baryum $C^6H^8O^8Ba + H^2O$. — Aiguilles; devient, à 120 - 130° , $C^6H^6O^7Ba$.

Sel de cuivre $C^6H^8O^8Cu + 3H^2O$. — Longues aiguilles, bleu pâle; devient, à 110° , le sel bleu $C^6H^6O^7Cu$.

Sel de plomb $C^6H^8O^7Pb$. — Se dépose en cristaux d'une solution chaude d'acide isosaccharique traitée par l'acétate de plomb.

Sel d'argent $C^6H^8O^8Ag^2$. — Précipité cristallin.

Sel de zinc $C^6H^8O^8Zn + 3H^2O$. — Longues aiguilles; devient, à 110 - 120° , $C^6H^6O^7Zn$.

Sel de magnésium $C^6H^8O^8Mg + 2H^2O$. — Aiguilles blanches; devient, à 115° , $C^6H^6O^7Mg$.

Éther diméthylque $C^6H^8O^8(CH^3)^2$. — Aiguilles fondant à 51° .

Éther diéthylique $C^6H^8O^8(C^2H^5)^2$. — Aiguilles fusibles à 73° ; dans le vide, elles se transforment très rapidement en l'éther $C^6H^6O^7(C^2H^5)^2$, fusible à 101° .

Éther diéthylique tétracétique $C^6H^4O^4(C^2H^5)^2(C^2H^3O^2)^4$. — Aiguilles fusibles à 47° , se transformant par recristallisation en l'éther diéthylique diacétique $C^6H^4O^3(C^2H^5)^2(C^2H^3O^2)^2$ qui dérive de l'acide isosaccharique $C^6H^8O^7$, et qui constitue des aiguilles fusibles à 49° .

Acide norisosaccharique diacétique $C^6H^8O^6(C^2H^3O^2)^2$. — Résulte par le chlorure d'acétyle de l'acide isosaccharique cristallisé. Aiguilles fusibles à 174° , perdant 1 molécule d'eau à 100° .

III. — Acides pentoxypiméliques $C^7H^{12}O^9$

CO.OH. CHOH. CHOH. CHOH. CHOH. CO.OH

Ils résultent de l'oxydation des *acides glycoheptoniques*.

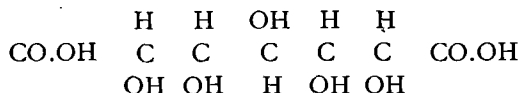
α . — Acide glucopentoxypimélique $C^7H^{12}O^9$

α . — ACIDE α -GLUCOPENTOXYPIMÉLIQUE $C^7H^{12}O^9$

S'obtient, en traitant à 40° , l'acide α -glucoheptonique (dextrose-carbonique), par son propre poids d'acide azotique de densité 1,2. Par le carbonate de calcium, on prépare d'abord le sel

calcique, et l'on décompose celui-ci par l'acide oxalique. De la solution évaporée, cristallise l'*acide-lactone* $C^7H^{10}O^8$ (Kiliani [1209], E. Fischer [1210]). Prismes fusibles à 143° , optiquement *inactifs* (1210).

Configuration de l'acide bibasique (1210) :



Sel de baryum $C^7H^{10}O^8Ba + 3H^2O$. — Croûtes cristallines peu solubles dans l'eau froide.

Sel de calcium $C^7H^{10}O^8Ca + 4H^2O$. — Ressemble au sel de baryum. Ces deux sels peuvent encore être obtenus par précipitation à l'aide des chlorures correspondants.

Sel d'ammonium. — Très soluble.

Sel monopotassique. — Petits mamelons.

Sels d'argent, de plomb, de cadmium. — Précipités.

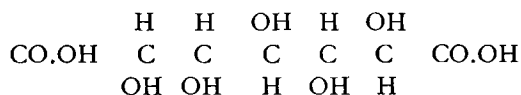
Diphénylhydrazide $C^7H^{10}O^7 (Az^2H^2.C^6H^5)^2$. — Se précipite bientôt en petites lamelles (1210), lorsqu'on chauffe au bain-marie la lactone acide, avec de la *phénylhydrazine*. Fond vers 200° .

b. — ACIDE β -GLUCOPENTOXYPIMÉLIQUE $C^7H^{12}O^9$

Il se produit, d'après E. Fischer (1210), lorsqu'on traite la *lactone β -glucoheptonique* par l'*acide azotique*; il est isomère avec celui qu'on tire de l'*acide α -glucoheptonique* ou dextrose-carbonique (V. plus haut). On chauffe à 40° parties égales de *lactone* et d'*acide azotique* de densité 1,2 et, à l'aide du carbonate de calcium, on prépare le *sel calcique*.

Acide-lactone $C^7H^{10}O^8$. — Petites lamelles, aiguilles, prismes, fusibles vers 177° . *Dextrogyre*: $[\alpha]_D = +68^\circ,5$.

Configuration de l'acide bibasique (1210, p. 89) :



Sel de calcium. — Très petits cristaux grenus, incolores.

β . — Acide mannopentoxypimélique $C^7H^{12}O^9$

Il résulte, d'après Fischer et Hartmann (1212), de l'action de l'acide nitrique sur l'acide *d*-mannoheptonique. Sirop, qu'on n'a pu encore faire cristalliser.

Sel de calcium $C^7H^{10}O^9Ca + 4H^2O$. — Cristallin, peu soluble, même dans l'eau chaude. *Lévogyre* en solution chlorhydrique.

Ether diéthylique $C^7H^{10}O^9 (C^2H^5)^2$. — S'engendre aisément par évaporation de l'acide avec de l'alcool. Aiguilles, fusibles à 166°, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Diphénylhydrazide $C^7H^{10}O^7 (Az^2H^2.C^2H^5)^2$. — Petites lamelles fusibles à 225°.

 γ . — Acide galapentoxypimélique $C^7H^{12}O^9$

Syn. : *Acide carboxygalactonique*.

Obtenu par Kiliani (1211) en traitant l'acide *galaheptonique* par l'acide azotique et isolé en passant par le sel de cadmium. Il forme des cristaux microscopiques, fondant à 171°. Pas très soluble, ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Sel monopotassique $C^7H^{11}O^9K$. — Aiguilles.

Sel de baryum $C^7H^{10}O^9Ba$.

Sel de cadmium $C^7H^{10}O^9Cd + 2H^2O$. — Ces deux sels résultent de l'addition des chlorures correspondants, à la solution neutralisée du sel de potassium. Cristallisés.

Les *sels dipotassique* et *disodique* ont été obtenus amorphes.

III. — Acide tétroxy-normalbutane-tricarbonique $C^7H^{10}O^{10}$

Syn. : *Acide tétroxyadipique-carbonique*.

CO.OH. CHOH. CHOH. CHOH. COH (CO.OH)².

Acide tribasique obtenu par Düll (1208) en oxydant à 40° l'acide *lévulose-heptonique* par 2 parties d'acide azotique de densité 1,2. On évapore à 60-70°, on enlève par l'éther l'acide oxalique pro-

duit et, après avoir neutralisé la masse, on précipite par le chlorure de calcium le *sel calcique* de l'acide précédent.

Par l'acide sulfurique et l'alcool, on précipite l'acide $C^7H^{10}O^{10}$.

Tables incolores, fondant à 146-147°. Parfois, il s'engendre de longues aiguilles qui sont peut-être une *lactone*.

Sel dipotassique $C^7H^8O^{10}K^2 + 1,5H^2O$. — S'obtient en saturant aux deux tiers l'acide par la potasse. Jolis prismes, très solubles.

Sel de calcium $(C^7H^7O^{10})^2Ca^3 + 6H^2O$. — Prismes assez peu solubles.

On a encore préparé le *sel monopotassique*, les *sels de cadmium*, de *zinc* et de *strontium*.

Phénylhydrazide. — Petites aiguilles fines et allongées; se charbonne à 200°. Il paraît y avoir réaction de 2 molécules de phénylhydrazine sur 1 molécule d'acide.

APPENDICE AUX ACIDES

Acide cannique $C^{14}H^{10}O^{13} + H^2O$

Dans la mélasse des cannes à sucre, Winter (1213) a trouvé un acide qu'il a appelé « *acide cannique* » et qui, d'après Prinsen-Geerligs (1214), est identique avec l'« *acide saccharumique* » de Reichardt (v. première partie, p. 48). Lames indistinctement cristallisées (1214), colorées, fondant à 157°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, insolubles dans le chloroforme. La solution devient plus foncée lorsqu'on l'abandonne à elle-même, ne réduit pas, est optiquement inactive.

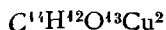
Tous les sels sont insolubles dans l'alcool; les sels de fer, d'aluminium, de plomb, de baryum, sont insolubles dans l'eau, les autres sont solubles.

Sel de sodium $C^{14}H^{10}O^{13}Na^6$.

Sel de calcium $C^{14}H^{10}O^{13}Ca^3$. — Flocons.

Sel de baryum $C^{14}H^{10}O^{13}Ba^3$. — Flocons.

Sel de cuivre $C^{14}H^{10}O^{13}Cu^3 + 8H^2O$, grandes lames;



longues aiguilles.

APPENDICE AUX HYDRATES DE CARBONE

Matières sucrées de la série aromatique

V. *Pseudosaccharine*, première partie, p. 283.

On a recommandé, comme matière propre à sucrer, la *méthylsaccharine* ou *méthyl-sulfinide benzoïque* (V. Kronberg [1215]). Ce n'est pas un hydrate de carbone; mais, comme la « *saccharine* », c'est un corps de la série aromatique qu'on prépare en partant de l'acide paratoluidine-sulfonique, en diazotant, introduisant du cyanogène qu'on transforme en groupe carboxyle, ajoutant de l'ammoniaque, etc.

Un autre corps, recommandé également comme *matière sucrante*, la *dulcine* ou *sucrol*, n'appartient pas davantage aux hydrates de carbone, c'est la *p-phénétol-carbamide* (1216).

Le *saccharinate de sodium*, qui est très soluble dans l'eau et sucrerait 500 fois autant que le sucre, est vendu sous le nom de *crystallose*.

FIN DE LA DEUXIÈME PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

OBSERVATION. — Les chiffres en caractères gras correspondent avec les chiffres entre parenthèses du texte de l'ouvrage. Voici une liste de quelques abréviations usuelles employées dans cette bibliographie :

<i>D. ch. G</i>	<i>Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.</i>
<i>Lieb. Ann</i>	<i>Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie).</i>
<i>J. pr. Ch</i>	<i>Journal für praktische Chemie.</i>
<i>Mon. f. Ch</i>	<i>Monatshefte für Chemie.</i>
<i>Ch. Z</i>	<i>Chemiker Zeitung.</i>
<i>Jahresb.</i> (seul)	<i>Jahresberichte der Chemie.</i>
<i>Arch. f. Physiol</i>	<i>Pflüger's Archiv für Physiologie.</i>
<i>Landw. Vers.-St</i>	<i>Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen.</i>
<i>Z. d. Ver</i>	<i>Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reichs.</i>
<i>Kohlr. Org. d. Centr.-Ver.</i>	<i>Kohlrausch's Organ des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der Oesterreichisch-Ungarischen Monarchie.</i>
<i>D. Zuckerind</i>	<i>Deutsche Zuckerindustrie.</i>
<i>Z</i>	<i>Zeitschrift (d'une façon générale).</i>
<i>C. R</i>	<i>Comptes rendus de l'Académie des Sciences.</i>
<i>Bull</i>	<i>Bulletin de la Société chimique de Paris.</i>
<i>Ann</i>	<i>Annales de chimie et de physique.</i>
<i>J. pharm</i>	<i>Journal de pharmacie et de chimie.</i>
<i>Mon. scient</i>	<i>Moniteur scientifique de Quesneville.</i>
<i>R. tr. P.-B</i>	<i>Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.</i>
<i>Chem. Soc</i>	<i>Journal of the Chemical Society.</i>
<i>Ch. N</i>	<i>Chemical News.</i>

PREMIÈRE PARTIE

PREMIÈRE SECTION

Hydrates de carbone en général

a. — Traités et manuels. — 1. **R. Sachsse**, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig, 1877. — 2. **E. von Lippmann**, Die Zuckerarten und ihre Derivate. Brunswick, 1882. — 3. **R. Frühling** et **J. Schulz**, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen, 3^e éd. Brunswick, 1885. — 4. **H. Landolt**, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Brunswick, 1879. — 5. **Gmelin-Kraut**, Handbuch der Chemie, t. VII, 1^{re} partie, 4^e éd., Heidelberg, 1862, avec supplément, 1868. — 6. **F. Beilstein**, Handbuch der organischen Chemie, 2^e éd., Hambourg et Leipzig. — 7. **Von Fehling-Hell**, Handwörterbuch der Chemie. — 8. **Ad. Wurtz**, Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, avec supplément. — 9. **J. Sachs**, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. Leipzig, 1882. — 10. **J. Reinke**, Lehrbuch der allgemeinen Botanik. Berlin, 1880.

b. — Revues spéciales paraissant périodiquement. — En outre des comptes rendus généraux annuels, voir particulièrement le *Jahresbericht der Zuckerfabrikation* de **Stammer** et aussi les comptes rendus semestriels de **von Lippmann** dans la *Deutsche Zuckerindustrie*.

Citations particulières. — 10 *a.* **C. Schmidt**, *Lieb. Ann.*, 1844, t. LI, p. 30. — 11. **Sachsse**, voir 9, p. 376. — 12. **Reinke**, voir 10, p. 472. — 13. **E. Erlenmeyer**, *D. ch. G.*, t. X, p. 634. — 14. **A. Baeyer**, *D. ch. G.*, t. III, p. 68. — 15. **A. Wurtz**, *D. ch. G.*, t. V, p. 534. — 16. **J. Reinke**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2148. — 17. **Mori**, *Jahresb.*, 1882, p. 1143. — 18. **Arth. Meyer**, *Botan. Zeit.*, 1886, n^{os} 5-8, p. 12 du tirage à part. — 19. **A. Girard**, *C. R.*, t. XCVII, p. 1305. — 19 *a.* **Ballo**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 6. — 20. **G. Nägeli**, Die Stärkekörner, dans les Pflanzenphysiologische Untersuchungen de **Nägeli** et **Cramer**. Monographie, Zurich, 1858. Par exemple, pl. XX. — 21. **R. Fittig**, Ueber die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate. Festschrift, Tübingen, 1871. — 21 *a.* **Von Lippmann**, *Z. d. Ver.*, t. XXXVII, p. 388. — 22. **H. Kiliari**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 3066 et t. XIX, p. 221 et 1914. — 23. **Emmerling** et **Wagner**, *Lieb. Ann.*, t. CCIV, p. 27. — 24. **Zincke** et **Thörner**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 644. — 25. **B. Tollens**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 921; **Colley**, *C. R.*, t. LXX, p. 403. — 26. **Pfeiffer** et **Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCX, p. 285; **Hönig** et **Rosenfeld**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 45; voir aussi beaucoup d'autres données plus anciennes. — 27. **Musculus** et **Meyer**, *Bull.*, 2^e s., t. XXX,

p. 370. — **28. Nägeli**, *Lieb. Ann.*, t. CLXXIII, p. 223; **Dieck et Tollens**, *ibid.*, t. CXCVIII, p. 247. — **29. Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 646. — **30. Michael**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2101. — **31. Van't Hoff**, *La chimie dans l'espace*, Rotterdam, 1875. Die Lagerung der Atome im Raum, traduction allemande par **Herrmann**. Brunswick, 1877. — **32. Le Bel**, *Bull.*, 2^e s., t. XXII, p. 337. — **33. Löwig**, *J. pr. Ch.*, t. LXXXIII, p. 133. — **34. Brunner**, *D. ch. G.*, t. III, p. 974. — **35. Liebermann**, *D. ch. G.*, t. X, p. 2095; **Valente**, *Jahresb.*, 1880, p. 107; voir aussi **Gmelin-Kraut**, *Handb.*, t. VII, p. 742. — **36. Renard**, *Ann.*, 5^e s., t. XVII, pp. 311, 324, 331; **Henninger**, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 1345 et t. IX, p. 449. — **37. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XX, pp. 833 et 1092. — **37 a. Grimaux**, *C. R.* t. CIV, p. 1276. — **38. Butlerow**, *Lieb. Ann.*, t. CXX, p. 295. — **39. Tollens**, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1629 et t. XVI, p. 1917; *Landw. Vers.-Stat.*, t. XXIX, p. 355. — **40. Löw**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXIII, p. 321 et t. XXXIV, p. 51. — **41. Wehmer et Tollens**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 707 et 2135. — **41 a. Maquenne**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXIII, p. 298. — **42. Carius**, *Lieb. Ann.*, t. CXXXVI, p. 323. — **42 a. Thénard**, *C. R.* t. LXXVIII, p. 249. — **43. Renard**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1206. — **43 a. Berthelot**, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 379. — **44. Rosenstiehl**, *C. R.*, t. LIV, p. 178; *Z. f. Chem.*, 1862, p. 279. — **44 a. Colley et Wachowitch**, *Bull.*, 2^e s. t. XXXIV, p. 326. — **45. Von Wachtel**, *Kohlr. Org. d. Centralv.*, t. XV, p. 340. V. aussi **von Lippmann**, *Zuckerarten*, p. 203. — **46. Demole**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXII, p. 490. V. par contre, **Berthelot**, *ibid.*, t. XXXIV, p. 82. — **47. Musculus**, *Bull.*, 2^e s., t. XVIII, p. 67; **Musculus et Meyer**, *ibid.*, t. XXXV, p. 368; **Hönig et Schubert**, *D. ch. G.*, t. XVIII, extr., p. 614 et t. XIX, extr., p. 748. — **48. Gautier**, *Bull.*, 2^e s., t. XXII, p. 145; *D. ch. G.*, t. VII, p. 1549. — **49. Landolt**, *Optische Drehungs-Vermögen*, p. 162 et 167; **Tollens**, *D. ch. G.*, t. IX, p. 1531 et t. X, p. 1403. — **50. Holzer**, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1937, où l'on trouvera d'autres citations; **J. de Montgolfier**, *Bull.*, 2^e s. t. XXII, p. 489; voir **Landolt**, *Optische Drehungs-Vermögen*, p. 43. — **51. Krecke**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. V, p. 6. — **52. Th. Thomsen**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2169, et t. XIV, pp. 29, 134 et 807, etc. — **53. Landolt**, *D. ch. G.*, t. XIV, pp. 296, 1048. — **54. Frankland**, *Phil. Magaz.*, 7^e s., t. XXXII, p. 186; — **55. Von Rechenberg**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXII, pp. 1 et 226. — **56. Stohmann**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XIX, p. 115, et t. XXXI, p. 273. — **57. Berthelot et Vieille**, *Bull.*, 2^e s., t. XLIII, p. 262. — **57 a. Id.**, *Bull.*, 2^e s., t. XLVII, p. 869; *Ann.*, 6^e s., t. VI, p. 346 et t. X, p. 455. — **58. Stohmann**, v. 56, p. 291. — **58 a. Danilewsky**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 265, d'après *Arch. f. Physiol.*, t. XXXVI, p. 230. — **59. Rechenberg**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXII, p. 223.

Dextrose

60. Buignet, *Ann.*, 3^e s., t. LXI, p. 233; **Fresenius**, *Lieb. Ann.*, t. CL, p. 219; **Beyer**, *Landw. Vers.-St.*, t. VII; voir aussi **Sachsse**, *Farb-*

stoffe, Kohlenhydrate, etc., p. 194. — 61. F. Mach, *Jahresb.*, 1869, p. 852; *Dingl. pol. Journ.*, t. CCXXXIII, p. 167. — 62. A. Girard, *C. R.*, t. XCVII, p. 1303. — 63. Neubauer, *Z. anal. Ch.*, t. XII, p. 39. — 64. Gorup-Besanez, *D. ch. G.*, t. IV, p. 906. — 65. Wilson, *D. ch. G.*, t. IX, p. 1835; *Jahresb.*, 1878, p. 952; Boussingault, *C. R.*, t. LXXXIII, p. 978. — 66. Herrmann et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXX, p. 50. — 67. Sieben, *Z. d. Ver.*, t. XXXIV, pp. 837, 866; *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1885, p. 134. — 68. Hoppe-Seyler, *Physiologische Chemie*, Berlin, 1881, p. 430. — 69. Fischer et Bödecker, *Lieb. Ann.*, t. CXVII, p. 111. — 70. De Bary, *Medic.-chemische Untersuchungen*, par Hoppe-Seyler, p. 72. — 71. Hoppe-Seyler, *Handb. d. phys. chem. Anal.*, 1883, p. 301. — 72. Wehmer, Thèse, Göttingen, 1886, p. 40. — 73. Wehmer et Tollens, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 707. — 74. Seegen et Kratschmer, *Arch. f. Physiol.*, t. XXII, p. 206. — 75. Rochleder, *J. pr. Ch.*, t. LXXI, p. 414 et t. LXXII, p. 387. — 76. Schmidt, *Lieb. Ann.*, t. CXIX, p. 92; Hesse, *ibid.*, t. CLXXVI, p. 114. — 77. Schmidt, *ibid.*, t. CXIX, p. 97; Hesse, *ibid.*, t. CLXXVI, p. 112. — 78. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XII, p. 1648. — 79. Rochleder et Schwartz, *Lieb. Ann.*, t. LXXXVII, p. 186; Zwenger, *ibid.*, t. XC, p. 76. — 80. Hlasiwetz et Grabowski, *Lieb. Ann.*, t. CXLI, p. 329. — 81. Tiemann et Haarmann, *D. ch. G.*, t. VII, p. 608. — 82. Liebermann, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1974. — 83. Wehmer, v. 72, p. 30; Wehmer et Tollens, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 708. — 84. Kayser, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 2232. — 85. Rochleder et L. Meyer, *J. pr. Ch.*, t. LXXIV, p. 4. — 86. Stenhouse, *Lieb. Ann.* t. XCVIII, p. 171. — 87. Rochleder, *Wien. Akad. Ber.*, t. XLVIII, p. 236. — 87 a. Stenhouse, *Lieb. Ann.*, t. XCI, p. 256. — 88. Kayser, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 3424. — 89. Hlasiwetz, *J. pr. Ch.*, t. LXV, p. 419. — 90. Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXI, p. 114 et t. CXCII, p. 173. — 91. Bertagnini, *Lieb. Ann.*, t. XCII, p. 110. — 92. Kosmann, *J. pharm.*, 3^e s., t. XXXVIII, p. 81. — 93. Overbeck, *Arch. der Pharm.*, 2^e s., t. LXXVII, p. 136. — 94. Bolley, *Lieb. Ann.*, t. XCI, p. 120; Rochleder, *J. pr. Ch.*, t. LXXXV, p. 283. — 95. Spigatis, *Lieb. Ann.*, t. CXVI, p. 305. — 96. Zwenger et Kind, *Lieb. Ann.*, t. CXVIII, p. 149. — 97. Rochleder et Kawalier, *J. pr. Ch.*, t. LXXIV, p. 9. — 98. Strecker, *Lieb. Ann.*, t. XC, p. 342. — 99. Rochleder et Kawalier, *J. pr. Ch.*, t. LXXIV, p. 36 et 399. — 100. Sachsse, *Farbstoffe und Kohlenhydrate*, p. 188. — 101. Schiff, *Lieb. Ann.*, t. CLXX, p. 74. — 102. Wehmer et Tollens, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 707. — 103. Böttinger, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1599. — 104. Id., *Lieb. Ann.*, t. CCII, p. 283. — 105. Etti, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1826. — 106. Bignet, *Ann.*, 3^e s., t. LXI, pp. 282 et 289. — 107. Brunner et Chuard, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 393. — 108. Report on sorghum and cornstalks. Special Report n° 38. Washington, 1881. Voir aussi *Centralbl. f. Agric.-chem.*, 1880, p. 344. — 109. Schwarz, *Dingl. pol. Journ.*, t. CCV, p. 427. — 110. Neubauer, *Z. anal. Ch.*, t. XV, p. 192. — 111. Soxhlet, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXI, p. 242. — 112. Worm-

- Müller, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXVI, p. 83 ; Otto, *ibid.*, p. 87. — 113. Soxhlet, Reform und Zukunft der Stärke-zucker-Fabrikation. Tirage à part du *Z. f. Spiritus-Industrie*, 1884, n^o 11. — 114. Voir la bibliographie ancienne : Gmelin-Kraut, 5, pp. 737, 744 ; Sachsse, *Chem. Centralbl.*, 1877, p. 732. — 115. Salomon, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXVIII, p. 85. — 116. Allihn, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXII, p. 94. — 117. Seyberlich et Trampedach, *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 863. — 118. Mohr, *Z. anal. Ch.*, t. XII, p. 296. — 119. Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CLXXVI, p. 110 — 120. Tollens, *D. ch. G.*, t. IX, pp. 487 et 4531. — 121. Soxhlet, *D. ch. G.*, t. XV, pp. 748 et 1095. — 122. Behr, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1104 et t. XVI, p. 985. — 123. J. Boussingault, *Ann.*, 4^e s., t. XXVI, p. 362. — 124. Scheibler, *Jahresb. f. Zuckerfabrikation v. Scheibler u. Stammer*, 1861-62, p. 194. — 125. Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CLXXVI, p. 103. — 126. Anthon, *Dingl. pol. Journ.*, t. CLXVIII, p. 456 et t. CLI, p. 213. — 127. Matejczek, *Z. d. Ver.*, t. XXV, p. 885. — 128. Soxhlet, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXI, p. 250. — 129. Tollens, *D. ch. G.*, t. IX, p. 488. — 130. Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CLXXVI, pp. 106, 108, 109. — 131. Von Lippmann, Zuckerarten, p. 12. — 132. Halse et Steiner, *Jahresb. f. Zuckerfabr.*, 1877, p. 172. — 133. Tollens, *D. ch. G.*, t. IX, p. 1534. — 134. Behr, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1106. — 134 a. Herzfeld et Schmidt, *D. Zuckerind.*, 1887, p. 579. — 135. Sachsse, *D. ch. G.*, t. IV, p. 836. — 136. Salomon, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2710. — 137. Biot, *Ann.*, 2^e s., t. IV, p. 90. — 138. Von Lippmann, Zuckerarten, p. 13 ; Landolt, Optische Drehungs-Vermögen, p. 211. — 139. Tollens, *D. ch. G.*, t. IX, pp. 487 et 1531, et surtout, t. XVII, p. 2234. — 140. Dubrunfaut, *Ann.*, 3^e s., t. XVIII, p. 104 ; Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CLXXVI, p. 113 ; Schmidt, *ibid.*, t. CXIX, p. 92. — 141. Horsin-Déon, *Bull.*, 2^e s., t. XXXII, p. 123. — 142. Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CXCII, p. 172. — 143. Degener, *Z. d. Ver.*, 1886, t. XXXVI, p. 345. — 144. Gélis, *Ann.*, 3^e s., t. LII, p. 386, et t. LXV, p. 496 ; Graham, *ibid.*, t. LXV, p. 190. — 145. Peligot, *Ann.*, 2^e s., t. LXVII, p. 172 ; Völckel, *Lieb. Ann.*, t. LXXV, p. 59 et t. LXXXV, p. 74 ; Pohl, *J. pr. Ch.*, t. LXXXII, p. 148. — 146. Reichenbach, *Lieb. Ann.*, t. XLIX, p. 3 ; Völckel, Pohl, voir 145. — 147. Schiff, *D. ch. G.*, t. XX, p. 540. — 148. Thénard, *C. R.* t. LII, p. 795. — 149. Munk, *Z. physiol. Ch.*, t. I, p. 357. — 150. Linnemann, *Lieb. Ann.*, t. CXXIII, p. 135 ; Dewar, *Z. f. Chem.*, 1870, p. 413 ; Bouchardat, *Bull.*, 2^e s., t. XVI, p. 38 ; Kruseman, Over de betrekkingen tusschen levulose en manniet. Haarlem 1876, p. 38 ; *D. ch. G.*, t. IX, p. 1455. — 151. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 3010. — 152. Peligot, *Ann.*, 2^e s., t. LXVII, p. 170. — 153. Musculus et Arth. Meyer, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 850. — 154. Hönig et Schubert, *D. ch. G.* t. XIX, extr., p. 748. — 155. Malaguti, *Ann.*, 2^e s., t. LIX, p. 407 ; Tollens, von Grote et Kehrler, *Lieb. Ann.*, t. CCVI, p. 207, où l'on trouvera encore d'autres citations ; Conrad et Guthzeit, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 2569 et suivantes. — 156. Gautier, *D. ch. G.*, t. VII, p. 1549. — 157. Emmerling et Loges, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1005 et t. XVI, p. 838.

- 157 a. Henry, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2272; Breuer et Zincke, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 638. — 158. Rochleder et Kawalier, *J. pr. Ch.*, t. XCIV, p. 403. — 159. Hoppe-Seyler, *D. ch. G.*, t. IV, p. 346. — 160. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XV, p. 700. — 161. Nencki et Sieber, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXV, p. 498. — 162. Rochleder et Kawalier, *J. pr. Ch.*, t. LXXII, p. 403. — 163. Peligot, *Lieb. Ann.*, t. XXX, p. 75. — 164. Mulder, *Lieb. Ann.*, t. XXXVI, p. 260. — 165. Reichardt, *Z. f. Ch.*, 1870, p. 404. — 166. Von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 22. — 167. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XV, p. 2960. — 168. Nencki et Sieber, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXIV, p. 4. — 168 a. Poggiale, *C. R.*, t. XLII, p. 498. — 169. Gautier, *Bull.*, 2^e s., t. XXXI, p. 530. — 170. Schoonbroodt, *C. R.*, t. LII, p. 4071. — 171. Peligot, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 496 et 4364. — 171 a. Tanret, *Bull.*, 2^e s., t. XLIV, p. 102. — 172. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2212. — 172 a. Laborde, *Jahresb.*, 1874, p. 883. — 173. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XV, p. 701; Tollens, *Centrabl. f. Agric.-Ch.*, 1882, p. 705. — 173 a. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 2434. — 174. Cuisinier, dans von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 25. — 174 a. Thénard, *C. R.*, t. LII, p. 444. — 175. Renard, *Ann.*, 5^e s., t. XVII, p. 289. — 175 a. Schiff, *Lieb. Ann.*, t. CXL, p. 123; Sorokin, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 298. — 176. Liebig, *Lieb. Ann.*, t. CXIII, p. 1; Heintz, *Pogg. Ann.*, t. LI, p. 183. — 177. Hornemann, *J. pr. Ch.*, t. LXXXIX, p. 304. — 178. Kiliani, *Lieb. Ann.*, t. CCV, p. 172. — 179. Hlasiwetz et Habermann, *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 422 et t. CLVI, p. 253. — 180. Kiliani, *Lieb. Ann.*, t. CCV, p. 182; Kiliani et Kleemann, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 4298. — 181. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, pp. 335 et 358. — 182. Lieben, *Lieb. Ann.*, t. VII, suppl., p. 228; Hermann et Tollens, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 4335. — 183. Millon, *C. R.*, t. XXI, p. 828. — 184. Tollens, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 921. — 184 a. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, t. XXXVII, p. 337. — 185. Habermann et Hönig, *D. ch. G.*, t. XV, p. 2624. — 186. Worm-Müller et Hagen, *Arch. d. Physiol.*, t. XXII, p. 325; *D. ch. G.*, t. XIII, pp. 2096, 2442. — 186 a. Herzfeld et Bruhns, *Z. d. Ver.*, t. XXXVI, p. 410. — 187. Reichardt, *Lieb. Ann.*, t. CXXVII, p. 297. — 188. Felsko, *Lieb. Ann.*, t. CXLIX, p. 356. — 189. Beyer, *Lieb. Ann.*, t. CXXXI, p. 353. — 190. Claus, *Lieb. Ann.*, t. CXLVII, p. 445. — 191. Smolka, *D. ch. G.*, t. XX, p. 167. — 191 a. Boutroux, *C. R.*, t. CII, p. 927. — 192. Hönig et Rosenfeld, *D. ch. G.*, t. X, p. 874. — 192 a. Brown, *Ch. N.*, t. XXV, p. 249, cité dans *Z. d. Ver.*, t. XXIII, p. 54; Berthelot, *C. R.*, t. LXXVII, p. 949. — 193. Brendecke, *Arch. d. Pharm.*, 2^e s., t. XXIX, p. 84. — 194. Von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 45. — 195. Peligot, *J. pr. Chem.*, t. XV, p. 405. — 196. Soubeyran, *J. pharm.*, 3^e s., t. I, p. 469. — 197. Dubrunfaut, *Ann.*, 3^e s., t. XXI, p. 169. — 198. Franchimont, *D. ch. G.*, t. XII, p. 1939. — 199. Stein, *Lieb. Ann.*, t. XXX, p. 84. — 200. Rubner, *D. ch. G.*, t. XVIII, extr. p. 480; Schmidt, *Lieb. Ann.*, t. CXIX, p. 401. — 201. Worm-Müller et Hagen, *Arch. Physiol.*, t. XXII, p. 325. — 202. Fileti, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 441. — 203. Salkowski, *D. ch. G.*, t. XII, p. 704. — 204. Claesson

- (Klason), *J. pr. Ch.*, 2° s., t. XX, pp. 1 et 18. — 205. Carey-Lea, *Bull.*, 2° s., t. X, p. 413. — 206. Amato, *D. ch. G.*, t. IV, p. 413. — 207. Berthelot, *Ann.*, 3° s., t. LX, p. 93 ; Chimie organique fondée sur la synthèse, t. II, p. 289. — 208. Schützenberger et Naudin, *Bull.*, 2° s., t. XII, pp. 107 et 204. — 209. Liebermann et Hörmann, *D. ch. G.*, t. XI, p. 1619. — 210. Herzfeld, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 265. — 211. Demole, *D. ch. G.*, t. XII, p. 1936. — 212. Berthelot, Voir, entre autres, *Ann.*, 3° s., t. LIV, p. 74 ; Gmelin-Kraut, *Handb.*, t. VII, p. 764 ; von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 40. — 213. Colley, *C. R.*, t. LXX, p. 401. — 214. Id., *ibid.*, t. LXXVI, p. 436. — 215. Michael, *D. ch. G.*, t. XII, p. 2260. — 216. Id., *ibid.*, t. XV, p. 1922. — 217. Id., *ibid.*, t. XIV, p. 2097. — 218. Id., *C. R.*, t. LXXXIX, p. 333. — 219. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 579. — 220. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XX, p. 824. — 221. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 1920. — 222. Griess et Harrow, *D. ch. G.*, t. XX, p. 281 et 2205. — 223. Hinsberg, *D. ch. G.*, t. XX, p. 495. — 224. Péligot, *J. pr. Ch.*, t. XV, p. 88 ; Brunner et autres. — 225. Pasteur, *Ann.*, 3° s., t. XXXI, p. 92. — 226. Erdmann et Lehmann, *J. pr. Ch.*, t. XIII, p. 111. — 227. Von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 45. — 228. Städeler, *Chem. Centralbl.*, 1854, p. 530. — 229. Hönig et Rosenfeld, *D. ch. G.*, t. X, p. 872 ; Stenhouse, *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 286. — 230. Wachtel, *Organ. d. Ver.*, 1877, t. XV, p. 340. — 231. Von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 47. — 232. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIX, pp. 767 et 1128. — 232 a. Schützenberger, *Bull.*, 2° s., t. XXXVI, p. 144. — 233. Trommer, *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 361. — 234. Fehling, *Lieb. Ann.*, t. LXXII, p. 106. — 235. Barreswill (dans rapport de Péligot), *J. pharm.*, 3° s., t. VI, p. 301. — 236. Krause et Städeler, *Chem. Centralbl.*, 1854, p. 936 ; Rodewald et Tollens, *Journ. f. Landw.*, t. XXVII, p. 458 ; Soxhlet, *J. pr. Ch.*, 2° s., t. XXI, p. 229. — 237. Worm-Müller et Hagen, *Arch. f. Physiol.*, t. XXIII, p. 221. — 238. Von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 50. — 239. Soldaini, *D. ch. G.*, t. IX, p. 1126. — 240. Pavy, *Z. d. Ver.*, 1879, t. XXIX, p. 392. — 241. Barfoed, *Lehrbuch der qualitativen organischen Analyse*. Copenhague, 1881, p. 221, note. — 242. Böttger, *J. pr. Ch.*, t. LXX, p. 432 ; voyez aussi von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 51. — 243. Nylander, *D. ch. G.*, t. XVII, extr. p. 232. — 244. Brücke, *Z. anal. Ch.*, t. XV, p. 100. — 245. Knapp, *Lieb. Ann.*, t. CLIV, p. 252. — 246. Sachsse, *Farbstoffe, Kohlenhydrate*, p. 213. — 247. Löwenthal, *J. pr. Ch.*, t. LXXIII, p. 71. — 247 a. *Maly's Jahresb. f. Thierchemie* en divers endroits. — 248. Tollens, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1633. — 248 a. Seegen, *Centralbl. f. die med. Wissensch.*, 1872, n° 5, cité par Seegen, *Studien über den Stoffwechsel im Thierkörper*, Berlin, 1887, p. 349. — 249. *Jahresb. d. Zuckerfabr. von Scheibler u. Stammer*, 1861-62, p. 220. — 250. Campani, *D. ch. G.*, t. IV, p. 415. — 251. C.-D. Braun, *Z. anal. Ch.*, t. IV, p. 185. — 252. Penzold et Fischer, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 657. — 253. Ihl, *Ch. Z.*, t. IX, p. 231 ; *D. ch. G.*, t. XVIII, extr., p. 128. — 254. Molisch, *D. ch. G.*, t. XIX, extr., p. 746 ; *Mon. f. Ch.*, t. VII, p. 198 ; *Z. anal.*

Ch., t. XXVI, pp. 369 et 402. — **254 a. Seegen**, *Z. anal. Ch.*, t. XXVI, p. 402. — **254 b. Molisch**, *Chem. Zeit.*, 1887, t. XI, rép. p. 52. — **255. Landolt**, *Optische Drehungs-Vermögen*, p. 182. — **256. Ventzke**, *J. pr. Ch.*, t. XXV, p. 80. — **256 a. Seegen**, *Centralbl. f. d. med. Wissensch.*, 1884, n° 43; cité par **Seegen**. *Studien über den Stoffwechsel*, Berlin, 1887, p. 585. — **257. Bèdecker**, *Jahresb.*, 1855, p. 818. — **257 a. Worm-Müller**, *Jahresb.*, 1884, p. 1650. — **258. Rodewald et Tollens**, voir **236**, p. 476. — **258 a. Hoppe-Seyler**, *Virchow's Arch. f. path. Anat.*, t. XI, p. 547; *Physiologisch-chemische Analyse*, 3^e éd., p. 283. — **259. Von Lippmann**, *Zuckerarten*, p. 54. — **260. Schiff**, *Lieb. Ann.*, t. CIV, p. 330. — **261. Märcker**, *Chem. Centralbl.*, 1878, p. 584. — **262. Allihn**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXII, p. 55. — **263. Kühn**, *Journ. f. Landwirthsch.*, 1877, p. 45; **E. von Wolff**, *Anleitung zur Untersuchung landwirthschaftlicher wichtiger Stoffe*, 3^e éd., Berlin, 1875, p. 199. — **264. Soxhlet**, voir **236**, p. 227. — **265. Kruis**, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1885, p. 565, extrait du *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen*. — **265 a. Lagrange**, *Jahresb. d. Zuckerfabr.*, t. VIII, p. 256. — **266. Meyer**, *D. ch. G.*, t. XVII, extr., p. 240. — **267. Munk**, *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 20. — **268. Baswitz**, *D. ch. G.*, t. XI, p. 1445. — **269. Wicke**, *Lieb. Ann.*, t. XCVI, p. 90. — **270. Bence-Jones**, *J. pr. Ch.*, t. LXXXV, p. 246. — **271. Frühling et Schulz**, voir **3**, p. 94. — **272. Von Lippmann**, *Zuckerarten*, p. 59. — **273. Allihn**, voir **62**, p. 63. — **274. Soxhlet**, voir **236**, p. 312. — **275. Stahlschmidt**, *D. ch. G.*, t. I, p. 144. — **276. Gentele**, *Dingl. pol. Journ.*, t. CLII, pp. 68 et 135; **Stammer**, *ibid.*, t. CLVIII, p. 40. — **277. Sostmann**, *Z. d. Ver.*, t. XXII, p. 170. — **278. Hehner**, *Z. anal. Ch.*, t. XIX, p. 487. — **279. Rischbieth et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXII, pp. 196 et 204. — **280. Dragendorff**, *Anleitung zur quantitativen Analyse von Pflanzenstoffen*, Göttingen, 1882, p. 222. — **281. Gayon**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXI, p. 139.

Lévulose et sucre interverti

282. Dragendorff, *Materialien zu einer Monographie des Inulins*; **Kilian**, *Lieb. Ann.*, t. CCV, p. 162; **Kruseman**, *Over de betrekkingen tusschen levulose en manniet*. Haarlem. — **282 a. Dubrunfaut**, *C. R.*, t. XLII, p. 903. — **282 b. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2530. — **283. Hädicke et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 308. — **284. Von Lippmann**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1509. — **285. Reidemeister**, *Chem. Centralbl.*, 1880, p. 808. — **286. Riche et Remont**, *J. pharm.*, 5^e s., t. II, p. 291. — **287. Schmiedeberg**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 704; *Z. physiol. Ch.*, t. III, p. 112. — **288. Dieck et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CXCVIII, p. 228; **Ville et Joulie**, *Bull.*, 2^e s., t. VII, p. 262; **Popp**, *Lieb. Ann.*, t. CLVI, p. 185. — **289. Popp**, *ibid.*, p. 190. — **290. Müntz**, *C. R.*, t. LXXXVII, p. 679. — **291. Wallach**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXIV, p. 369. — **292. Cotton**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXIII, p. 546. — **293. Gorup-Besanez**,

Lieb. Ann., t. CXVIII, p. 273; **Bodenbender**, *Z. d. Ver.*, t. XIX, p. 812, cité d'après **Dafert**, voir 294; *Z. f. Chem.*, 1864, p. 724; **Renard**, *Ann.*, 5^e s., t. XVII, p. 316. — 293 a. **Hecht** et **Iwig**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1764. — 294. **Dafert**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 227 et extr., p. 479; *Z. d. Ver.*, t. XXXIV, p. 574. — 295. **Fischer**, *D. ch. G.*, t. XX, p. 831. — 296. **Berthelot**, *Ann.*, 3^e s., t. I, p. 369. — 296 a. **Brown**, *Chem. soc.*, 1887, p. 638; *D. ch. G.*, t. XIX, p. 258 et 462. — 297. **Jungfleisch** et **Lefranc**, *C. R.*, t. XCIII, p. 547. — 298. **Crookewitt**, *Lieb. Ann.*, t. XLV, p. 184. — 299. **Kruseman**, voir 282, p. 26. — 300. **Dubrunfaut**, *J. pr. Ch.*, t. XLII, p. 418. — 301. **Girard**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXIII, p. 154. — 302. **Herzfeld** et **Winter**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 393; **Hädicke** et **Tollens**, voir 283, p. 314. — 303. **Dieck** et **Tollens**, voir 288, p. 240. — 304. Voir 288, p. 239, note. — 305. **von Lippmann**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 1825. — 306. **Dubrunfaut**, *C. R.*, t. XLII, p. 901. — 307. **Hlasiwetz** et **Habermann**, *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 130. — 308. **Kiliani**, *Lieb. Ann.*, t. CCV, p. 175. — 309. **Herzfeld** et **Bornstein**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 3353. — 310. **Herzfeld** et **Winter**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 390. — 311. **Hönig**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 171. — 311 a. **Dragendorff**, voir 282, p. 117. — 312. **von Grote** et **Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CLXXV, p. 181. — 312 a. **Hornemann**, *J. pr. Ch.*, t. LXXXIX, p. 283. — 313. **Sieben**, *Z. d. Ver.*, t. XXXIV, p. 837. — 313 a. **Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2212. — 314. **Conrad** et **Guthzeit**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 2569. — 315. **Bourquelot**, *C. R.*, t. C, p. 1466 et t. CI, p. 68. — 316. **Hönig** et **Rosenfeld**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 46. — 317. **Dubrunfaut**, *Ann.*, 3^e s., t. XXI, p. 169. — 318. **Péligot**, *C. R.*, t. XC, p. 153. — 319. **Von Lippmann**, voir 2, p. 69. — 320. **Fischer**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 581 et t. XX, p. 823. — 321. **Colley (Koll)** et **Wachowitsch**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2390; voir aussi 44 a. — 322. **Sorokin**, *D. ch. G.*, t. XIX, extr., p. 298. — 323. **Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 3066, et t. XIX, pp. 221 et 1914. — 324. **Neubauer**, *D. ch. G.*, t. X, p. 827. — 325. **Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 3010. — 326. **Soxhlet**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXI, p. 290. — 327. **Lehmann**, *Z. d. Ver.*, t. XXXIV, p. 993. — 328. **Dubrunfaut**, *C. R.*, t. XLII, p. 901, et t. LXIX, p. 438. — 329. **Von Lippmann**, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1511. — 330. **Von Lippmann**, voir 2, p. 72. — 331. **Neubauer**, *Z. anal.*, *Ch.*, t. XII, p. 46. — 332. **Petit**, *C. R.*, t. LXXVII, p. 944. — 333. **Gorup-Besanez**, *D. ch. G.*, t. IV, p. 906. — 334. **Clerget**, *Ann.*, 3^e s., t. XXVI, p. 175; *Lieb. Ann.*, t. LXXII, p. 145. — 335. **Reichardt** et **Bittmann**, *Z. d. Ver.*, t. XXXII, p. 764; **Creydt**, *ibid.*, t. XXXVII, p. 158; *D. ch. G.*, t. XIX, p. 3115. — 336. **Nicol**, *Z. anal. Ch.*, t. XIV, p. 177. — 337. **Soxhlet**, voir 236, p. 228. — 338. **Meissl**, *Z. d. Ver.*, t. XXIX, p. 1034. — 339. **Gubbe**, *Z. d. Ver.*, t. XXIV, p. 4345; *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2207. — 340. **Maumené**, **Cail** et **Cie**, *Z. d. Ver.*, t. XXVIII, p. 753. — 341. **Follenius**, *Techn. chem. Jahrb. f.*, 1885-86, von **D^r R. Biedermann**, p. 286. — 342. **Herzfeld**, *D. Zuckerind.*, 1885, n^o 33, p. 1820. — 343. **Berthelot**, *C. R.*, t. CIII, p. 533. — 344. **Chancel**, *C. R.*, t. LXXIV, p. 376. — 345. **Burckhardt**, *Neue Z. f. Rübenz-*

Ind., t. XIV, p. 176. — **346. Tuchschnidt**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. II, p. 235. — **347. Wolff**, *Organ. d. Centr.-Ver.*, 1886, p. 329 — **348. Sickel**, *Z. d. Ver.*, t. XXIX, p. 694; **Horsin-Déon**, *Bull.*, 2^e s., t. XXII, p. 121. — **349. von Lippmann**, voir 2, p. 76. — **350 et 351. Soxhlet**, voir 236, p. 300. — **352. Herzfeld**, *Z. d. Ver.*, t. XXXV, pp. 387 et 967. — **353. Id.**, *ibid.*, t. XXXIV, p. 1340, et t. XXXV, p. 1102. — **354. Bodenbender**, *D. Zuckerind.*, 1884, n^{os} 46 et 48, d'après *Z. d. Ver.*, t. XXXIV, p. 1340. — **355. Bodenbender et Scheller**, *Z. d. Ver.*, t. XXXVII, p. 138.

Galactose

356. Pasteur, *C. R.*, t. XLII, p. 347. — **357. Müntz**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXVII, p. 409; *Ann.*, 6^e s., t. X, p. 566. — **358. Arth. Meyer**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 690. — **359. Bauer**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXX, p. 375. — **360. Hädicke, Bauer et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 302. — **361. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2304, et t. XV, p. 36; **von Lippmann**, *ibid.*, t. XVIII, p. 2238; **Scheibler**, *D. ch. G.*, t. I, p. 58, t. VI, p. 612 et t. XVII, p. 1729. — **362. O'Sullivan**, *D. ch. G.*, t. XVII, extr. p. 170. — **363. Soxhlet**, voir 236, p. 269; **Fudakowski**, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 599 et t. IX, pp. 42, 278 et 1602. — **364. Kent et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXVII, p. 221; **Bourquelot**, *Ch. Z.*, 1886, p. 38. — **365. Von Lippmann**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 3335. — **365 a. Vernet**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXV, p. 231. — **366. Bouchardat**, *Ann.*, 4^e s., t. XXVII, p. 79. — **367. Kent et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXVII, p. 228; **Conrad et Guthzeit**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2905. — **368. Pasteur**, *C. R.*, t. XLII, p. 349; **Kent et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXVII, p. 228. — **369. Hlasiwetz et Habermann**, *Lieb. Ann.*, t. CXXII, p. 96; **Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2337; **Bauer**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXX, p. 379. — **370. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2305. — **371. Koch**, *D. ch. G.*, extr. p. 145; *Pharm. Z. f. Russ.*, 1886, p. 764. — **372. Von Lippmann**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 2238. — **373. Von Lippmann**, *D. Zuckerind.*, 1887, n^o 16, p. 455; *D. ch. G.*, t. XX, p. 1001. — **374. Fudakowski**, *D. ch. G.*, t. XI, p. 1072. — **375. Sorokin**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 298. — **376. Soxhlet**, voir 236, p. 271. — **377. Meissl**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXII, pp. 97 et 488. — **378. Rindell**, *N. Zeits. f. Rübenz.-Ind.*, t. IV, p. 170. — **379. Pasteur**, *J. pr. Ch.*, t. LXVIII, p. 428. — **380. Cuisinier**, dans **von Lippmann**, voir 2, p. 87. — **381. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 562, et t. XX, p. 825. — **382. Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 1732.

Sorbose, etc., jusqu'à cérébrose

383. Pelouze, *Ann.*, 3^e s., t. XXXV, p. 222. — **383 a. Vincent**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXIV, p. 218. — **384. Boussingault**, *C. R.*, t. LXXIV, p. 939. — **385. Delffs**, *D. ch. G.*, t. IV, p. 799. — **386. Byschl**, *J. pr. Ch.*, t. LXII, p. 504. — **387. Wehmer et Tollens**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 708; **Wehmer**,

Thèse, Göttingen, 1886, p. 20. — **388. Berthelot**, *Ann.*, 3^e s., t. I, p. 350. — **389. Dessaignes**, *J. pr. Ch.*, t. LXXXIX, p. 313. — **390. Hlasiwetz et Habermann**, *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 129. — **390 a. Habermann et Hönig**, *Jahresb.*, 1884, p. 1403. — **391. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XX, p. 828. — **392. Hesse**, *Lieb. Ann.*, t. CXCII, p. 174. — **393. Rochleder et Mayer**, *J. pr. Ch.*, t. LXXIV, p. 1. — **394. Kayser**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 2232. — **395. Kayser**, *ibid.*, t. XVIII, p. 3424. — **396. Berthelot**, *Ann.*, 3^e s., t. XLVI, p. 72. — **397. Berthelot**, *C. R.*, t. CIII, p. 533. — **398. Koch**, *Pharm. Zeit. f. Russl.*, 1886, pp. 683 et 768; *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 145. — **399. Thudichum**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXV, p. 23. — **400. Attfield**, *D. ch. G.*, t. XVII, extr., p. 69. — **400 a. Hlasiwetz et Grabowski**, *Lieb. Ann.*, t. CXLI, p. 332; **Wehmer et Tollens**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 708, voir aussi **82** et **83**.

Saccharose

401. Demole, *Bull.*, 2^e s., t. XXII, p. 489. — **402. Berthelot**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXIV, p. 82. — **403. Landolt**, *Z. d. Ver.*, t. XXXV, p. 597. — **404. Girard**, par exemple *C. R.*, t. CII et CIII; *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1886, p. 683. — **405. Petit**, *D. ch. G.*, t. VI, p. 1313; voir **332**. — **406. Berthelot**, *Ann.*, 3^e s., t. LV, p. 289. — **407. Berthelot**, *ibid.*, p. 286. — **408. Buignet**, *Ann.* 3^e s., t. LXI, p. 233. — **408 a. Kayser**, *Landw. Vers.-Stat.*, t. XXIX, p. 461. — **409. Ritter**, *Erdkunde*, t. VI, 2^e div., 3^e livr., Asie orientale, Berlin, 1840, pp. 231-291. — **410. Marggraf**, *Histoire de l'Académie de Berlin*, 1747, p. 79. — **411. Stammer**, *Lehrbuch der Zuckerfabrikation*, vol. de suppl., p. 1; **Bley**, *Arch. d. Pharm.*, 2^e s., t. XXIX, p. 97. — **412.** Publications du *Department of Agriculture*, Washington, par exemple, n^o 6; *The Sugar Industry of the United States*, par **H. Wiley**, 1885; **Gossmann**, *Lieb. Ann.*, t. CIV, p. 335. — **413.** Parmi les manuels et traités de la fabrication du sucre, voir particulièrement le *Lehrbuch* de **Stammer**, Brunswick, 1875, avec vol. de suppl. 1881, et sa 2^e éd., 1887; voir aussi les livres de **Stohmann**, **Walckhoff**, etc.; sur la fabrication du sucre en France, voir **Wurtz**, *Dictionnaire de Chimie*, t. III, p. 37, ainsi que les livres de **Maumené**, de **Dubrunfaut**, et autres, et aussi la note de la page 106. — **413 a. Kuhlmann**, *J. pr. Ch.*, t. XV, p. 114. — **414.** Brevets **Scheibler**, par exemple, *N. Z. f. Rübenz.-Ind.*, 1881, t. VII, p. 49. — **415. Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 985. — **416. Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XIX, ext., p. 724; **Trobach**, *ibid.*, extr., p. 863. — **417. Schroder**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 562. — **418. Gerlach**, *Dingl. pol. Journ.*, t. CLXXII, pp. 31 et 186. — **419. Von Lippmann**, voir **2**, p. 98. — **420. Scheibler**, *Z. d. Ver.*, t. XXII, p. 253. — **421. Von Lippmann**, voir **2**, p. 100. — **422. Scheibler**, *Z. d. Ver.*, t. XX, p. 269, et t. XXIV, p. 950. — **423. Marschall**, *Z. d. Ver.*, t. XX, pp. 339 et 619, et t. XXIII, p. 218; **Feltz**, *ibid.*, t. XX, p. 357; voir, par contre, **Williamson**, *D. ch. G.*,

t. II, p. 64. — 423 a. Von Lippmann, Zuckerarten, p. 115. — 424. Scheibler, *Z. d. Ver.*, t. XXII, p. 246. — 424 a. Tollens, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 1757. — 425. Schmitz, *D. ch. G.*, t. X, p. 1419. — 425 a. Pribram, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1849. — 426. Holzer, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1932. — 427. Tollens, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2303. — 428. Th. Thomsen, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1649. — 429. Von Lippmann, Zuckerarten, p. 157. — 430. Ost, *N. Zeits. f. Rübenz.-Ind.*, t. IX, p. 42. — 431. Landolt-Bornstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin, 1883, p. 213. — 432. Gélis, *Ann.*, 3^e s., t. LVII, p. 234. — 433. Reichenbach, *Lieb. Ann.*, t. XLIX, p. 1; Völckel, *ibid.*, t. LXXXV, p. 59. — 434. Völckel, *ibid.*, t. LXXXVI, p. 63, et t. LXXXVII, p. 303. — 435. Fremy, *Ann.*, t. LIV, p. 6. — 436. Schiff, *D. ch. G.*, t. XX, p. 540; *Lieb. Ann.*, t. CCXXXIX, p. 380. — 437. Gélis, *Ann.*, 3^e s., t. LII, p. 352; voir aussi 145. — 437 a. Graham, *Ann.*, 3^e s., t. LXV, p. 190. — 438. Schiff, *D. ch. G.*, t. IV, p. 908. — 439. Wachtel, *Organ. d. Centr.-Ver.*, t. XVII, p. 930. — 439 a. Landolt, *Z. d. Ver.*, t. XXXV, p. 597. — 440. Kreuzler, *Z. d. Ver.*, t. XXV, p. 521. — 441. Béchamp, *Ann.*, 3^e s., t. LIV, p. 28. — 442. Morin, *C. R.*, t. LXXXVI, p. 1083. — 443. Horsin-Déon, *Bull.*, 2^e s., t. XXII, p. 121; voir aussi Von Lippmann, 2, p. 125. — 444. Löw, *Z. f. Chem.*, 1867, p. 510. — 445. Hoppe-Seyler, *D. ch. G.*, t. IV, p. 15. — 446. Von Lippmann, *Z. d. Ver.*, t. XXXIV, p. 407. — 447. Gorup-Besanez, *Lieb. Ann.*, t. CX, p. 103. — 448. Tollens, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1828; Salkowski, *ibid.*, p. 1738. — 449. Von Lippmann, *Org. d. Centr.-Ver.*, 1886, t. XVIII, p. 37. — 450. Hlasiwetz et Habermann, *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 128. — 451. Griesshammer, *D. ch. G.*, t. XII, p. 2100. — 452. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 353. — 453. Millon, *C. R.*, t. XXI, p. 828. — 454. Schoonbroodt, *C. R.*, t. XXII, p. 1071. — 455. Simmler, *Chem. Centralbl.*, 1862, p. 378. — 456. Von Lippmann, voir 2, p. 133. — 457. Behr, *Z. d. Ver.*, t. XXIV, p. 778. — 458. Ostwald, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXI, p. 307. — 458 a. Koral, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXIV, p. 109. — 459. Löwenthal et Lenssen, *J. pr. Ch.*, t. LXXXV, pp. 321 et 401. — 460. Urech, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 1696. — 461. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 1823. — 462. Bodenbender et Berendes, *Z. d. Ver.*, t. XXIII, p. 21. — 463. Nicol, *Z. anal. Ch.*, t. XIV, p. 180. — 464. Clerget, *Ann.*, 3^e s., t. XXVI, p. 175. — 465. Gayon, *C. R.*, t. LXXXVI, p. 52. — 466. Brown et Héron, *Lieb. Ann.*, t. CCIV, p. 234. — 467. Dubrunfaut, *C. R.*, t. LXIX, p. 1199; Chancel, *ibid.*, t. LXXIV, p. 376. — 468. Von Rechenberg, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXII, p. 1; Stohmann, *ibid.*, t. XXXI, p. 291. Voir aussi von Lippmann, 2, p. 135. — 469. Mulder, *J. pr. Ch.*, t. XXI, p. 219; Malaguti, *Lieb. Ann.*, t. XVII, p. 52; Stein, *ibid.*, t. XXX, p. 82. — 470. Tollens, in Grote et Kehrler, *Lieb. Ann.*, t. CLXXV, pp. 207 et 233; Conrad, *D. ch. G.*, t. XI, p. 2178. — 471. Tollens, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1951. — 472. Sestini, *Landw. Vers.-Stat.*, t. XXVI, p. 285, et t. XXVII, p. 163. — 473. Conrad et Guthzeit, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 439. — 474. Tollens, *Chem. Zeit.*, 1887, n^o 6, p. 77. — 475. Melsens, *Jahresb.*, 1849, p. 700. — 476. Heintz, *Lieb.*

- Ann.*, t. LI, p. 185; *Pogg. Ann.*, t. LXI, p. 315. — 477. **Sobrero**, *C. R.*, t. XXIV, p. 247; **Schönbein**, *Pogg. Ann.*, t. LXX, p. 104; **Carey-Lea**, *Bull.*, 2^e s., t. X, p. 415. — 478. **Reinsch**, *Jahresb. f. Pharm.*, t. XVIII, p. 337. — 479. **Maumené**, *D. ch. G.*, t. V, p. 650; *Bull.*, 2^e s., t. XVIII, pp. 49 et 169, et t. XXX, p. 99. — 480. **Brünner**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 549. — 480 a. **Heyer**, Thèse, Halle, 1882. — 481. **Gmelin-Kraut**, 694. — 482. **Von Kerckhoff**, *J. pr. Ch.*, t. LXIX, p. 48. — 483. **Michaelis**, *J. pr. Ch.*, t. LVI, p. 430. — 484. **Malaguti**, *Ann.*, 2^e s., t. LIX, p. 420. — 485. **Von Lippmann**, *Zuckerarten*, p. 129. — 486. **Gottlieb**, *Lieb. Ann.*, t. LII, p. 122. — 487. **Maumené**, voir **Von Lippmann**, *Zuckerarten*, p. 129. — 488. **Schützenberger**, *Bull.*, 2^e s., t. XXV, p. 289. — 488 a. **Maumené**, *C. R.*, t. XLII, p. 5. — 489. **Fremy**, *Ann.*, t. LIV, p. 6; **Benedict**, *Lieb. Ann.*, t. CLXII, p. 303. — 489 a. **Pinner**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 1728. — 490. **Thénard**, *C. R.*, t. LII, p. 444. — 491. **Payen** et aussi **Schützenberger**, *Jahresb. f. Zuckerfabr.*, 1861-62, pp. 491, 492; **Wurtz**, *Dict.*, t. III, p. 29. — 492. **Berthelot**, *Chimie organique*, fondée sur la synthèse, t. II, p. 301. — 493. **Maumené**, *J. pr. Ch.*, t. LXIX, p. 256. — 494. **Soubeyran**, *Lieb. Ann.*, t. XLIII, p. 223. — 495. **Brendecke**, *Arch. d. Pharm.*, 2^e s., t. XXIX, p. 73. — 496. **Pfeiffer** et **Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCX, p. 296. — 497. **Péligot**, *J. pr. Ch.*, t. XV, p. 76. — 498. **Landolt** et **Degener**, *Z. d. Ver.*, t. XXXII, p. 325. — 499. **Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XV, p. 2945. — 500. *Id.*, *ibid.*, t. XVI, p. 985. — 501. **Péligot**, *Ann.*, 3^e s., t. LIV, p. 377. — 502. **Von Lippmann**, *Organ. d. Central. Ver.*, t. XVIII, p. 37. — 503. **Stromeyer**, *Ch. Z.*, 1887, p. 91. — 504. **Gmelin-Kraut**, *Handb.*, t. VII, p. 718; **Von Lippmann**, *Zuckerarten*, p. 143. — 505. **Benedict**, *D. ch. G.*, t. VI, p. 413. — 506. **Von Lippmann**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 2764. — 507. **Soubeyran**, voir 494, p. 228. — 507 a. **Barreswill**, *J. pharm.*, 3^e s., t. XIX, p. 330. — 508. **Boivin** et **Loiseau**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 221. — 508 a. **Harperath**, *Ch. Z.*, 1886, n^o 1, p. 323. — 509. **Boivin** et **Loiseau**, *C. R.*, t. LVIII-LX, passim. — 510. **Péligot**, *J. pr. Ch.*, t. XIII, p. 79. — 511. **Dubrunfaut**, *C. R.*, t. XXXII, p. 498. — 512. **Graham**, *Lieb. Ann.*, t. LXXXVII, p. 82. — 513. **Grothe**, *J. pr. Ch.*, t. XCII, p. 173. — 514. **Schützenberger** et **Naudin**, *Bull.*, 2^e s., t. XII, p. 200. — 515. **Herzfeld**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 267; **Demole**, *C. R.*, t. XXXIX, p. 481. — 515 a. **Herzfeld** et **Niederschlag**, *Ch. Z.*, 1887, rép., p. 139. — 516. **Baumann**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 3220. — 517. **Berthelot**, *Chimie organique*, fondée sur la synthèse, t. II, p. 289. — 518. **Péligot**, *J. pr. Ch.*, t. XV, p. 80. — 519. **Stürenberg**, *Gmelin-Kraut's Handb.*, t. VII, p. 747. — 520. **Von Lippmann**, *Zuckerarten*, p. 149. — 521. **Landolt**, *Optische Drehungs-Vermögen*, p. 148. — 522. **Mategczek**, *Z. d. Ver.*, t. XXV, p. 873. — 523. **Zabel**, *Vereinfachte Berechnung der abgelesenen Grade*, etc. *Magdebourg*, 1869. — 524. **Schmitz**, *Z. d. Ver.*, t. XXX, p. 897. — 525. **Stammer**, *Lehrbuch*, p. 83 et vol. de suppl., p. 81. — 526. **Frühling** et **Schulz**, *Anleitung*, 3^e éd., p. 128. — 526 a. *Ibid.*, p. 21. — 527. **Soxhlet**, voir 236, p. 234. — 528. **Meissl**, *Z. d. Ver.*, 1881,

t. XXIX, p. 1034 ; *Org. d. Centr.-Ver.*, t. XXI, p. 475. — 529. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, t. XXXV, p. 387. — 530. ¹Kjeldahl, *Org. d. Centr.-Ver.*, 1881, t. XIX, p. 879 ; voir aussi Von Lippmann, *Zuckerarten*, p. 161. — 531. Stromer, *Z. d. Ver.*, t. XXXIV, p. 256. — 532. Landolt, *ibid.*, p. 732. — 533. Farkac, *Org. d. Centr.-Ver.*, 1875, t. XIII, p. 384. — 534. Chancel, voir 467, p. 376.

Lactose

535. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 647. — 536. Gmelin-Kraut, *Handb.*, t. VII, p. 659. — 537. Bouchardat, *Bull.*, 2^e s., t. XVI, p. 26. — 538. Fleischmann, *Das Molkereiwesen*, Braunschweig, 1875 ; Kühne, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, p. 173. — 539. Eugling et Rüb, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1882, p. 347. — 540. Ritthausen, *J. pr. Ch.*, 2^e s. t. XV, p. 329. — 541. Schmöger, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1883, p. 130. — 542. Landwehr, *D. ch. G.*, t. XIX, extr., p. 259. — 543. Schmöger, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 1927, où l'on trouve encore d'autres citations ; Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CLXXVI, p. 198 ; Erdmann, *Jahresb.*, 1835, p. 671. — 544. Dubrunfaut, *C. R.*, t. XLII, p. 228 ; Schmöger, *loc. cit.*, p. 1930 ; Hesse, *loc. cit.*, p. 100. — 545. Schmöger, *loc. cit.*, p. 1925. — 546. Lieben, *J. pr. Ch.*, t. LXVIII, p. 409. — 547. Vohl, *Lieb. Ann.*, t. CV, p. 234. — 548. Hoppe-Seyler, *D. ch. G.*, t. IV, p. 16. — 549. Munk, *Z. physiol. Ch.*, t. I, p. 357. — 550. Pasteur, *C. R.*, t. XLII, p. 228 ; Fudakowski, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 599, t. IX, pp. 42 et 1602, t. XI, p. 1069 ; Bourquelot, *N. Z. f. Rübenz.-Ind.*, t. IV, p. 163, et surtout Kent et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXVII, p. 221. — 551. Rindell, *N. Z. f. Rübenz.-Ind.*, t. IV, p. 163. — 552. Rodewald et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCVI, pp. 211 et 227. — 553. Gé, *D. ch. G.*, t. XV, p. 2238. — 554. Berthelot, voir 517, par exemple, pp. 279 et 295. — 555. Gorup-Besanez, *Lieb. Ann.*, t. CX, pp. 86 et 103. — 556. Reiset et Millon, *Ann.*, 3^e s., t. VIII, p. 285. — 557. Laubenheimer, *Lieb. Ann.*, t. CLXIV, p. 283. — 558. Guckelberger, *Lieb. Ann.*, t. LXIV, p. 98. — 559. Liebig, *Lieb. Ann.*, t. CXIII, p. 1 ; Dubrunfaut, *C. R.*, t. XLII, p. 228. — 560. Kent et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXVII, p. 227, où l'on trouve d'autres citations. — 561. Bödecker et Struckmann, *Lieb. Ann.*, t. C, p. 264. — 562. Habermann et Hönig, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 351. — 563. Barth et Hlasiwetz, *Lieb. Ann.*, t. CXIX, p. 281, et t. CXXII, p. 96. — 564. Hoppe-Seyler, *D. ch. G.*, t. IV, p. 347 ; Nencki et Sieber, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXIV, p. 503. — 565. Cuisinier, *Monit. scient.*, 3^e s., t. XII, p. 520 ; Kiliani, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 2625. — 566. R. Sachsse, *D. ch. G.*, t. IV, p. 835 ; *Landw. Vers.-St.*, t. XVI, p. 441. — 567. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. IV, pp. 332 et 362. — 568. Schmidt-Mülheim, *D. ch. G.*, t. XV, p. 2631. — 569. Sruve, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 314. — 569 a. Claësson (Klason), voir 204, p. 29. — 570. Herzfeld, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 263 ; Demole,

ibid, t. XII, p. 1936. — 571. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 583 et t. XX, p. 830. — 572. Hoppe-Seyler, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 3^e éd., 1870, p. 369. — 573. Schmöger, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1885, p. 129. — 574. Wiley, *D. ch. G.*, t. XVIII, extr., 127. — 575. H. Schiff, *Lieb. Ann.*, t. CIV, p. 330. — 576. Rodewald et Tollens, *D. ch. G.*, t. XI, p. 2076. — 577 et 578. Soxhlet, voir 236, pp. 313 et 266.

Maltose

579. Dubrunfaut, *Ann.*, 3^e s., t. XXI, p. 178. — 580. O'Sullivan, *D. ch. G.*, t. V, p. 325 et t. IX, p. 949. — 581. E. Schulze, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 1047. — 582. O. Nasse, *Arch. f. Physiol.*, t. XIV, p. 473, cité d'après *Jahresb. f. Thierch.*, 1877, p. 62. — 583. Musculus et Von Mering, *Z. physiol. Ch.*, t. II, p. 403. — 584. Külz, *Arch. f. Physiol.*, t. XXIV, p. 81 ; *D. ch. G.*, t. XIV, p. 365. — 585. Musculus et Grüber, *Bull.*, 2^e s., t. XXX, p. 59. — 586. Sieben, *Z. d. Ver.*, t. XXXIV, p. 837. — 587. O'Sullivan, *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 238. — 588. Soxhlet, voir 236, p. 277. — 589. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 209. — 589 a. Cuisinier, *Jahresb.*, 1884, p. 1803. — 590. Soxhlet, voir 246, p. 281. — 591. Meissl, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXV, p. 120. — 592. Brown et Héron, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXIX, pp. 179 et 202. — 593. Yoshida, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 365. — 594. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 347. — 595. Habermann et Hönig, *D. ch. G.*, t. XVII, extr., p. 351. — 596. Nencki et Sieber, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXIV, p. 498. — 597. Meissl, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXV, p. 120. — 598. Soxhlet, voir 226, p. 285. — 599. Herzfeld, voir 589, p. 220. — 600. Barfoed, *Organische Analyse*, p. 214.

Tréhalose, etc., jusqu'à parasaccharose

601. Wiggers, *Lieb. Ann.*, t. I, p. 173, note. — 602. Mitscherlich, *J. pr. Ch.*, t. LXXIII, p. 70. — 603. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. LV, pp. 272 et 291. — 604. Müntz, *D. ch. G.*, t. VI, p. 451. — 604 a. Apping, Thèse de médecine, Dorpat, 1885. — 605. Berthelot, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 198. — 606. E. Fischer, *ibid.*, t. XVII, p. 583. — 607. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. XLVI, p. 85, et t. LV, p. 282 ; *C. R.*, t. XLVII, p. 224 ; *Chimie organique*, t. II, p. 266. — 608. A. Villiers, *Bull.*, 2^e s., t. XXVII, p. 98 ; *C. R.*, t. LXXXIV, p. 35. — 609. G. Michaud, *Bull.* 2^e s., t. XLVI, p. 305. — 610. Jodin, *C. R.*, t. LIII, p. 1252 ; *Jahresb. d. Zuckerfabr.*, 1861-62, p. 195.

Mélitose, etc., jusqu'à lactosine

611. Bibliographie, Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXII, p. 169 ; *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 26. — 612. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. XLVI, p. 66. —

613. Berthelot, *C. R.*, t. CIII, p. 533. — 614. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 2870. — 615. Loiseau, *C. R.*, t. LXXXII, p. 1058; *Z. d. Ver.*, t. XXXV, p. 1108. — 616. Ritthausen, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. LXXIX, p. 351. — 617. Böhm, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXX, p. 37. — 618. Rischbieth et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXII, p. 172. — 619. Scheibler, *D. ch. G.*, t. LXVIII, p. 1409. — 620. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 3087; communications collectives sur l'arabinose, *D. Zucker-Ind.*, 1885, p. 310. — 621. O'Sullivan, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, t. XV, p. 287. — 622. Richardson et Crampton, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 1180. — 623. Tenne, *Z. d. Ver.*, t. XXXI, p. 795. — 624. Schaaf, *Z. d. Ver.*, t. XXXIII, p. 699. — 625. Rinne et Rischbieth, Dissertation über Raffinose, Göttingen, 1883. — 626. Creydt, *Z. d. Ver.*, t. XXXVII, p. 163. — 627. Voir 618, p. 195. — 628. Hädicke et Tollens, *Z. d. Ver.*, t. XXXVII, p. 17; *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 308. — 629. Rischbieth et Tollens, voir 618, p. 212. — 630. Tollens, voir 611, p. 203. — 631. Pellet, voir 620, p. 1310. — 632. Arth. Meyer, *Z. physiol. Ch.*, t. VI, p. 135; *D. ch. G.*, t. XV, p. 630. — 633. Arth. Meyer, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 685. — 634. J. Hädicke, communication personnelle.

Amidon et ses dérivés, jusqu'à gomme de vin

635. Payen, *J. pr. Ch.*, t. XIV, p. 70, voir aussi Gmelin-Kraut, 5, p. 531. — 635 a. Behrens, Hilfsbuch zum Ausführen mikroskopischer Untersuchungen, Brunswick, 1883, p. 315. — 636. Pfeiffer et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCX, p. 295. — 637. Brown et Héron, *Lieb. Ann.*, t. CXCIX, p. 242. — 638. Sachsse, *Chem. Centralbl.*, 3^e s., t. VIII, p. 732. — 639. W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, Leipzig, 1874, pp. 33 et 99; *Lieb. Ann.*, t. CLXXII, p. 218. — 640. Salomon, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXVIII, p. 82. — 641. Brown et Morris, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXI, p. 125. — 642. Mylius, *D. ch. G.*, t. XX, p. 694. — 643. J. Sachs, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, Leipzig, 1882, p. 371; Gmelin-Kraut's Handbuch, t. VII-I, p. 532. — 644. Nägeli, Die Stärkekörner, dans Pflanzenphysiologische Untersuchungen de Nägeli et Cramer, Monographie, Zurich, 1858; par exemple, pl. XX. — 645. J. Reincke, Lehrbuch der Botanik, 1880, p. 472. — 645 a. *Ibid.*, p. 70. — 646. Girard, *D. ch. G.*, t. XVII, extr. pp. 17 et 609; *Bull.*, 2^e s., t. XLII, p. 290. — 647. Arth. Meyer, *Botan. Zeit.*, 1886, n^o 5-8, tirage à part. — 648. Birnbaum, Kurzes Lehrbuch der Stärkefabrikation, Brunswick, 1886, p. 7 et suiv.; voir aussi 651. — 649. Arth. Meyer, *Bot. Zeit.*, 1886, pp. 699 et 713. — 650. Bourquelot, *C. R.*, t. CIV, pp. 71 et 177. — 651. L. von Wagner, Stärkefabrikation, Brunswick, 1867, 2^e éd., 1886. — 652. Planche, *J. pharm.*, 2^e s., t. XXIII, p. 115. — 653. Soxhlet, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1881, p. 554. — 654. Flückiger, *Z. anal. Ch.*, t. V, p. 304. — 654 a. Saare, *Jahresb.*, 1844, p. 1654. — 655. Gmelin-Kraut, Handb., t. VII, p. 549.

- 656. W. Wicke, *Pogg. Ann.*, t. CVIII, p. 359. — 657. Topf, *Z. anal. Ch.*, t. XXVI, p. 138. — 658. Zulkowski, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 1393. — 659. Arth. Meyer, *Ber. d. bot. Gesellsch.*, 1886, n° 8, p. 356. — 660. Brown et Héron, voir 637, p. 193. — 660 a. Wortmann, *Z. physiol. Ch.*, t. VI, p. 287. — 661. Märcker, *Handbuch der Spiritus fabrikation*, 4^e éd., Berlin, 1886, p. 418. — 662. Bibliographie ancienne, voir Gmelin-Kraut, *Handbuch*, t. VII, p. 524. — 663. Musculus, *Ann.*, 3^e s., t. LX, p. 203. — 664. Musculus et Gruber, *Bull.*, 2^e s., t. XXX, p. 54. — 665. Bondonneau, *C. R.*, t. LXXXI, p. 972. — 665. Id., *Bull.*, 2^e s., t. XXVIII, p. 432. — 666. Salomon, voir 640, p. 122. — 667. L. Schulze, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXVIII, p. 311. — 668. O'Sullivan, *Chem. soc.*, t. XXV, p. 379; *D. ch. G.*, t. IX, p. 949. — 668 a. Baswitz, *D. ch. G.*, t. XI, p. 1423, et t. XII, p. 1827. — 669. Brücke, *Wien. Akad. Ber.*, 3^e s., t. LXV, p. 126. — 670. Bourquelot, *C. R.*, t. CIV, p. 576. — 671. Brown et Morris, voir 641, p. 131. — 672. Herzfeld, *D. ch. G.*, t. XII, p. 2120 et t. XIII, p. 3469. — 673. Brown et Morris, voir 641, p. 134. — 674. Brückner, *D. ch. G.*, t. XVII, extr., p. 69. — 675. Musculus et Arth. Meyer, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2239. — 676. Brown et Héron, voir 637, pp. 198 et 243. — 677. Béchamp, *J. pr. Ch.*, t. LXIX, p. 448; *C. R.*, t. XLII, p. 1210. — 677 a. Jacquelin, *Ann.*, 2^e s., t. LXXIII, p. 173. — 678. Brown et Morris, voir 641, p. 111. — 679. Blondeau de Carolles, *Lieb. Ann.*, t. LII, p. 416. — 680. Fehling, *Lieb. Ann.*, t. LV, p. 13. — 681. Hönig et Schubert, *D. ch. G.*, t. XIII, extr., p. 614, et t. XVIII, extr., p. 748. — 682. Claëson (Klason), voir 204, p. 18. — 683. Rischbieth, communication personnelle. — 684. Guérin-Varry, *Lieb. Ann.*, t. VIII, p. 31; Sohst et Tollens, *Ch. Z.*, 1887, t. XI, p. 99. — 685. Braconnot, Pelouze, Béchamp, dans Gmelin-Kraut, *Handbuch*, t. VII, p. 560. — 686. Habermann, *Lieb. Ann.*, t. CLXXII, p. 11. — 687. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 364. — 688. P. Thénard, *C. R.*, t. LII, p. 424. — 689. Ventzke, *J. pr. Ch.*, t. XXV, p. 73. — 690. Béchamp, *C. R.*, t. XXXIX, p. 653. — 691. Th. Thomsen, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2868. — 692. Pfeiffer et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCX, p. 283. — 693. Dragendorff, *Journ. f. Landwirthsch.*, 1862, t. VII, p. 206. — 694. Gayon et Dubourg, *C. R.*, t. CIII, p. 885. — 695. Schützenberger et Naudin, voir 208, p. 110. — 696. F. Mylius, voir 642, p. 688. — 697. Märcker, voir 661, pp. 82-114. — 697 a. Gmelin-Kraut, *Handbuch*, t. VIII, p. 552. — 698. Märcker, voir 661, p. 107; voir aussi, Behrend, *Brennereibeträge*, Stuttgart, 1885, p. 9. — 699. Märcker, voir 661, p. 93. — 700. P. Zipperer, *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 149. — 701. Faulenbach, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 2322. — 701 a. Effront, *Bull.*, 2^e s., t. XLVII, p. 5. — 702. Pfeiffer et Tollens, voir 636, p. 299. — 702 a. A. Girard, *C. R.*, t. CIV, p. 1629. — 703. Arth. Meyer, voir 659, p. 337. 703 a. Von Asboth, *Ch. Z.*, 1887, rép., p. 247. — 704. Dafert, *Landwirthschaftl. Jahrbücher v. Nathusius u. Thiel*, 1885, p. 837. — 705. Limpricht, *Lieb. Ann.*, t. CXXXIII, p. 297. — 706. Payen, *J. pr. Ch.*, t. XIV, p. 65. — 707. Claësson (Klason), voir 204, p. 19. — 708. Muscu-

lus et **Arth. Meyer**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 850 ; voir aussi **47**, p. 47 ; **Hönig et Schubert**, *Mon. f. Ch.*, t. VII, p. 455 ; *D. ch. G.*, t. XIX, extr., p. 748. — **709. Demole**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 1936. — **709 a. Gélis**, *C. R.*, t. LI, p. 331. — **710. Scheibler**, *Z. d. Ver.*, t. XXIV, pp. 309 et 324. — **710 a. Schiff**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 303. — **711. Brüning**, *Lieb. Ann.*, t. CIV, p. 198. — **712. Béchamp**, *C. R.*, t. XCIII, p. 78. — **713. Bunge**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2074. — **714. Schmitt et Cobenzl**, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 1000. — **715. Schmitt et Rosenhek**, *ibid.*, p. 2456. — **716. Béchamp**, *C. R.*, t. LXXX, p. 967 ; **Chancel**, *ibid.*, t. LXXXI, p. 46.

Glycogène

717. Külz, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 274. — **718. Cl. Bernard**, *C. R.*, t. XLI, p. 461, et t. XLIV, p. 578 et 1325, et t. XLVIII, pp. 77, 763 et 784. — **718 a. Hensen**, *Virchow's Arch. f. path. Anat.*, t. XI, p. 395. — **719. Brücke**, *Z. anal. Ch.*, t. X, p. 500 ; *Wien. Akad. Ber.*, 1872, 3^e p., p. 20. — **720. Külz**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 369. — **721. Von Mering**, *Arch. f. Physiol.*, t. XIV, p. 274, cité d'après *Jahresb. f. Thierchemie*, t. VI, p. 204. — **722. O. Nasse**, *Arch. f. Physiol.*, t. XIV, p. 473, cité d'après *Jahresb. f. Thierch.*, 1877, p. 62. — **724. Bizio**, *Z. f. Ch.*, 1866, p. 222. — **725. Chittenden**, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXVIII, p. 266. — **726. L. Errera**, L'épiplasma des ascomycètes et le glycogène des végétaux. Thèse, Bruxelles, 1882. *Bull. de l'Acad. de Brux.*, 3^e s., t. IV, n^o 11, p. 251. — **727. W. Kühne**, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, Leipzig, 1868, p. 334. — **728. Reinke et Rodewald**, *Studium über das Protoplasma*, Berlin, 1881, pp. 34, 54 et 169. — **729. Errera**, voir **726**, thèse, p. 29. — **729 a. Musculus et von Mering**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXI, p. 114. — **730. Stüde**, *Lieb. Ann.*, t. CXXXI, p. 242. — **731. Külz**, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1300. — **731 a. Luchsinger**, *Jahresb. f. Thierch.*, 1878, p. 56. — **732. E. Pelouze**, *J. pr. Ch.*, t. LXXIII, p. 249. — **733. Abeles**, *Jahresb. f. Thierch.*, 1881, p. 58. — **733 a. Luchsinger**, *ibid.*, 1873, p. 194. — **734. Külz**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 371, où l'on trouvera d'autres indications bibliographiques ; *Arch. f. Physiol.*, t. XXIV, p. 85, cité dans *Jahresb. f. Thierch.*, 1880, p. 81. — **735. Landwehr**, *D. ch. G.*, t. XVII, extr., p. 233. — **735 a. Seegen**, *Jahresb. f. Thierch.*, 1879, p. 47. — **736. Böhm et Hofmann**, *ibid.*, 1879, p. 49. — **737. Musculus et Von Mering**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 700. — **738. W. Ebstein et Jul. Müller**, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 679. — **738 a. Külz et Bornträger**, *Jahresb. f. Thierch.*, 1879, p. 49. — **739. W. Ebstein**, *Die Zuckerharnruhr, ihre Theorie und Praxis*. Wiesbaden, 1887. — **740. Seegen et Kratschmer**, *Arch. f. Physiol.*, t. XX, p. 206 et XXIV, p. 52. — **740 a. Stscherbakoff**, *Z. f. Ch.*, 1870, p. 240. — **741. Külz**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 367. — **742. Chittenden**, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXII, p. 206. — **743. Lustgarten**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2273. — **744. Schützenberger**, *Bull.*, 2^e s., t. XII, p. 111. — **745. Nasse**, *D. ch. G.*, t. XIX, extr.,

p. 569. — **746. Bizio**, *Z. f. Ch.*, 1867, p. 607. — **747. Külz**, *Z. f. Biol.*, t. XXII, p. 161. — **748. Abeles**, *Jahresb. f. Thierch.*, 1881, p. 58. — **749. Landwehr**, *Z. physiol. Ch.*, t. VIII, p. 165. — **750. Salomon**, *Z. anal. Ch.*, t. XIII, p. 470. — **750 a. Ziegler**, *Lehrbuch der allgemeinen und pathologischen Anatomie*, 1^{re} part., p. 90, 2^e édit., Iéna, 1882.

Amyloïde, etc., jusqu'à amylane

750 b. Virchow, *Arch. f. pathol. Anat.*, t. XI, p. 188. — **751. Id.**, *J. pr. Ch.*, t. LXI, pp. 59, 250. — **752. Nägeli**, voir **644**, p. 200, pl. XX. — — **753. W. Kühne**, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, p. 413. — **754. Landwehr**, *Z. physiol. Ch.*, t. VI, p. 75. — **755. Landwehr**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 2935. — **756. Id.**, *ibid.*, t. XIX, extr., p. 368. — **756 a. L. Liebermann**, *Arch. f. Physiol.*, t. XL, p. 454 ; cité d'après *Chem. Z.*, t. XI, rép., p. 153. — **757. Pouchet**, *C. R.*, t. XCVI, pp. 1506 et 1601. — **758. Knop et Schnedermann**, *Lieb. Ann.*, t. LV, p. 165. — **759. Guérin-Varry**, *Ann.*, 2^e s., t. LVI, p. 247. — **760. R.-W. Bauer**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXIV, p. 50 ; **Claësson (Klason)**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 2541. — **761. O'Sullivan**, *Chem. soc.*, t. XLI, p. 24 ; *D. ch. G.*, t. XV, p. 735 ; voir aussi **Kühnemann**, *sinistrine ibid.*, t. VIII, p. 387. — **761 a. Husemann-Hilger**, *Die Pflanzenstoffe*, 2^e éd., p. 129.

Inuline, etc., jusqu'à scilline

762. Gmelin-Kraut, voir **5**, p. 562. — **763. Dragendorff**, *Materialien zu einer Monographie des Inulins*, Saint-Pétersbourg, 1870. — **764. Prantl**, *Das Inulin*, Munich, 1870. — **764 a. Anderson**, *J. pr. Ch.*, t. XLVII, p. 649. — **765 et 766. H. Kiliani**, *Lieb. Ann.*, t. CCV, pp. 147 et 152 ; **Lescœur et Morelle**, *C. R.*, t. LXXXVII, p. 216. — **767. Ferrouillat et Savigny**, *Bull.*, 2^e s., t. XII, p. 209. — **768. Dubrunfaut**, *C. R.*, t. XLII, p. 803, et t. LXIV, p. 764. — **769. Dragendorff**, voir **763**, p. 80. — **770. Ville et Joulie**, *Bull.*, 2^e s., t. VII, p. 262. — **771. Popp**, *Lieb. Ann.*, t. CLVI, p. 190. — **771 a. Gélis**, *Ann.*, 3^e s., t. LVII, p. 234 ; **Buignet**, *C. R.*, t. LI, p. 894 ; **Bouchardat**, etc. — **772. Dieck et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CXCVIII, p. 228. — **773. Popp**, v. **771**, p. 190. — **774. von Grote et Tollens**, v. **212**, p. 195. — **775. Kiliani**, v. **765**, p. 163. — **776. Dragendorff**, voir **763**, p. 97. — **777. Pfeiffer et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCX, p. 303 ; **Dragendorff**, voir **763**, p. 121. — **778. Schützenberger et Naudin**, *Bull.*, 2^e s., t. XII, p. 113. — **779. Dragendorff**, voir **763**, p. 84. — **779 a. Weyher von Reidemeister**, *Thèse de médecine*, Dorpat, 1880. — **780. Etti**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1826. — **781. Müntz**, *C. R.*, t. LXXVII, p. 679. — **782. H. Müller**, *Arch. d. Pharm.*, 2^e s., t. II, p. 500. — **783. Weyher von Reidemeister**, *Chem. Centralbl.*, 1880, p. 808 ; voir aussi **779 a.** — **784. Wallach**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXIV, p. 364. —

— 785. Schmiedeberg, *D. ch. G.*, t. XII, p. 705; *Z. physiol. Ch.*, t. III, p. 112. — 786. Riche et Remont, *J. pharm.*, 5^e s., t. II, p. 291.

Lévilane, etc., jusqu'à mucilage de Carrageen

787. Guérin, *Ann.*, 2^e s., t. XLIX, pp. 252 et 284. — 788. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1509. — 789. Muntz, *Bull.*, 2^e s., t. XXVII, p. 409. — 789 a. Levallois, *C. R.*, t. XCIII, p. 281. — 790. Beyer, *Landw. Vers.-Stat.*, t. IX, p. 177, et t. XIV, p. 164. — 791. Eichhorn, *ibid.*, t. IX, p. 275. — 792. E. Steiger, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 827. — 793. E. Schulze, et E. Steiger, *D. ch. G.*, t. XX, p. 290. — 794. E. von Lippmann, *Zuckerind.*, 1887, p. 455; *D. ch. G.*, t. XX, p. 1001. — 795. Reichardt, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 807. — 796. Payen, *Jahresb.*, 1859, p. 562; *C. R.*, t. XLIX, p. 521; voir aussi Morin, *Jahresb.*, 1880, p. 1009; Porumbaru, *ibid.*, p. 1081. — 797. R.-W. Bauer, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXX, p. 382. — 798. Greenish, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2233; Husemann et Hilger, *Pflanzenstoffe*, 2^e éd., p. 278; *Arch. d. Pharm.*, 3^e s., t. XX, pp. 241 et 321. — 799. Hueppe, *Methoden der Bacterienforschung*, Wiesbaden, 1885, p. 115. — 800. Schützenberger, *D. ch. G.*, t. VII, p. 192. — 801. C. Schmidt, *Lieb. Ann.*, t. LI, p. 56. — 802. Flückiger et Obermayer, *N. Repert. f. Pharm.*, 1868, p. 350. — 803. Hädicke, Bauer et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVII, p. 302. — 804. Steinberg, *J. pr. Ch.*, t. XXV, p. 381.

Gommes et mucilages végétaux

805. Behrens, *Hilfsbuch zur Ausführung mikroskopischen Untersuchungen*. Brunswick, 1883, p. 314. — 806. Neubauer, *J. pr. Ch.*, t. LXII, p. 195. — 807. Gelis, *J. pr. Ch.*, t. LXXI, p. 378. — 807 a. Masing, *Arch. d. Pharm.*, 3^e s., t. XV, p. 216; *Jahresb.*, 1879, p. 905. — 808. Löwenthal et Hausmann, *Lieb. Ann.*, t. LXXXIV, p. 112. — 809. Barfoed, *Organische Analyse*, p. 229. — 810. Scheibler, *D. ch. G.*, pp. 58 et 103, et t. VI, p. 612. — 811. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2304. — 812. Claësson (Klason), *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1270. — 813. Scheibler, t. XVII, p. 1720. — 814. von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 2338. — 815. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XV, p. 36. — 816. O'Sullivan, *Chem. soc.*, t. XLV, p. 41-57. — 816 a. Guyard, *Bull.*, 2^e s., t. XLI, p. 289. — 817. Guérin, *Ann.*, 2^e s., t. XLIX, p. 283. — 817 a. Béchamp, *C. R.*, t. LI, p. 256. — 818. Gmelin-Kraut, *Handbuch.*, t. VII, p. 641. — 819. Schützenberger et Naudin, voir 208, p. 112. — 820. Fudakowski, *D. ch. G.*, t. XI, p. 1074. — 821. Fremy, *C. R.*, t. XLVIII, p. 252 et t. XLIX, p. 561; *Lieb. Ann.*, t. XVII, p. 290. — 822. Stüde, *Lieb. Ann.*, t. CXXXI, p. 244. — 823. von Lippmann, *Organ. d. Centr. Ver.*, t. XVIII, p. 23. — 824. Bodenbender et Pauly, *Zeits. d. Ver.*, t. XXVII, p. 965. — 825. R. W. Bauer, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXIV,

p. 47. — 826. H. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 3030. — 827. Guérin-Varry, v. 817, p. 274. — 828. Martin, dans R. Sachsse, *Phytochemische Untersuchungen*, Leipzig, 1875, p. 69. — 829. C. Schmidt, *Lieb. Ann.*, t. LI, p. 33. — 830. Guérin-Varry, *Ann.*, 2^e s., t. XLIX, p. 248 et t. LI, p. 522. — 831. Fremy, *J. pharm.*, 3^e s., t. XXXVII, p. 81. — 832. von Sandersleben, dans R. Sachsse, *Phytochemische Untersuchungen*, p. 90. — 833. R. Sachsse, voir 1. — 834. Barfoed, *Organische Analyse*, p. 248. 835. Behrens, *Hilfsbuch.*, etc., cité 805, p. 311. — 836. Wiesner, *Rohstoffe des Pflanzenreichs*, Leipzig, 1873, p. 45. — 836 a. C. Schmidt, *Lieb. Ann.*, t. LI, p. 51. — 837. Kirchner et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. XCV, p. 479. — 838. Sachsse, cité 1, p. 176. — 839. Guérin, cité 817, p. 264. — 840. Fudakowski, cité 820, p. 1073. — 841. Kirchner et Tollens, cités 837, p. 219. — 842. R.-W. Bauer, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXX, p. 387. — 843. Braconnot, *Journ. d. chim. méd.*, 1841, t. XVII, p. 513. — 844. C. Schmidt, cité 836 a., p. 41. — 845. R. Sachsse, cité 1, p. 167. — 846. Gans et Tollens, communication personnelle. — 847. Gmelin-Kraut, *Handb.*, t. VII, I, p. 654. — 848. Gmelin-Kraut, *ibid.*, p. 652; R. Sachsse, 1, p. 161. — 849. C. Schmidt, 836 a., p. 29. — 850. C. Schmidt, *ibid.*, p. 43. — 851. Kirchner et Tollens, 837, p. 208. — 852. Mulder, *J. pr. Ch.*, t. XXXVII, p. 339. — 853. Gans et Tollens, communication personnelle. — 854. Schleyden, d'après R. Sachsse, 1, p. 162. — 855. Frank, *ibid.*, p. 163. — 856. Stüde, v. 822, p. 242. — 857. Steinberg, *J. pr. Ch.*, t. XXV, p. 379. — 858. Poumarède et Figuier, *J. pr. Chem.*, t. XII, p. 29. — 859. Th. Thomsen, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XIX, p. 146; *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2168. — 860. F. Koch, v. 398; *Pharmac. Zeitschr. f. Russland*, 1886, p. 620 et suiv.; *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 145. — 861. W. Hoffmeister, *Landw. Vers.-Stat.*, t. XXXIII, p. 159. — 861^a, Wieler, v. Koch, 860; *Landw. Vers.-Stat.*, t. XXXII, p. 307.

Cellulose jusqu'à tunicine

862. W. Henneberg, *Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, ou « Weender-Beiträge »*, 1864, n^o 2, p. 48. — 863. F. Schulze, *Chem. Centralbl.*, 1837, p. 321; *Beiträge zur Kenntniss des Lignins*, dans *Festschrift*, Rostock, 1856. — 864. W. Henneberg, *Lieb. Ann.*, t. CXLVI, p. 130. — 865. Frank, *Chem. Zeit.*, t. X, p. 1202 et 1219. — 866. Erdmann, *J. pr. Ch.*, t. LXXVI, p. 383. — 867. Behrens, *Hilfsbuch*, p. 244; J. Schlossberger, *J. pr. Ch.*, t. LXXIII, p. 373. — 868. Berthelot, *Bull.*, 2^e s., t. XLII, p. 611. — 869. Levallois, *Bull.*, 2^e s., t. XLIII, pp. 83, 613. — 870. Schlossberger, v. 867, p. 369. — 870 a. Gélis, *Ann.*, 3^e s., t. LII, p. 335. — 871. Göppert, *J. pr. Ch.*, t. XII, p. 56. — 872. Hoppe-Seyler, *D. ch. G.*, t. IV, p. 16. — 873. J. König, *Nahrungs- und Genussmittel*, 2^e part, 1880, p. 270. — 874. A. Girard, *D. ch. G.*, t. XII, p. 2085 et t. XIV, p. 2834. — 875. Blondeau de Carolles. *Jahresb.*, 1863, p. 567. —

875 a. Id., *Lieb. Ann.*, t. LII, p. 412. — 876. Braconnot, *Ann.*, 2^e s., t. XII, p. 172. — 877. Hönig et Schubert, *D. ch. G.*, t. XVIII, extr., p. 615. — 878. Béchamp, *J. pr. Ch.*, t. LXIX, p. 449. — 879. Braconnot, *Ann.*, 2^e s., t. XII, p. 172. — 880. Flehsig, *Z. physiol. Ch.*, t. VII, p. 523. — 881. Béchamp, *C. R.*, t. XLII, p. 1213 et t. LI, p. 255. — 882. Claësson (Klason), *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XX, p. 19. — 882 a. Kern, *Journ. f. Landwirthschaft*, t. XXIV, p. 19. — 883. Mulder, *J. pr. Ch.*, t. XXXIV, p. 152. — 884. Behrens, *Hilfsbuch*, p. 239. — 885. Poumarède et Figuier, *C. R.*, t. XXIII, p. 918. — 886. A.-W. Hoffmann, *Lieb. Ann.*, t. CXII, p. 243. — 887. Böttger, *J. pr. Ch.*, t. LXXIII, p. 498. — 888. P. Thenard, *C. R.*, t. LII, p. 444. — 889. von Rechenberg, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXII, p. 23. — 889 a. Koch, *Pharm. Zeits. f. Russland*, 1886, p. 652. — 890. J. Post, *Grundriss der chemischen Technologie*, Berlin, 1877, t. II, p. 653. — 891. Franchimont, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 1872. — 892. Cross et Bevan, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 415. — 893. Behrens, *Hilfsbuch*, p. 301. — 894. Kügler, *Thèse*, Halle, 1884, p. 33. — 895. J.-H. Gladstone, *J. pr. Ch.*, t. LVI, p. 247. — 896. Mulder, *Jahresb.*, 1863, p. 566. — 897. Vogel, *Jahresb.*, 1858, p. 481. — 898. W. Brown, *Lieb. Ann.*, t. LV, p. 223. — 899. Bolley, *Lieb. Ann.*, t. CVI, p. 235. — 900. Béchamp, *Ann.*, 3^e s., t. XXXVII, p. 207 et t. XLVI, p. 351. — 901. Eder, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 169. — 902. Gmelin-Kraut, *Org. Ch.* t. VII, 1^{re} partie, p. 614. — 903. Eder, v. 901, p. 184. — 904. Id., *D. ch. G.*, t. XVIII, extr., p. 471. — 905. Vieille, *Bull.*, 2^e s., t. XXXIX, p. 527. — 906. Post, voir 890, p. 125. — 907. Abel, *J. pr. Ch.*, t. CI, p. 488. — 908. De Luca, *J. pr. Ch.*, t. LXXXV, p. 378; Bonnet, *ibid.*, p. 380. — 909. Sarrau et Vieille, *Bull.*, 2^e s., t. XXXVIII, p. 581. — 910. Beilstein, *Handb. d. org. Chem.*, 2^e éd., p. 859. — 911. Pharmacop. Germ., 2^e éd., D.-A., p. 60. — 912. Post, v. 890, p. 126. — 912 a. Dr G. Münder, à Göttingen, communication personnelle. — 913. *D. ch. G.*, t. XVII, extr., p. 369. — 914. C. Schmidt, *Lieb. Ann.*, t. LIV, p. 318. — 915. Löwig et Kölliker, *J. pr. Ch.*, t. XXXIX, p. 432. — 916. Schäfer, *Lieb. Ann.*, t. CLX, p. 312. — 917. Berthelot, *C. R.*, t. XLVII, p. 227. — 918. Franchimont, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1938. — 919. Dragendorff, *Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen*. Göttingen, 1882, p. 258. — 920. Fremy et Tollens, *Bull.*, 2^e s., t. IX, p. 436. — 921. Fremy, *ibid.*, t. XXXVII, p. 409. — 922. J. Erdmann, *Lieb. Ann.*, suppl., voir t. V, p. 223 et t. CXXXVIII, p. 1. — 923. Bente, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 476. — 924. Wiesner, voir Behrens, *Hilfsbuch*, p. 284; voir aussi Döpping, *Lieb. Ann.*, t. XLV, p. 286. — 924 a. Gmelin-Kraut, *Organ. Chem.*, t. VII, 1^{re} partie, p. 593. — 925. von Höhnel, *Wien. Akad. Ber.*, t. LXXVI, 1^{re} partie, 1877. — 926. Kugler, *Thèse sur la subérine*, Halle, 1884. — 927. Siewert, *Z. f. Chem.*, 1868, p. 383; voir aussi 926.

Substances pectiques

928. Fremy, *Ann.*, 3^e s., t. XXIV, p. 5. — 929. Chodnew, *Lieb. Ann.*, t. LI, p. 355. — 929 a. Wagner et Tollens, *Lieb. Ann. Ch.*, t. CLXXI,

p. 355. — 930. R.-W. Bauer, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXX, p. 369. — 930 a. Stanford, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 1686. — 931. Martin, dans Sachsse, phytochemische Untersuchungen, 828, p. 73. — 932. Mulder, *J. pr. Ch.*, t. XIV, p. 278, et t. XV, p. 253. — 933. Poumarède et Figuiet, *J. pr. Ch.*, t. XII, p. 31. — 933 a. Reichardt, *Arch. d. Pharm.*, 3^e s., t. X, p. 116; *Jahresb.*, 1877, p. 905. — 934. Chodnew, voir 929, p. 361. — 935. Stüde, *Lieb. Ann.*, t. CXXXI, p. 250. — 936. Reichardt, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 807. — 937. V. Regnault, *J. pharm.*, t. XXIV, p. 201. — 938. Fremy, v. 928, p. 39. — 939. Mulder, *J. pr. Ch.*, t. XIV, p. 285. — 940. Chodnew, v. 929, p. 361. — 941. Fremy, v. 928, p. 40. — 942. Scheibler, *D. ch. G.*, t. I, p. 59 et t. VI, p. 618. — 943. Fremy, v. 928, p. 40; *J. pr. Ch.*, t. XII, p. 18. — 944. Chodnew, v. 929, pp. 388 et 391. — 945. Rochleder et von Payr, *J. pr. Ch.*, t. LXIX, p. 214; Rochleder et L. Mayer, *ibid.*, p. 216. — 946. Rochleder et Hlasiwetz, *J. pr. Ch.*, t. LVI, p. 100. — 947. Rochleder, *J. pr. Ch.*, t. LXXII, p. 934.

Arabinose jusqu'à bergénine

948 a. Scheibler, *D. ch. G.*, t. I, p. 58 et t. VI, p. 612. — 948 b. Id., *ibid.*, t. XVII, p. 1729. — 949. Claësson (Klason), *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1271. — 950. Martin, dans Sachsse, Phytochemische Untersuchungen, p. 69. — 951. R.-W. Bauer, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXIV, p. 47. — 952. H. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 3030. — 953. von Sandersleben, dans Sachsse, phytochemische Untersuchungen, p. 50. — 954. O'Sullivan, *Chem. soc.*, t. XLV, pp. 41-57. — 954 a. Guérin, *Ann.*, 2^e s., t. XLIX, p. 258. — 955. von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 2238. — 956. Groth, *D. ch. G.*, t. VI, p. 615. — 957. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XX, p. 345. — 957 a. Stone et Tollens, *Ch. Z.*, t. XI, n^o 51, p. 772. — 958. Conrad et Guthzeit, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2905. — 958 a. Stone et Tollens, voir 957 a. — 959. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1321, note. — 960. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1233. — 961. Butlerow, *Lieb. Ann.*, t. CXX, p. 295. — 962. Tollens, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1629; *Landw. Vers.-Stat.*, 1883, p. 381. — 963. O. Löw, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXIII, p. 321 et t. XXXIV, p. 51. — 964. C. Wehmer et Tollens, *D. ch. G.*, t. XIX, pp. 707 et 2135. — 965. Renard, *Ann.*, 5^e s., t. XVII, pp. 289 et 311; voir aussi Henninger, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 1314, t. IX, p. 449 et t. X, p. 495. — 966. Carius, *Lieb. Ann.*, t. CXXXVI, p. 323. — 967. O. Löw, voir 963, p. 341. — 968. Wehmer, Thèse, Göttingen, 1886, p. 50. — 969. Marchand, *J. pr. Ch.*, t. L, p. 34, note. — 970. C. Wehmer, voir 968, p. 51. — 971. Scheerer, *J. pr. Ch.*, t. L, p. 32. — 972. Cloëtta, *Lieb. Ann.*, t. XCIX, p. 289; W. Müller, *ibid.*, t. CIII, p. 140; Limpricht, *ibid.*, t. CXXX, p. 300. — 973. Krukenberg, *Jahresb.*, 1881, p. 340, cité par Beilstein, *Org. Ch.*, 2^e éd., p. 839. — 974. Gallois, *Z. anal. Ch.*, t. IV, p. 264. — 975. Külz, *Z. anal. Ch.*, t. XVI, p. 135.

— 976. Vohl, *Lieb. Ann.*, t. XCIX, p. 423 et t. CI, p. 50. — 977. Marmé, *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 222. — 978. Neubauer, *Z. anal. Ch.*, t. XII, p. 45. — 979. Tanret et Villiers, *Ann.*, 5^e s., t. XXIII, p. 389. — 980. Neubauer et von Canstein, *D. ch. G.*, t. VI, p. 1411. — 981. Hilger, *Lieb. Ann.*, t. CLX, p. 333. — 981 a. Fick et Kobert, *Ch. Z.*, 1887, p. 676. — 982. Maquenne, *Bull.*, 2^e s., t. XLVII, p. 291. — 984. Tollens, *D. ch. G.*, t. XI, p. 1633. — 985. Id., *Lieb. Ann.*, t. CCXXVII, p. 229 ; Wehmer et Tollens, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 707. — 986. Vohl, *D. ch. G.*, t. IX, p. 984. — 987. Nietzki et Benckiser, *D. ch. G.*, t. XVIII, pp. 499 et 4833. — 987 a. *Ibid.*, p. 4842. — 988. Vohl, *D. ch. G.*, t. VII, p. 103 ; *Lieb. Ann.*, t. CV, p. 332. — 988 a. Garreau et Machelart, *Jahresb.*, 1880, p. 1072. — 989. Städeler et Frerichs, *J. pr. Ch.*, t. LXXIII, p. 48. — 990. A. Girard, *Bull.*, 2^e s., t. XI, p. 498 ; *C. R.*, t. LXVII, p. 820 et t. LXXVII, p. 995 ; *D. ch. G.*, t. VI, p. 1314. — 991. Champion, *Bull.*, 2^e s., t. XVI, p. 304 ; *C. R.*, t. LXXIII, p. 114. — 992. Girard, *C. R.*, t. LXXIII, p. 426.

Isodulcite jusqu'à quercite

993. Braconnot, *Ann.*, 3^e s., t. XXXVII, p. 392. — 994. Dessaignes, *Lieb. Ann.*, t. LXXXI, pp. 402 et 251. — 995. Homann, *Lieb. Ann.*, t. CXC, p. 282. — 996. Prunier, *Ann.*, 5^e s., t. XV, p. 1 ; *Bull.*, 2^e s., t. XXIX, p. 312 et t. XXXII, p. 22. — 997. Dessaignes, *C. R.*, t. XXXIII, pp. 308 et 462. — 998. Scheibler, *D. ch. G.*, t. V, p. 845. — 999. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. LIV, p. 83. — 1000. Prunier, voir 996, p. 48. — 1001. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. XLVI, p. 76. — 1002. Tiemann et Haarmann, *D. ch. G.*, t. VII, p. 609. — 1003. Hlasiwetz et Pfaundler, *Lieb. Ann.*, t. CXXVII, p. 362. — 1004. C. Liebermann et Hörmann, *Lieb. Ann.*, t. CXCVI, p. 323 ; Kruis, voir *ibid.*, p. 333. — 1005. Berend, *ibid.*, p. 328. — 1006. Rigaud, *Lieb. Ann.*, t. XC, p. 292. — 1007. W. Will, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1316 et t. XX, p. 297. — 1008. Dehn, *Z. d. Ver.*, t. XV, p. 362, cité d'après *Jahresb. f. Zuckerfabr.*, t. V, p. 137. — 1009. W. Will, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1186. — 1009 a. B. Rayman, *Bull.*, 2^e s., t. XLVII, p. 668. — 1010. Websky, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1318 ; Hirschwald, *Lieb. Ann.*, t. CXCVI, p. 330. — 1011. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1085 et 1091. — 1012. C. Liebermann et Hamburger, *D. ch. G.*, t. XII, p. 1186. — 1012 a. Herrig, *Ch. Z.*, 1887, rép. p. 145. — 1013. Malin, *Lieb. Ann.*, t. CXLV, p. 197.

Mannite

1014. Gmelin-Kraut, *Org. Chem.*, t. VII, 1^{re} partie, p. 785. — 1015. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. LXVII, p. 83. — 1016. A. Muntz, *D. ch. G.*, t. VI, p. 431. — 1017. Thörner, *D. ch. G.*, t. XII, p. 1635. — 1018. Stenhouse, *Lieb. Ann.*, t. LI, p. 349. — 1018 a. Jaffé, *Z. physiol.*

- Ch.*, t. VII, p. 207. — **1019. Scheibler**, *D. ch. G.*, t. VI, p. 622. — **1019 a. Dragendorff**, *Jahresb.*, 1879, p. 854. — **1020. Berthelot**, *Ann.*, 3^e s., t. XLVI, p. 83. — **1021. Kruseman**, Over de betrekkingen, etc., Thèse Haarlem, 1876; *D. ch. G.*, t. IX, p. 1465; **Muntz et Aubin**, *C. R.*, t. LXXXIII, p. 1213. — **1022. von Wachtel**, *Org. d. Centr.-Ver.*, 1877, t. XV, p. 340. — **1022 a Herzfeld**, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 363. — **1023. Schröder**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 362. — **1024. Landolt**, Optische Drehungsvermögen, p. 213. — **1025. Klein**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 2267; *Bull.*, 2^e s., t. XXIX, p. 357. — **1026. Erlenmeyer et Wanklyn**, *Lieb. Ann.*, t. CXXXV, p. 232. — **1027. Carlet**, *C. R.*, t. LI, p. 137. — **1028. Pabst**, *C. R.*, t. XCI, p. 728. — **1029. Hecht et Iwig**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 1760. — **1030. P. Thénard**, *C. R.*, t. LII, p. 444. — **1030 a. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XX, p. 832. — **1031. Butlerow**, *Lieb. Ann.*, t. CXI, p. 247. — **1032. Erlenmeyer et Wanklyn**, *Lieb. Ann.*, t. CXXXV, p. 129; **Hecht**, *ibid.*, t. CLXV, p. 147; **Uppenkamp**, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 55; **Schorlemmer**, *Lieb. Ann.*, t. CXCIX, p. 141. — **1033. Bell**, *D. ch. G.*, t. XII, p. 2274. — **1034. Henninger**, *Bull.*, 2^e s., t. XXI, p. 242; voir aussi *D. ch. G.*, t. II, p. 39 et t. VI, p. 1262. — **1035. Fauconnier**, *Bull.*, 2^e s., t. XLII, p. 194. — **1036. Scichilone et Denaro**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 426. — **1037. R. Sachsse**, *D. ch. G.*, t. IV, p. 837. — **1038. J. Effront**, *Mon. scient.*, 3^e s., t. XV, p. 533. — **1038 a. Bodenbender**, *Z. f. Chem.*, 1864, p. 724. — **1039. Berthelot**, *Ann.*, 3^e s., t. L, pp. 372 et 348. — **1039 a. Ubaldini**, *Ann.*, 3^e s., t. LVII, p. 213. — **1040. Hirzel**, *Lieb. Ann.*, t. CXXXI, p. 50; voir aussi **Gmelin-Kraut**, *Handb.*, t. VII, 1^{re} partie, p. 793. — **1041. Brendecke**, voir 495, p. 93. — **1042. Smolka**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 330. — **1043. Grimaux**, *Bull.*, 2^e s., t. XLII, p. 209. — **1044. G. Bouchardat**, *Bull.*, 2^e s., t. XIX, p. 199. — **1045. A. Ssiwoloboff**, *D. ch. G.*, t. XVII, extr., p. 282, et t. XIX, extr., p. 297. — **1046. Knop et Schnedermann**, *Lieb. Ann.*, t. LI, p. 132. — **1046 a. Rochleder**, *Z. f. Chem.*, 1868, p. 728. — **1047. Favre**, *Lieb. Ann.*, t. LII, p. 311; *Ann.*, 3^e s., t. XI, p. 71. — **1048. P. Claésson (Klason)**, voir 204, p. 10. — **1049. Klein**, *Bull.*, 2^e s., t. XXIX, p. 363. — **1050. Strecker**, *Lieb. Ann.*, t. LXXIII, p. 59; **Knop**, *ibid.*, t. LXXIV, p. 347. — **1051. Berthelot**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXVIII, p. 138. — **1052. Kruseman**, *D. ch. G.*, t. IX, p. 1468; **Bouchardat**, *Ann.*, 5^e s., t. VI, p. 125. — **1053. Sokoloff**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXVIII, p. 138. — **1054. Dessaignes**, *C. R.*, t. XXXIII, p. 462. — **1054 a. Knop**, *J. pr. Ch.*, t. XLVIII, p. 362. — **1055. Grange**, *Bull.*, 2^e s., t. XII, p. 104. — **1056. Franchimont**, *D. ch. G.*, t. XI, p. 2059. — **1057. Berthelot**, Chimie organique, t. II, p. 177 et suiv. — **1057 a. G. Bouchardat**, *Ann.*, 5^e s., t. VI, p. 102. — **1058. Fauconnier**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXVI, p. 642, et t. XLI, p. 119; **Alekhin**, *Bull.*, 2^e s., t. XLII, p. 328. — **1059. Vignon**, *Ann.*, 5^e s., t. II, p. 459. — **1060. Fauconnier**, *Bull.*, 2^e s., t. XLII, p. 194. — **1061. Berthelot**, *Ann.*, 3^e s., t. LVII, p. 312. — **1062. Geuther**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXI, p. 59.

Dulcite, etc.

1063. Laurent, *J. pr. Ch.*, t. XLIX, p. 403. — 1064. Jacquelain, dans Gmelin-Kraut, Handb., t. VII, 1^{re} partie, p. 812. — 1065. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. XLI, p. 452. — 1066. Eichler, *Chem. Centralbl.*, 1859, p. 522. — 1067. Kubel, *J. pr. Ch.*, t. LXXXV, p. 372. — 1068. Von Gilmer, *Lieb. Ann.*, t. CXXIII, p. 372. — 1069. Hecht, *Lieb. Ann.*, t. CLXV, p. 148. — 1070. Erlenmeyer et Wanklyn, *Lieb. Ann.*, t. CXXV, p. 132. — 1071. Berthelot, *Chimie organique*, t. II, p. 209. — 1071 a. Fudakowski, *D. ch. G.*, t. IX, p. 1603. — 1072. Hädicke et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 316. — 1073. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1091. — 1074. Béchamp, *C. R.*, t. LI, p. 257. — 1074 a. G. Boucharlat, *Ann.*, 4^e s., t. XXVII, p. 145. — 1075. Claësson (Klason), voir 204, p. 15. — 1076. Berthelot, v. 1071; *Ann.*, 3^e s., t. LIV, p. 77. — 1077. Müntz et Marcano, *Bull.*, 2^e s., t. XLII, p. 289. — 1078. J. Bousingault, *Ann.*, 4^e s., t. XXVI, p. 376. — 1078 a. Vincent, *Bull.*, 2^e s., t. XXXIV, p. 218. — 1079. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1321, note. — 1080. H. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1233. — 1081. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 1732. — 1082. Schmiedeberg, *Z. physiol. Ch.*, t. III, p. 124. — 1083. Dragendorff, *Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen*, Göttingen, 1882, pp. 87, 90 et 93. — 1084. Schuppe, *Beiträge zur Chemie des Holzgewebes*, cité 1085. — 1085. Wieler, *Landw. Vers.-Stat.*, t. XXXV, p. 342. — 1086. Dragendorff, *Archiv. f. d. Naturkunde, Liv., Ehst. und Kurlands*, 2^e s., t. VIII, Dorpat, 1882, (1878), cité 1085. — 1087. J. König, *Landw. Vers.-St.*, t. XVI, p. 415. — 1088. Wieler, v. 1085, p. 356. — 1089. Dragendorff et Kubly, *Z. f. Ch.*, 1865, p. 411. — 1090. Keussler, Thèse, Dorpat, citée dans 1091. — 1091. Seidel, Thèse, Dorpat, où l'on trouvera encore d'autres indications.

Divers

1092. Vincent et Delachanal, *Bull.*, 2^e s., t. XLVIII, p. 113. — 1093. Raschen, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXIX, p. 229. — 1094. Roder, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVI, p. 172. — 1095. C. Liebermann et Bergami, *D. ch. G.*, t. XX, p. 2247. — 1096. V. Meyer et E. Schulze, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 1554; Rischbieth, *ibid.*, t. XX, p. 2673. — 1097. Grimaux et Lefèvre, *Bull.*, 2^e s., t. XLVI, p. 250. — 1098. Schiff, *Lieb. Ann.*, t. CXL, p. 123; Ssorokin, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 298. — 1099. Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen. Leipzig, 1887. — 1100. Berthelot et Recoura, *C. R.*, t. CIV, p. 1571. — 1101. Schmöger, *Journ. f. Landwirthsch.*, 1880, p. 179. — 1102. Maquenne, *Bull.*, 2^e s., t. XLIII, p. 530. — 1103. Gans et Tollens, Sohst et Tollens, *Tagebl. d. Naturf.-Vers.* Wiesbaden, 1887, p. 87; *Ch. Z.*,

- t. XI, p. 1178. — 1104. Rotondi et Zechini, voir von Lippmann, dans *D. Zuckerind.*, 1887, p. 1091. — 1105. Seliwanoff, *D. ch. G.*, t. XX, p. 181. — 1106. Beyer, *Landw. Vers.-Stat.*, t. VII, p. 355. — 1107. Pilitz, *Z. anal. Ch.*, t. X, p. 456. — 1108. Wolff, *N.Z. f. Rübenz.-Ind.*, t. XVIII, p. 257. — 1109. Tollens, *Z. d. Ver. f. Rüb.-Ind.*, t. XXXII, p. 712. — 1110. Schunk, *J. pr. Ch.*, t. LXVI, p. 321 ; voir aussi *ibid.*, t. LXXIV et LXXV. — 1111. Schunk et Römer, *D. ch. G.*, t. XII, p. 2311. — 1112. Rennie, *Chem. soc.*, 1887, p. 636. — 1113. Ihl, *Ch. Z.*, 1885, p. 451. — 1114. Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXIV, p. 245. — 1115. Habermann et Hönig, *Wien. Akad. Ber.*, t. LXXXVI (2), p. 571, et t. LXXXIX (2), p. 693. — 1116. Smolka, *Mon. f. Ch.*, t. VIII, p. 1. — 1117. Brücke, *Wien. Akad. Ber.*, t. LXXII (3), p. 20. — 1118. A.-D. Meyer, *Landw. Vers.-Stat.*, t. XVIII, p. 428. — 1119. Niederschlag, *D. Zuckerind.*, 1887, p. 159. — 1120. Horsin-Déon, *Bull.*, 2^e s., t. XVII, p. 155. — 1121. Rischbieth, *D. ch. G.*, t. XX, p. 2673. — 1122. Hermbstädt, *Gehlen's Journ. f. Chem. Phys. Min.*, 1809, t. VIII, p. 589. — 1123. Herzfeld et Niederschlag, *Z. d. Ver.*, t. XXXVII, p. 422. — 1124. Dubrunfaut, *C. R.*, t. XXXII, p. 498. — 1125. Stammer, *Jahresb. f. Zuckerfabr.*, t. V, p. 227. — 1126. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, pp. 219 et 220. — 1127. Beier, *Jahresb. f. Zuckerfabr.*, t. V, p. 139. — 1128. Dieck et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CLXVIII, p. 246. — 1129. Reinsch, *N. Jahresb. f. Pharm.*, 1862, t. XVIII, p. 337. — 1130. Gunning, *Z. d. Ver. f. Rüb.-Ind.*, t. XXVII, p. 875. — 1131. Hönig et Schubert, *Wien. Akad. Ber.*, t. XCVI (2), p. 653. — 1132. Zulkowski, *Wien. Akad. Ber.*, t. LXXVII (2), p. 647. — 1133. Wiesner, *Mon. f. Ch.*, t. VI, p. 592. — 1134. Hönig et Schubert, *Wien. Akad. Ber.*, t. XCVI (2), p. 653. — 1135. Burckhardt, *Ch. Z.*, 1887, p. 1158. — 1136. Voit, *Z. Biol.*, t. V, p. 79 ; Voit et Pettenkofer, *Lieb. Ann.*, suppl., t. II, p. 378. — 1137. Henneberg, *Landw. Vers.-Stat.*, t. XX, p. 393. — 1138. B. Schulze, *Thiel's Landw. Jahresb.*, t. XII, p. 56. — 1139. Soxhlet, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1881, p. 6.4. — 1140. Meissl, Strohmeyer et Lorenz, *Z. Biol.*, t. XXII, p. 63. — 1141. Tschirwinsky, *Landw. Vers.-Stat.*, t. XXIX, p. 317. — 1142. Chaniewsky, *Z. Biol.*, t. XX, p. 179. — 1143. Rubner, *Z. Biol.*, t. XXII, p. 272. — 1144. H. Von Liebig, *Jahresb. f. Thier-Chem.*, t. XI, p. 54. — 1145. Erlenmeyer et Von Planta-Reichenau, voir 1138, p. 64. — 1146. Michaud, *Bull.*, 2^e s., t. XLVI, p. 305. — 1147. Stingl et Morawski, *Mon. f. Ch.*, t. VII, p. 176, et t. VIII, p. 82 ; Levallois, *C. R.*, t. XC, p. 1293, et t. XCIII, p. 281 ; Meissl et Bocker, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 1888. — 1148. Alekhin, *Bull.*, 2^e s., t. XLVI, p. 824. — 1149. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XX, p. 2566. — 1150. Hoppe-Seyler, *D. ch. G.*, t. IV, p. 810. — 1151. Von Schneider, *Lieb. Ann.*, t. CLXII, p. 235. — 1152. Petit, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 1595. — 1153. Vogel, *D. ch. G.*, t. XV, p. 2271. — 1154. Birnbaum, *Kurzes Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe*. Brunswick, 1886. — 1155. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 1920, et t. XX, pp. 217 et 2566. — 1156. Leo, *Ch. Z.*, 1887, rép., p. 234. — 1157. Muntz, *C. R.*,

t. XCIV, p. 454. — **1158. Dubrunfaut**, *Ann.*, 3^e s., t. XVIII, p. 99. — **1159. Kanonnikoff**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 3047. — **1160. Girard et de Luynes**, *C. R.*, t. LXXX, p. 1355; **Calderon**, *ibid.*, t. LXXXIII, p. 393. — **1161. J. Seyffart**, *N. Z. f. Rübz.-Ind.*, t. III, p. 130. — **1162. Behr**, *ibid.*, t. XIX, p. 173. — **1163. Courtonne**, *Ch. Z.*, t. XI, rép., p. 259; **Scheibler**, *Z. f. Ch.*, 1866, p. 617; *Z. d. Ver.*, t. XVII, p. 210. — **1164. Tollens**, *Z. d. Ver.*, t. XXXII, p. 712. — **1165. Fleischmann**, *Das Molkereiwesen*, Brunswick, 1875, p. 1059. — **1166. Fischer et Tafel**, *D. ch. G.*, t. XX, p. 2375. — **1167. Griess et Harrow**, *ibid.*, p. 2212. — **1168. Wolff**, *D. Zuckerind.*, 1887, p. 1413. — **1169. Stone et Tollens**, voir **1103**. — **1170. Wehmer**, *D. ch. G.*, t. XX, p. 2614. — **1171. Schubert**, *Mon. f. Ch.*, t. V, p. 472. — **1172. Märcker**, *Handbuch der Spiritus-fabrikation*, 4^e ed., Berlin, 1886. — **1173. E. Schulze et Umlauff**, *Landw. Jahresh.*, t. V, p. 823; **Siewert**, *Jahresh. d. Agric.-Chem.*, t. XI-XII, p. 519. — **1174. Bostock**, *Gehlen's Journ. f. Chem. Phys., Miner.*, 1809, t. VIII, p. 587. — **1175. Gottlieb**, *Lieb. Ann.*, t. LXXV, p. 50. — **1176. Habermann**, *Lieb. Ann.*, t. CLXXII, p. 14. — **1177. Ihl**, *Ch. Z.*, 1887, pp. 2 et 19. — **1178. Fremy**, *C. R.*, t. XLVIII, p. 202, et t. XLIX, p. 561; *Ch. Centralbl.*, 1860, p. 4. — **1179. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XX, pp. 243 et 2710. — **1180. Smolka**, *Mon. f. Ch.*, t. VI, p. 198. — **1181. Lorin**, *Bull.*, 2^e s., t. XLVIII, p. 235. — **1182. Maquenne**, *ibid.*, pp. 58 et 162. — **1183. Rayman et Kruis**, *ibid.*, p. 632. — **1184. Löw**, *D. ch. G.*, t. XX, pp. 141 et 3039. — **1185. Herzig**, *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 480. — **1186. Danilewsky**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2132. — **1187. C. Liebermann et Giesel**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 934, et t. XVII, p. 872. — **1188. Tessmer**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 971. — **1189. Id.**, *ibid.*, p. 2606. — **1190. Hoffmeister**, *Tagebl. d. Naturf.-Vers., Wiesbaden*, 1187, p. 193; **Wieler**, *ibid.* — **1191. Domac**, *Mon. f. Ch.*, t. II, p. 309. — **1192. Berthelot**, *Ann.*, 3^e s., t. XLVII, p. 330.

DEUXIÈME SECTION

Pseudosaccharine

1. Fahlberg et Remsen, *D. ch. G.*, t. XII, p. 469; **Fahlberg et List**, *ibid.*, t. XX, p. 1356, où l'on trouvera beaucoup d'indications américaines; brevet **Fahlberg et List**, *D. ch. G.*, t. XIX, pp. 374 et 441.

Saccharine

2. Peligot, *C. R.*, t. LXXXIX, p. 918, et t. XC, p. 1141. — **3. Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2212; **Cuisinier**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXVIII, p. 513. — **4. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XV, p. 2954; *Lieb. Ann.*, t. CCXVIII,

p. 361. — **5. Von Lippmann**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 1826. — **6. Des Cloizeaux**, *Bull.*, 2^e s., t. XXXV, p. 439. — **7. Berthelot**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 198. — **8. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XV, p. 704. — **9. Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 3044. — **10. Id.**, *ibid.*, t. XIII, p. 2216; **Liebermann et Scheibler**, *ibid.*, p. 1820. — **11. Kiliani**, *Lieb. Ann.*, t. CCXVIII, p. 364. — **12. Hermann et Tollens**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1333. — **13. Tessmer**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2607. — **14. Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2217. — **15. Cuisinier**, *Mon. scient.*, 3^e s., t. XII, p. 520; voir **3**. — **16. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 2603, et t. XVIII, p. 631. — **17. Wehmer et Tollens**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 707. — **18. Wehmer**, Thèse, Göttingen, 1886, p. 24. — **19. Dubrunfaut**, *Mon. scient.*, 1882, p. 520, cité par **Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 631. — **20. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 2623, et t. XVIII, p. 644 et 1555.

Acides glyconiques

21. Wislicenus, voir 1^{re} section, 1099. — **22. Hlasiwetz et Habermann**, *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 123. — **23. Habermann**, *Lieb. Ann.*, t. CLXII, p. 297. — **24. Id.**, *ibid.*, t. CLXXII, p. 41. — **25. Kiliani**, *Lieb. Ann.*, t. CCV, p. 182. — **26. Chittenden**, *Lieb. Ann.*, t. CLXXII, p. 206. — **27. Hönig**, *D. ch. G.*, t. XIV, extr., p. 998; *Mon. f. Ch.*, t. I, p. 48; *Wien. Akad. Ber.*, t. LXXVIII (2), p. 704, et t. LXXX (2), p. 1047. — **28. Volpert**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 2621. — **29. Fudakowski**, *D. ch. G.*, t. IX, p. 42. — **30. Griesshammer**, *Arch. der Pharm.*, 3^e s., t. XV, p. 193. — **31. Herzfeld**, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 335. — **32. Boutroux**, *C. R.*, t. LXXXVI, p. 605, t. XCI, p. 236. — **33. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2533; *Lieb. Ann.*, t. CCV, p. 185. — **34. Kiliani et Kleemann**, *D. ch. G.*, t. XVII, pp. 143 et 1256. — **35. Fittig**, *Lieb. Ann.*, t. CLIX, p. 111. — **36. Hlasiwetz**, *Lieb. Ann.*, t. CLVIII, p. 253. — **37. Barth et Hlasiwetz**, *Lieb. Ann.*, t. CXXII, p. 196. — **38. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2307. — **39. Id.**, *ibid.*, t. XVIII, p. 1552. — **40. Bauer**, *J. pr. Ch.*, t. XX, p. 367; *D. ch. G.*, t. XVIII, extr., p. 114. — **41. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2529. — **42. Id.**, *ibid.*, p. 654. — **43. Id.**, *ibid.*, t. XIX, p. 3033 et t. XX, p. 339. — **44. Gorup-Besanez**, *Lieb. Ann.*, t. CXVIII, p. 257. — **45. Bauer**, *J. pr. Ch.*, t. XX, p. 367, et t. XXXIV, p. 46; *D. ch. G.*, t. XVIII, extr., p. 114 et t. XIX, extr., p. 603. — **46. Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 3029. — **47. Id.**, *ibid.*, t. XX, p. 346.

Acides sacchariques

48. Scheele, *Opuscula chemica et physica*, Leipzig, 1798, p. 203. — **49. Guérin-Varry**, *a. Lieb. Ann.*, t. VIII, p. 24; *b. Ann.*, 2^e s., t. XLIX, p. 280; *c. ibid.*, t. III, p. 318; *d. ibid.*, t. LXV, p. 332. — **50. Heintz**, *Pogg. Ann.*, t. LXI, p. 315; t. CV, p. 235, et t. CXI, p. 165 et 291; *Lieb. Ann.*, t. LI, p. 183. — **51. Sohst et Tollens**, *Ch. Z.*, t. XI, p. 99; *Tagebl. d. Nat.-Vers.*, Wiesbaden, 1887, p. 87; **Sohst**, Thèse, Göttin-

gen, 1887. — 52. Kiliani, *Lieb. Ann.*, t. CCV, p. 172. — 53. Liebig, *Lieb. Ann.*, t. CXIII, p. 1 et 3. — 54. Reichardt, v. Von Lippmann, Zuckerarten, p. 188. — 55. Kiliani, *Lieb. Ann.*, t. CCV, p. 162. — 56. Gans et Tollens, communication personnelle. — 57. Hönig, *Wien. Akad. Ber.*, t. LXXVIII (2), p. 704. — 57 a. Siewert, *Jahresb.*, 1859, p. 549 ; *Giebel's und Heintz' Z. f. d. ges. Naturw.*, t. XIV, p. 337. — 58. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 358. — 59. Erdmann, *Lieb. Ann.*, t. XXI, p. 1. — 60. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXX, p. 355 ; *Carlet, C. R.*, t. LIII, p. 343, *Z. f. Ch.*, 1862, p. 80. — 61. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2329. — 62. De la Motte, *D. ch. G.*, t. XII, p. 1573. — 62. a. Hornemann, *J. pr. Ch.*, t. LXXXIX, p. 305. — 63. Bell, *D. ch. G.*, t. XII, p. 1271. — 64. Heintz, a. *Pogg. Ann.*, t. CV, p. 211 ; b. *Ibid.*, t. CVI, p. 93, et t. CXI, p. 173. — 65. Bell, *D. ch. G.*, t. X, p. 1962. — 66. Liebig, *Lieb. Ann.*, t. CXIII, p. 1 ; Hess, *ibid.*, t. XXVI, p. 1, et t. XXX, p. 302 ; Thaulow, *ibid.*, t. XXVII, p. 113 ; Heintz, *Pogg. Ann.*, t. CXI, p. 163 et 291. — 67. Baltzer, *Lieb. Ann.*, t. CXLIX, p. 241. — 68. D. Klein, *Bull.*, 2^e s., t. XLI, p. 20. — 69. Heintz, *Pogg. Ann.*, t. CVI, p. 93. — 70. Scheele, voir 48, p. 111. — 71. Fourcroy, dans Laugier, *Ann.*, 1^{re} s., t. LXXII, p. 87. — 72. Kent et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXVII, p. 222 ; Kent, thèse, Göttingen, 1884. — 73. Guckelberger, *Lieb. Ann.*, t. LXIV, p. 348, note. — 74. Limpricht et Rohde, *Lieb. Ann.*, t. CLXV, p. 253. — 75. Heinzelmann, *Lieb. Ann.*, t. CXCII, p. 184 ; Seelig, *D. ch. G.*, p. 1081 ; Klinckhardt, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXV, p. 41. — 76. Millon, *C. R.*, t. XIX, p. 271. — 77. Crum-Brown, *Lieb. Ann.*, t. CXXV, p. 20 ; voir aussi Heinzelmann, 75. — 78. Paal et Tafel, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 456. — 79. Wichelhaus, *Lieb. Ann.*, t. CXXXV, p. 250. — 80. Lies-Bodard, *Lieb. Ann.*, t. C, p. 325. — 81. Bode, *Lieb. Ann.*, t. CXXXII, p. 95. — 82. Limpricht, *Lieb. Ann.*, t. CLXV, p. 253. — 83. *Id.*, *ibid.*, p. 263. — 84. Ador, *D. ch. G.*, t. IV, p. 627. — 85. Meilly et Liebermann, *D. ch. G.*, t. VI, p. 246. — 86. Hagen, *Pogg. Ann.*, t. LXXI, p. 531. — 87. Hess et aussi Thaulow, voir 66. — 88. Gmelin-Kraut, *Handb.*, t. V, p. 877. — 89. Schmidt et Cobenzl, *D. ch. G.*, t. XII, p. 600. — 90. Lichtenstein, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2094. — 91. Schwanert, *Lieb. Ann.*, t. CXVI, p. 257. — 92. Goldschmidt, *Z. f. Ch.*, 1867, p. 280. — 93. Trommsdorff, *Trommsdorff's Journ. der Pharm.*, 1808, t. XVII, p. 59 ; *Trommsdorff's neues Journ. der Pharm.*, 1823, t. VII, p. 3. — 94. Bell, *D. ch. G.*, t. X, p. 1861. — 95. Köttnick, voir Lichtenstein, *D. ch. G.*, t. X, p. 933. — 96. Malaguti, *Ann.*, 2^e s., t. LXIII, p. 86. — 97. Werigo, *Lieb. Ann.*, t. CXXIX, p. 195. — 98. Johnson, *J. pr. Ch.*, t. LXIV, p. 157. — 99. Malaguti, *C. R.*, t. XXII, p. 854. — 99 a. Bülow, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVI, p. 196. — 100. Malaguti, *Ann.*, 2^e s., t. LX, p. 197 ; Laugier, *ibid.*, 1^{re} s., t. LXXII, p. 92. — 101. Tiemann et Haarmann, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 236, et t. XIX, p. 1257. — 102. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XX, pp. 339 et 2712. — 103. Habermann, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 1362 ; *Wien. Akad. Ber.*, t. LXXX, p. 735. — 104. Przybytek, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2072.

Acide glycuronique

105. Baeyer, *Lieb. Ann.*, t. CLV, p. 264. — 106. Haas, *Maly's Jahresb. f. Thierchem.*, t. VI, p. 146; Galippe, *ibid.*, t. X, p. 219. — 107. Flückiger, *Z. physiol. Ch.*, t. IX, p. 353. — 108. Thierfelder, *Z. physiol. Ch.*, t. X, p. 163. — 109. Von Mering, Ueber Diabetes mellitus. *Verhandl. d. 6 Congresses f. innere Medicine zu Wiesbaden*, 1887. — 110. Spiegel, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1964. — 111. Külz, *Z. f. Biol.*, t. XXIII, p. 476. — 112. Thierfelder, Untersuchungen über die Glycuronsäure, Strasbourg, 1887; *Z. physiol. Ch.*, t. XI, p. 388. — 113. Von Mering, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1019. — 114. Schmiedeberg et H. Meyer, *Z. physiol. Ch.*, t. III, p. 422. — 115. Groth et Grünling, *D. ch. G.*, t. XV, p. 1966. — 116. Külz, *Z. f. Biol.*, t. XXIII, p. 476. — 117. Thierfelder, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 3148. — 118. Von Mering et Musculus, *D. ch. G.*, t. VIII, pp. 640 et 662. — 119. E. Külz, *Arch. f. Physiol.*, t. XXVIII, p. 506. — 120. R. Külz, *ibid.*, t. XXX, p. 221. — 121. Flückiger, voir 107, p. 347. — 122. Thierfelder et von Mering, *Z. physiol. Ch.*, t. IX, p. 511. — 123. Wiedemann, *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol.*, t. VI, p. 230, cité dans 114. — 124. Jaffé, *Z. physiol. Ch.*, t. II, p. 47. — 125. Kossel, *Z. physiol. Ch.*, t. IV, p. 296. — 126. Flückiger, *Z. physiol. Ch.*, t. IX, p. 323. — 127. Sundvik, *D. ch. G.*, t. XIX, extr., p. 762. — 128. Külz, *Jahresb. f. Thierchem.*, t. XII, p. 90. — 129. Pellicani, *ibid.*, t. XIV, p. 240; *D. ch. G.*, t. XVII, p. 179. — 130. Külz et aussi Hoppe-Seyler, *Z. physiol. Ch.*, t. VII, p. 226. — 131. Külz, *Z. Biol.*, t. XXIII, p. 479.

DEUXIÈME PARTIE

Généralités

1. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2238. — 2. Grimaux, *Bull.*, 2^e s., t. XLIX, p. 251. — 3. Krug et Elroy, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. II, pp. 157 et 158. — 3 a. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3189. — 4. Donath, *Ch. Z.*, 1893, p. 1893, p. 1826. — 5. O. Witt, communication personnelle, Göttingen, 1894. — 6. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII,

pp. 371 et 934 ; t. XXVII, p. 1525, note. — 7. **Van't Hoff**, *Die Lagerung der Atome in Raum*, 2^e éd., Brunswick, 1894. — 7 a. **Ladenburg**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 853 et t. XXVIII, p. 163 ; *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIX, p. 363 ; **von Baeyer**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3495. — 8. **Parcus et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCLVII, p. 160. — 9. **Schnelle et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 63. — 10. **Jacobi et Fischer**, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 175. — 11. **Günther et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 90. — 12. **Hammerschmidt**, *Z. d. Ver.*, t. I, p. 939. — 13. **Béchamp**, *Bull.*, 3^e s., t. IX, pp. 401 et 511. — 14. **Tollens**, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 1799. — 15. **C. Schulze et Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 49. — 16. **Rimbach**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2282. — 17. **O'Sullivan**, *Z. d. Ver.*, 1892, p. 686, cité d'après *Chem. soc.*, t. LXI, p. 408. — 18. **Gladstone**, *Chem. soc.*, t. LIX, p. 589. — 19. **Landolt**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2872. — 19 a. **E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXVII, pp. 2488 et 3191. — 20. **Hartley**, *Chem. soc.*, t. LI, p. 59. — 20 a. **Lespieau**, *Bull.*, 3^e s., t. XIII, p. 805. — 21. **Skraup**, *Mon. f. Ch.*, t. VIII, p. 401. — 22. **Sorokin**, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXVII, p. 313. — 23. **Erwig et Königs**, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2207, et t. XXXIII, p. 673. — 24. **Rayman**, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2841. — 25. **Kiliani**, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 415, note. — 26. **Villiers et Fayolle**, *Bull.*, 2^e s., t. XI, p. 691. — 27. **Marchlewski**, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2928. — 28. **Marchlewski**, *Chem. soc.*, t. LXIII, p. 1137. — 29. **Döbner**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 352. — 30. **Schunck et Marchlewski**, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, p. 353, note. — 31. **E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXIV, pp. 1836 et 2683, etc. ; t. XXVII, p. 384. — 32. **E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 2685, et t. XXVII, p. 384 ; *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 68. — 33. **Guye**, par exemple, *Arch. d. sc. phys. et nat.*, Genève, 3^e s., t. XXVI, p. 97 ; *Bull.*, 3^e s., t. VII, p. 318. — 34. **P. Frankland et Mac Gregor**, *Chem. soc.*, 1893, pp. 511, 1410 et 1418. — 35. **Raoult**, *Ann.*, 5^e s., t. XXVIII, p. 133, 6^e s., t. II, pp. 66, 93, 115 ; **V. Meyer**, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 536 ; divers travaux de **Beckmann**, dans *J. pr. Ch.* — 36. **Raoult**, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 265 ; voir aussi de **Coppet**, *Ann.*, 7^e s., t. III, p. 268. — 37. **Raoult**, *Ann.*, 5^e s., t. XXVIII, p. 133. — 38. **Tollens et F. Mayer**, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1566. — 39. **Brown et Morris**, *Chem. soc.*, 1888, p. 610 ; *Chem. Centralbl.*, 1888, p. 891. — 40. **Ekstrand et Mauzelius**, *Ch. Z.*, t. XIII, rép., p. 217. — 41. **Maquenne**, *Conférences de la Soc. chim.*, 1888, p. 246. — 42. **Gladstone et Hibbert**, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 189. — 43. **O. Schulz**, *ibid.*, 1889, p. 784. — 44. **Brown et Morris**, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 723. — 44 a. **Lintner et Düll**, *Ch. Z.*, 1895, pp. 166 et 216. — 44 b. **Tanret**, *Bull.*, 3^e s., t. IX, p. 227. — 45. **Beckmann**, *Z. physik. Ch.*, t. VI, p. 459, et t. XV, p. 656. — 45 a. **Wiley**, *Amer. Journ. anal. Ch.*, t. III, 1889, oct., tirage à part. — 46. **Raoult**, *Journ. d. phys.*, 2^e s., t. VIII, p. 1. — 47. **Tammann**, *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 222. — 48. **Will et Bredig**, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1084. — 49. **De Vries**, *C. R.*, t. CVI, p. 751. — 50. **Ladenburg**, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1225. — 51. **Löb**, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 424. — 52. **Hamburger**,

- D. ch. G.*, t. XX, extr., pp. 587 et 733. — 53. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2204 ; t. XXIII, pp. 930 et 2114 ; t. XXIV, p. 521. — 53 a. Id., *ibid.*, t. XXXIII, pp. 370 et 799. — 54. Id., *ibid.*, p. 2133. — 55. Id., *ibid.*, t. XXV, p. 1255. — 56. Aschan, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1865. — 57. Maquenne, *C. R.*, t. CXII, p. 799 ; *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 554. — 58. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 579. — 59. Panormow, *Z. physiol. Ch.*, t. XVII, p. 579. — 60. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 374, note. — 61. Beythien et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLV, p. 217. — 62. Maquenne, *Conférences de la Soc. chim.*, 1887-88, p. 222. — 63. Grimaux, *Bull.*, 2^e s., t. XLVII, p. 885. — 64. Stone, *Amer. Ch. Journ.*, t. XV, p. 656. — 65. Bach, *C. R.*, t. CXVI, pp. 1145 et 1389. — 66. Erlenmeyer, *D. ch. G.*, t. X, p. 634. — 67. Stohmann, *Z. Biol.*, t. XXXI, p. 364. — 68. Brown et Morris, *Chem. soc.*, t. LXIII, pp. 604 et 669. — 69. Arth. Meyer, *Botan. Zeitg.*, 1833, cité dans 68 ; Prunet, *C. R.*, t. CXV, p. 751. — 70. Arth. Meyer, *Botan. Zeitg.*, t. XLIII, p. 490. — 71. Bokorny, cité par Löw, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 482. — 73. Brown et Morris, *Chem. soc.*, t. LVII, p. 458. — 74. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 3033. — 75. Id., *ibid.*, t. XXI, p. 916. — 76. E. Fischer, *ibid.*, t. XXIII, pp. 2611 et 2623, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 64. — 77. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3687. — 78. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2084. — 79. E. Schulze, *Vierteljahr. d. Naturf. Ges. in Zürich*, 1894, n^o 2, p. 25. — 80. Ballo, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 750. — 81. Scheibler et Mittelmeier, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1962. — 82. Conrad, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 2445. — 83. Par exemple Stohmann et Langbein, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XLV, p. 305. — 84. Berthelot et Matignon, *Ann.*, 6^e s., t. XXI, p. 412. — 85. Berthelot et Recoura, *ibid.*, t. XIII, p. 304. — 86. Gibson et Stohmann, voir 83, p. 313. — 87. Gottlieb, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXVIII, p. 418. — 88. Berthelot et Vieille, *Ann.*, 6^e s., t. VI, p. 552. — 89. Stohmann et Schmidt, *Ges. d. Wissensch., Leipzig*, 1854, p. 223. — 90. Berthelot et Recoura, voir 85, p. 341. — 91. Stone et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIX, p. 257. — 92. Jörgensen, *Die Mikroorganismen der Gährungs-Industrie*. — 93. E. Fischer et Thierfelder, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2031. — 93 a. Delbrück, *Natürlicher Hefereinzucht*. Tirage à part du *Z. f. Brauerei*, 1895. — 94. Kerry et Fränkel, *Mon. f. Ch.*, t. XI, p. 268, et t. XII, p. 350. — 95. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 730. — 96. Wheeler et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLIV, pp. 347 et 318. — 97. Neitzel, *Z. d. Ver.*, 1894, b, p. 22. — 98. Voir surtout les mémoires collectifs de Tollens, *Landw. Vers.-St.*, t. XXXIX, p. 401. — 99. Wehmer et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIII, p. 315. — 100. Kossel et Neumann, *Berl. Akad.*, 1894, tirage à part. — 101. Tollens, avec Stone, Wheeler, Allen, etc., *Land. Vers.-St.*, t. XXXIX, p. 425. — 102. Gans et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIX, p. 215. — 103. Seliwanoff, *D. ch. G.*, t. XX, p. 181. — 104. Hädicke et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXXVIII, p. 308. — 105. V. Müntz, 396, Tollens avec Kent, Rischbieth, Creydt, etc., *Lieb. Ann.*, t. CCXXVII, p. 223, et t. CCXXXII, p. 186. — 106. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXI,

p. 1805. — 107. Reiss, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 609. — 108. Köhler, *N. Z. Rübz.-Ind.*, t. XXIV, p. 291. — 109. Scheibler et Mittelmeier, *D. ch. G.*, t. XXII, pp. 1678 et 3148. — 110. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2097. — 111. Winterstein, *Landw. Vers.-St.*, t. LI, p. 375. — 112. C. Schulze et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 46. — 113. Soxhlet, *Ch. Z.*, 1894, p. 721.

Dioses jusqu'à pentoses

113 a. Van Deen, *Jahresb.*, 1863, p. 501; E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 2124. — 114. Grimaux, *Bull.*, 2^e s., t. XLV, p. 481 et t. XLIX, p. 266. — 115. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1088. — 116. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XX, p. 3384. — 117. Id., *ibid.*, t. XXI, p. 2633. — 118. Stone, *Amer. chem. Journ.*, t. XV, p. 656. — 119. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 106. — 120. Perkin, *Chem. soc.*, t. LIX, p. 786. — 121. Von Pechmann, *D. ch. G.*, t. XX, p. 2543. — 122. Laubmann, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIII, p. 244. — 123. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1090. — 124. E. Fischer et Landsteiner, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 2553. — 125. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 744. — 126. E. Fischer et Stewart, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 2555. — 127. De Chalmot, *Amer. Chem. Soc.*, 1853, tirage à part. — 128. Brown et Morris, *Chem. Soc.*, t. LXIII, p. 604. — 129. Cremer, Habilitationschrift, Munich, 1893, p. 60. — 130. Cross, Bevan et Beadle, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2520. — 131. De Chalmot, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2732. — 132. Stone et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIX, p. 238. — 133. Stone, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2574. — 134. Bauer, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XLIII, p. 112. — 135. Steiger et E. Schulze, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3110. — 136. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3564. — 137. Köhler, *N. Z. f. Rübz.-Ind.*, t. XXIV, p. 29. — 138. Kanonnikoff, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 971. — 139. Griess et Harrow, *D. ch. G.*, t. XX, p. 3110, note. — 140. Parcus et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLVII, p. 160. — 141. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 385, note, t. XXIV, p. 1840, note. — 142. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 4221, note. — 143. Scheibler, *D. ch. G.*, t. I, p. 110. — 144. Stone, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3795. — 145. Bauer, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 835; *Landw. Vers.-St.*, t. XXXVI, p. 304. — 146. Ost, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3006. — 147. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 3006. — 148. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIX, pp. 1839 et 1845. — 149. Günther, de Chalmot, et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3575. — 150. Flint et Tollens, *Landw. Vers.-St.*, t. XLII, p. 381. — 151. Mann, Thèse, Göttingen, 1894; Tollens, *Z. d. Ver.*, 1894, p. 426. — 152. Stone et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLIX, p. 267. — 153. Frankland et Mac Gregor, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 800. — 154. Ebstein, *Virchow's Archiv. f. pathol. Anat.*, t. CXXIX, p. 401. — 154 a. Bader, *Ch. Z.*, 1895, pp. 55 et 78. — 155. Cremer, voir 129, p. 63. — 156. Salkowski, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 896.

- 157. Salkowski et Jastrowitz, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 580. — 158. Stone, *Amer. chem. Journ.*, t. XV, p. 653. — 159. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 673. — 160. *Id.*, *ibid.*, t. XXIII, p. 373. — 161. *Id.*, *ibid.*, p. 2611. — 162. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 1732. — 163. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XX, p. 343, et t. XXIV, p. 1840. — 164. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 5211, note, et t. XXVII, p. 2486. — 164 a. Radenhausen, *Z. d. Ver.*, 1894, t. I, p. 769. — 165. Griess et Harrow, *D. ch. G.*, t. XX, p. 3111. — 166. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2400. — 166 a. E. Fischer, *Berl. Akad. Ber.*, 1895, p. 216, tirage à part; *D. ch. G.*, t. XXVIII, pp. 1145 et 1167. — 167. E. Fischer et Beensch, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2478. — 168. E. Fischer et Jennings, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 1355. — 168 a. Counciler, *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 24. — 168 b. Hanriot, *C. R.*, t. CXX, p. 253. — 169. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 730. — 170. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, pp. 2486 et 2495. — 171. *Id.*, *ibid.*, t. XXIV, p. 4214. — 172. Wheeler et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLIV, p. 316. — 172 a. Stone et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CXLIX, p. 241. — 173. E. Fischer et Stahel, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2628, et t. XXIX, p. 528. — 173 a. C. Schulze et Tollens, *Landw. Vers.-St.*, t. XL, p. 367. — 174. Allen et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLX, p. 294. — 175. G. Bertrand, *Bull.*, 3^e s., t. V, pp. 545 et 554. — 176. Hébert, *C. R.*, t. CX, p. 969; *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, t. XXII, p. 707. — 177. Stone et Lotz, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1657. — 178. Voswinkel, *D. ch. G.*, t. XXIV, ext., p. 827. — 179. Link et Voswinkel, *Pharm. Centralhalle*, 1890, p. 253. — 180. Bauer, *Lieb. Ann.*, t. CCXLVIII, p. 140; *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 1015. — 181. Bezeilius, *Landw. Vers.-St.*, t. XXXIX, p. 439. — 182. C. Schulze et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 40. — 183. Tromp de Haas, Thèse, Göttingen, 1894. — 184. E. Schulze, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 788. — 184 a. Stone et Test, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 788. — 185. Stahel, Thèse, Würzburg. — 186. Tollens, Stone, etc., *Landw. Vers.-St.*, t. XXXIX, p. 438; Hébert, voir 176. — 187. Wheeler et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLIV, p. 304; Parcus et Tollens, *ibid.*, t. CCLVII, p. 160. — 188. Stone, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3796. — 189. Counciler, *Ch. Z.*, 1894, p. 1617. — 190. C. Schulze et Tollens, *Landw. Vers.-St.*, t. XL, p. 374. — 191. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1842. — 192. *Id.*, *ibid.*, p. 538, t. XXVII, p. 2486. — 193. Mémoires collectifs, voir 186; Stone et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIV, p. 227; Wheeler et Tollens, *ibid.*, t. CCLIV, p. 304; Allen et Tollens, *ibid.*, t. CCLX, p. 289; Günther, de Chalmot et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3583; Flint et Tollens, *Landw. Vers.-St.*, t. XLII, p. 381. — 194. De Chalmot, *Amer. chem. Journ.*, t. XV, p. 276. — 195. Cross et Bevan, *Ch. Z.*, 1890, rép., p. 83. — 196. Voir aussi G. Bertrand, *Bull.*, 3^e s., t. VI, p. 161. — 197. Salkowski, *Ch. Z.*, 1894, rép., p. 237. — 198. Mann et Tollens, dans Mann, Thèse, Göttingen, 1894; *Z. d. Ver.*, 1894, p. 427. — 199. Krug, voir Stone, *Chem. News*, t. LXX, p. 145. — 200. Stone, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3019. — 201. De Chalmot, *Amer. chem. Journ.*, t. XV,

p. 21. — 202. Hotter, *Ch. Z.*, 1893, p. 1743. — 203. Counciler, *Ch. Z.*, 1894, p. 966.

Glucose

204. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 988. — 205. Schunck et Marchlewski, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 942; *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, p. 349. — 206. Hesse, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVII, p. 302. — 207. Fischer et Nastvogel, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 988. — 208. Tanret, *Bull.*, 3^e s., t. XI, p. 944. — 209. Goldschmiedt et Hemmelmayr, *Mon. f. Ch.*, t. XV, p. 316. — 210. Bauer, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2215. — 210 a. Van Lockeren, *Landw. Vers.-St.*, t. XLV, p. 195. — 211. Kossel, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1928, et t. XXVII, p. 2215. — 212. Walter, *Z. physiol. Ch.*, t. LI, p. 477. — 213. Green, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 622. — 214. Kruckenberg, *D. ch. G.*, t. XIX, extr., p. 623. — 215. Thoms, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1916. — 216. Firbas, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 682; *Mon. f. Ch.*, t. X, p. 541. — 216 a. Vogtherr, *Ch. Z.*, 1894, rép., p. 330. — 217. Winter, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 780. — 218. Claassen, *Z. d. Ver.*, 1892, p. 383. — 219. Panormow, *Z. physiol. Ch.*, t. XVII, p. 596. — 220. Baisch, *ibid.*, t. XIX, p. 338, et t. XX, p. 249. — 221. Quinquaud, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 262; *Jahresb. f. Thierchem.*, 1890, p. 184. — 222. Moritz, *Verh. d. 15 Congr. f. innere Medizin.* — 223. Pickardt, *Z. physiol. Ch.*, t. XVII, p. 217. — 224. Seegen, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 849. — 225. Abeles, *ibid.*, p. 850. — 226. Robert, *Pharm. Centralbl.*, 1890, p. 74. — 227. Araki, *Z. physiol. Ch.*, t. XV, pp. 335 et 546. — 228. Zillessen, *ibid.*, p. 387. — 228 a. Frerich, *Diabetes*. Berlin, 1884, p. 30. — 228 b. Penzoldt, *Klinische Arzneibehandlung*, 3^e éd., Iéna, 1892, p. 114. — 228 c. James, *Ch. Z.*, 1894, rép., p. 329. — 228 d. Jacobi, *Arch. f. exp. Pathol.*, 1895, p. 213. — 229. Seegen, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 510. — 230. Arthus, *C. R.*, t. CXIV, p. 605. — 230 a. Lépine, *C. R.*, t. CXV, p. 304. — 231. Pautz, *Z. f. Biol.*, t. XXXI, p. 224. — 232. Moscatelli, *Z. physiol. Ch.*, t. XIII, p. 202. — 233. Hammerstein, *ibid.*, t. XV, p. 202. — 234. *Z. d. Ver.*, 1888, p. 112; *Ch. Z.*, t. XII, p. 110. — 235. Seyberlich, *Z. d. Ver.*, 1889, p. 84; Seyberlich et Trampedach, *D. ch. G.*, t. XIX, extr., p. 863, et t. XX, extr., p. 409. — 236. Bergé, *N. Z. f. Rübz.-Ind.*, t. XXIII, p. 21. — 236 a. Krieger, *Z. d. Ver.*, 1895, t. II, p. 3. — 237. Bondonneau et Foret, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 335. — 237 a. Vogel, *Ch. Z.*, 1895, p. 451. — 238. Becke, *Ch. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 320; *Mon. f. Ch.*, t. X, p. 231. — 239. Pribram, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2599; *Mon. f. Ch.*, t. IX, p. 391. — 240. Macquaire, *Ch. Centralbl.*, 1888, p. 1285. — 240 a. Winter, *Z. d. Ver.*, 1874, t. II, p. 1049. — 241. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2097. — 242. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3687. — 243. Id., *ibid.*, t. XXVI, p. 2400. — 244. Scheibler et Mittelmeier, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 301. — 245. Linossier et

- Roux, C. R., t. CX, p. 868. — 246. Wehmer, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 696, et t. XXVII, extr., p. 78; C. R., t. CXVII, p. 332. — 247. Nencki et Sieber, *Mon. f. Ch.*, t. X, p. 532. — 248. Kerry et Fränkel, *Mon. f. Chem.*, t. XI, p. 268. — 249. Peré, *Ann. de l'Inst. Pasteur*, t. VII, p. 737. — 250. Smolka, *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 167. — 251. Herzfeld, *Lieb. Ann.*, t. CCXLV, p. 27. — 252. Heffter, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1049. — 253. O. Löw, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 865. — 254. Meunier, C. R., t. CXI, p. 29. — 255. Mategczek, *Z. d. Ver.*, 1875, p. 873. — 256. E. Fischer et Schmidmer, *Lieb. Ann.*, t. CLXXII, p. 156. — 257. Courtonne, voir Stone, *Ch. News*, 1894, t. LXX, p. 117. — 258. Chapman, *Chem. soc.*, t. LIX, p. 323, 1889, et p. 577. — 259. Winter, *Lieb. Ann.*, t. CCXI, p. 322. — 260. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2400. — 261. Ekenstein, *R. tr. P. B.*, t. XIII, p. 183, cité dans 262. — 262. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2985. — 263. E. Fischer et Beensch, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2478. — 264. Gautier, *Bull.*, 2^e s., t. XXII, p. 145. — 264 a. Voir 263. — 264 b. *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 419. — 265. E. Fischer et Thierfelder, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2031; E. Fischer, *ibid.*, p. 2985. — 266. Id., *ibid.*, p. 673. — 267. Schiff, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIV, p. 19. — 268. E. Fischer et Jennings, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 1355. — 269. Heffter, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1050. — 270. Hanriot et Richet, *Bull.*, 3^e s., t. IX, p. 17, et t. XI, p. 37. — 271. Meunier, *Bull.*, 3^e s. t. XI, p. 44. — 272. Petit et Polonowski, *ibid.*, p. 125. — 273. Hanriot et Richet, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 98. — 274. Erwig et Königs, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1464. — 275. Franchimont, *R. tr. P. B.*, t. XI, p. 106; *D. ch. G.*, t. XXV, p. 914. — 275 a. Tanret, C. R., t. CXX, p. 194; *Bull.*, 3^e s., t. XIII, p. 261. — 276. Skraup, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 443; *Mon. f. Chem.*, t. X, p. 389; *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 668. — 277. Kueny, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 330. — 278. Biginelli, *Gazz. chim. ital.*, 1889, p. 205; *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 689. — 279. Baisch, *Z. physiol. Ch.*, t. XIX, p. 339. — 280. Skraup, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 669. — 281. Jacobi, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 170. — 282. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 385. — 282 a. Pavy, *Die Physiologie der Kohlenhydrate*, trad. allemande, par K. Grube, Leipzig et Vienne, 1895. — 283. Stahel, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 582; *Lieb. Ann.*, t. CCLVIII, p. 242. — 284. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2631, et t. XXII, p. 88. — 285. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 38. — 285 a. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1895, t. II, p. 115. — 286. Wolff, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 971; *Z. d. Ver.*, 1894, p. 437. — 287. Herzfeld et Wolff, *Z. d. Ver.*, 1893, p. 286. — 288. Thiele, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 5. — 289. Lobry de Bruyn et Franchimont, *R. tr. P. B.*, t. XII, p. 286. — 290. Jacobi, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 697. — 291. Guignet, C. R., t. CIX, p. 528. — 292. Lindo, *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 485. — 293. Monnet, *Bull.*, 3^e s., t. I, p. 83. — 294. Ihl, *Ch. Z.*, 1888, p. 25. — 295. Wohl, *Z. d. Ver.*, t. XXXVIII, p. 347. — 296. Crismer, *Chem. soc.*, extr., t. LVI, p. 532; *Ann. soc. méd. chir. de Liège*, oct. 1888; *Chem. Centralbl.*,

1888, p. 1310 et 1890, p. 299; **Curtmann**, *Chem. Centralbl.*, 290. — **297. Hoppe-Seyler**, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 694; *Z. physiol. Ch.*, t. XVII, p. 83. — **298. Rosenbach**, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 586. — **299. E. Fischer et Jennings**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 1355. — **300. Von Jaksch**, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 377; on y trouvera en outre quelques autres indications. — **301. Wedenski**, *ibid.*, t. XVIII, p. 193. — **302. Baisch**, *Z. physiol. Ch.*, t. XVIII, p. 193. — **303. Salkowski**, *ibid.*, t. XVII, p. 229. — **304. Luther**, *Methoden der Untersuchung des Harns auf Zucker*, Berlin, 1890. cité dans **303.** — **305. Voir 279.** — **306. Von Udranski**, *Z. physiol. Ch.*, t. XII, pp. 355 et 377. — **307. Luther**, Thèse, Fribourg, 1890, cité dans **309.** — **308. Roos**, *Z. physiol. Ch.*, t. XV, p. 313. — **309. Treupel**, *ibid.*, t. XVI, p. 47. — **309 a. Fresenius**, *Z. anal. Ch.*, 1894, p. 770. — **310. Preuss et Herzfeld**, *Z. d. Ver.* 1888, p. 722. — **311. Borntträger**, *Z. angew. Ch.*, 1893, p. 600. — **312. Politis**, *Z. d. Ver.*, 1889, p. 933. — **313. Causse**, *Bull.*, 2^e s., t. L, p. 625. — **314. Wein**, *Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten*, Stuttgart, 1888. — **315. Wein**, *Dingl. pol. Journ.*, t. CCLXXIX, p. 281; cité d'après *Wochenschrift f. Brauerei*, t. VII, p. 332. — **316. Prager**, *Z. f. angew. Ch.*, 1894, p. 520. — **317. Gaud**, *Ch.-Z.*, 1894, rép., p. 234. — **318. Soldaini**, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 389; *Z. d. Ver.*, 1887, p. 145. — **319. Degener et Schweizer**, *Z. d. Ver.*, 1886, p. 190; *Stammer's Jahreshb.*, 1886, p. 201. — **320. Bodenbender et Scheller**, *Z. d. Ver.*, 1887, p. 845. — **321. Striegler**, *Z. d. Ver.*, 1889, pp. 773, et 1890, p. 964. — **322. Preuss**, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 735. — **323. Herzfeld**, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 179; *Stammer's Jahreshb.*, 1890, p. 121. — **324. Ost**, *D. ch. G.*, t. XXIII, pp. 1035 et 3003; *Z. anal. Ch.*, 1890, p. 637. — **325. Schmöger**, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3610. — **326. Salkowski**, *Z. physiol. Ch.*, t. XVII, p. 329. — **327. Budde**, *ibid.*, t. XIII, p. 326, où l'on trouvera beaucoup d'indications bibliographiques. — **328. Schütz**, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 651. — **329. Abeles**, *Z. physiol. Ch.*, t. XV, p. 493. — **330. Borntträger**, *Z. angew. Ch.*, 1891, p. 340; *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 797. — **331. Vogel**, *Z. angew. Ch.*, 1891, p. 449; *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 797. — **332. E. Schulze**, *Ch. Z.*, 1894, p. 527. — **333. Tanret**, *Bull.*, 3^e s., t. XI, p. 949. — **333 a. Winterstein**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3113. — **333 b. Gilson**, *la Cellule*, 1894, n^o 11, tirage à part. — **333 c. Hoppe-Seyler**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3329. — **334. Pum**, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 904; *Mon. f. Ch.*, t. XII, p. 435. — **335. Kueny**, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 356. — **336. Baumann**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 3220. — **337. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2618. — **338. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2985. — **338 a. Id.**, t. XXVIII, p. 1145.

Fructose ou lévulose

339. Briosi et Gigli, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, t. XIX, p. 352. — 340. Passerini, *ibid.*, p. 353. — 341. Bourquelot, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 492. — 342. Vincent et Delachanal, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 567; E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3684. — 343. Külz, *Z. f. Biol.*, t. XXVII, p. 288; *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 914. — 344. Sal-kowski, *Z. physiol. Ch.*, t. XIII, p. 506; *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 402. — 345. Kulisch, *Landw. Jahresb.*, 1850, p. 609, et 1892, p. 875. — 346. Behrend, *Beiträge zur Chemie des Obstweines und des Obstes*; Programm von Hohenheim, 1892; par exemple, p. 88. — 347. Sal-kowski, *Z. physiol. Ch.*, t. XIII, p. 506; *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 497. — 348. Hönig, Schubert et Jesser, *Wien. Akad. Ber.*, t. XCVII (2), p. 534; *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 721, et t. XXI, extr., p. 663. — 349. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2107. — 350. E. Fischer, *ibid.*, p. 3684. — 351. Ost, *ibid.*, p. 3006. — 352. *Z. d. Ver.*, 1853, p. 328. — 352 a. Sulz, *Ch. Z.*, 1895, rép., p. 99. — 353. *Beibl. z. Wied. Ann.*, t. XII, p. 252. — 354. Jungfleisch et Grimbert, *C. R.*, t. CVIII, p. 144. — 355. Parcus et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLVII, p. 160; *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 200. — 356. Ost, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1636. — 357. Kanonnikoff, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 971. — 358. O'Sullivan, *Chem. soc.*, t. LXII, p. 408. — 359. Herzfeld et Winter, *Lieb. Ann.*, t. CXLIV, pp. 288 et 312. — 360. Gayon et Dubourg, *C. R.*, t. CX, p. 865. — 361. Linossier et Roux, *C. R.*, t. CX, p. 868. — 362. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3684. — 363. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIV, p. 2530, note. — 364. Lobry de Bruyn et Franchimont, *R. tr. P. B.*, 1893, p. 280. — 365. Jesser, *Österr. Zuckerzeitschr.*, 1853, pp. 239 et 661. — 366. Erwig et Königs, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 672. — 367. Kueny, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 346. — 368. Skraup, *Mon. f. Ch.*, t. X, p. 389; *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 443. — 369. Panormow, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 971. — 370. Sorokin, *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXVII, p. 313. — 371. Seliwanoff, *D. ch. G.*, t. XX, p. 181. — 372. E. Fischer, t. XXIII, p. 385. — 373. Winter, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 780. — 374. Herzfeld et Dammüller, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 751. — 375. Wiechmann, *Z. d. Ver.*, 1891, pp. 327 et 727. — 375 a. König et Karsch, *Z. anal. Ch.*, 1895, p. 1. — 376. E. Fischer, *D. ch. G.*, pp. 375 et 389. — 377. *Id.*, *ibid.*, p. 365. — 378. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 359; E. Fischer, *ibid.*, t. XXI, p. 989. — 379. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 97. — 380. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XX, pp. 2566 et 3388. — 381. Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIII, pp. 334 et 340. — 382. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XX, p. 2574. — 383. Löw, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 470. — 384. Von Klobukow, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 137. — 385. Hammerschmidt, *Z. d. Ver.*, 1896, p. 465. — 386. Wohl et Kollrep, *Jahresb. f. Zuckerfabr.*, 1891, pp. 195 et 218, et 1852, p. 252. — 387. Herzfeld, Tummeley et Vier, *ibid.*, 1889, p. 227.

— 388. Gayon et Dubourg, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 479. — 389. Herzfeld, *ibid.*, 1888, p. 894. — 390. *Ibid.*, 1892, p. 411. — 391. Fajans, *Ch. Z.*, 1893, p. 1826. — 392. Herzfeld et Preuss, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 699, et 1889, p. 714. — 393. Degener et Schweizer, *Jahresb. d. Zuckerfabr.*, 1886, p. 100. — 394. Bodenbender et Scheller, *Z. d. Ver.*, 1887, p. 138. — 395. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1885, p. 967.

Galactose

396. Muntz, *Ann.*, 6^e s., t. X, p. 566. — 397. Nilson, voir Stone, *Ch. N.*, 1894, t. LXX, p. 117. — 398. Köhler, *N. Z. Rübenz.-Ind.*, t. XXIV, p. 29. — 399. Bauer, *Landw. Vers.-St.*, t. XXV, pp. 33 et 215; *D. ch. G.*, t. XXI, extr., pp. 403 et 621; Stone, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2574. — 400. E. Schulze, Steiger, Maxwell, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 227; *D. ch. G.*, t. XX, pp. 290, 1192, etc. — 401. Maxwell, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 36, et t. XXIII, extr., p. 530; *Landw. Vers.-St.*, t. XXVI, p. 15. — 402. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3564. — 403. Von Planta et E. Schulze, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 1692, et t. XXIV, p. 2705. — 404. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 1535. — 405. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 935. — 406. Thierfelder, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 209. — 407. Brown et Morris, *Chem. soc.*, 1890, t. I, p. 57; *D. ch. G.*, t. XXVII, extr., p. 251. — 408. Ost, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3003. — 409. Tollens et Stone, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1572. — 410. Muntz, *C. R.*, t. XCIV, p. 454. — 411. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XX, p. 826. — 412. E. Schulze, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 236. — 413. Parcus et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLVII, p. 130. — 414. Bourquelot, *C. R.*, t. CVI, p. 283. — 415. Tollens et Stone, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1572. — 416. Voit, *Z. f. Biol.*, t. XXIX, p. 149. — 417. Cremer, *ibid.*, t. XXXI, tirage à part, p. 47. — 418. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 915, et t. XXII, p. 521. — 419. Maquenne, *C. R.*, t. CVI, p. 286. — 419 a. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3206. — 420. Girard, *C. R.*, t. CIX, p. 528. — 421. Erwig et Königs, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2207. — 422. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 673. — 423. E. Fischer et Beensch, *D. ch. G.*, t. LXXVII, p. 2478. — 424. Skraup, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 668. — 425. Panormow, *D. ch. G.*, extr., p. 971. — 426. E. Fischer et Hertz, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1260. — 427. Jacobi, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 170. — 428. Stahel, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 582; *Lieb. Ann.*, t. CCLVIII, p. 242. — 429. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 385, note. — 430. Jacobi, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 696. — 431. Sorokin, *Bull.*, 2^e s., t. L, p. 305; *J. pr. Ch.*, 2^e s., t. XXXVII, p. 291. — 432. Griess et Harrow, *D. ch. G.*, t. XX, p. 3116. — 433. Lobry de Bruyn et Franchimont, *R. tr. P. B.*, t. XII, p. 286. — 434. Steiger, *Z. anal. Ch.*, t. XXVIII, p. 444.

Mannose, gulose, talose

435. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XX, p. 832. — 436. E. Fischer et Hirschberger, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1806, et t. XXII, pp. 365, 1155 et 3218. — 437. Reiss, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 609; *Landw. Jahresb.*, 1889, p. 711. — 438. Gans et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2150; *Lieb. Ann.*, t. CCLXIX, p. 256. — 439. Lindsey et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXVII, p. 341. — 440. Kromer, voir le compte rendu de Von Lippmann, *D. Zuckerind.*, 1093, p. 1511. — 441. Fischer et Hirschberger, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 365. — 441 a. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1895, t. II, p. 23. — 442. Id., *D. ch. G.*, t. XXII, p. 3218. — 443. Cremer, *Z. f. Biol.*, t. XXIX, p. 525. — 444. Jackson et Tollens, *Landw. Vers.-St.*, t. XXXIX, p. 422. — 445. Cremer, *Z. f. Biol.*, t. XXXI, tirage à part, p. 7. — 446. E. Fischer et Hirschberger, *D. ch. G.*, t. XXXII, p. 1155. — 447. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 384. — 448. Stahel, *Lieb. Ann.*, t. CCLVII, p. 246. — 449. Jacobi, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 695. — 450. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. LXXVII, p. 673. — 451. Id., *ibid.*, t. XXXIII, p. 370. — 452. E. Fischer et Smith, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 188. — 453. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 521. — 454. E. Fischer et Stahel, *ibid.*, p. 528. — 454 a. E. Fischer et Curtius, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1829. — 455. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3625, et t. XXVII, p. 1524.

Sorbose, rhamnose, fucose, quinovose, rhamnohexose

456. Freund, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 151; *Mon. f. Ch.*, t. XI, p. 560; *Wien. Akad. Ber.*, 1890, t. XCIX (2), tirage à part. — 457. Vincent et Delachanal, *C. R.*, t. CXI, p. 517. — 458. Kiliani et Scheibler, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 3276. — 459. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1844. — 460. Id., *ibid.*, t. XX, p. 827. — 461. Schunck, *Chem. soc.*, 1888, p. 207. — 462. Schwabe, *Ch. Z.*, t. XII, rép. 229. — 463. Schmidt, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 1734. — 464. Schunck et Marchlewski, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVII, p. 261. — 465. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1091, et t. XXI, p. 2173. — 466. Maquenne, *C. R.*, t. CIX, p. 603. — 467. Jacobi, Thèse, Würzburg; *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 170. — 468. Schnelle et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 12. — 469. Sule, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 594. — 470. E. Fischer et Tafel, *D. ch.*, t. XXI, p. 1657. — 471. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3102. — 472. Rayman, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2046. — 473. Will et Peters, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1697. — 474. Id., *ibid.*, t. XXI, p. 1815. — 475. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XXI, pp. 1637 et 2173; t. XXIII, pp. 936 et 3104. — 476. Id., *ibid.*, t. XX, p. 2574. — 477. Id., *ibid.*, p. 1091. — 478. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 96. — 479. Stahel, *Lieb. Ann.*, t. CCLVIII, p. 247. — 480. Rayman et Chodounsky,

D. ch. G., t. XXII, p. 304. — 481. Rayman et Pohl, *ibid.*, p. 3247. — 482. Jacobi, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 696. — 483. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2400. — 484. *Id.*, *ibid.*, t. XXVII, p. 673. — 485. Maquenne, *C. R.*, t. CIX, pp. 571 et 601. — 486. Günther et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, pp. 86 et 91; *D. ch. G.*, t. XXIII, pp. 1753 et 2585. — 487. Bieler et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLVIII, p. 110. — 488. E. Fischer et Liebermann, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2415. — 489. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3102.

Heptoses, octoses, nonoses

490. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 72. — 491. Voir 490, p. 106. — 492. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 673. — 493. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2226. — 494. Fischer et Smith, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 182. — 495. E. Fischer et Behringer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 936. — 495 a. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3206, note. — 496. Kiliani, *Arch. d. Pharm.*, t. CCXXX, p. 250. — 497. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3102. — 498. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, pp. 85 et 106. — 499. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2234. — 500. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 104. — 501. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2237.

Saccharose

502. E. von Lippmann, *die Geschichte des Zuckers, seine Darstellung und Verwendung*, Leipzig, 1890. — 503. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2405. — 504. Müller-Thürgau, *Landw. Jahresb.*, 1885, p. 909. — 505. Morawski et Stingl, *Mon. f. Ch.*, t. VIII, p. 82; *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 266. — 506. Burckhard, *N. Z. f. Rübz.-Ind.*, t. XVII, p. 206. — 507. Winter, *Ber. d. Vers.-Stat. f. Zuckerrohr in West-Java*, Dresde, 1890, p. 26. — 508. Von Asboth, *Ch. Z.*, t. XII, p. 53; *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 298. — 509. Ladd, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 264. — 510. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1894, b, p. 641. — 511. Berthelot, *Ann.*, 3^e s., t. LV, p. 286. — 512. Niederstadt, *Ch. Z.*, 1891, rép., p. 218. — 513. Parsons, *Chem. soc.*, t. LVI, p. 434. — 514. Behrend, voir 346, pp. 96 et 102. — 515. Kayser, *Landw. Vers. St.*, t. XXIX, p. 461. — 516. Brown et Morris, *Chem. soc.*, t. LXIII, p. 604. — 517. Kulisch, *Landw. Jahresb.*, 1890, p. 109. — 518. Stone, *Agricult. Sciences*, t. III, p. 257. — 519. E. Schulze, *Landw. Vers.-St.*, t. XXXIV, pp. 403, 408, 410. — 520. Kulisch, *Landw. Jahresb.*, 1892, p. 127. — 521. Von Planta, *Landw. Vers.-St.*, t. XXIII, p. 215. — 522. Kayser, *ibid.*, t. XXIX, p. 40. — 523. Washburn et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLVII, p. 156. — 524. Marcacci, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1890, p. 352. — 525. Stone, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 1405. — 526. Ewell et Wiley, voir Stone, *Ch. N.*, 1894, t. LXX, p. 117. — 527. Maxwell, *Landw. Vers.-St.*, t. XXXVI, p. 15.

- 528. Stone et Test, *Amer. ch. Journ.*, t. XI, p. 660. — 529. E. Schulze et Frankfurt, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 62; on y trouvera encore de nombreuses indications sur les provenances du saccharose. — 530. Richardson et Crampton, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 1180. — 531. Merck, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 647. — 532. Voir *Cesterr. Zuckerzeitschr.*, 1892, p. 1031. — 533. Winter, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 780. — 534. Wiley, *Bull. chem. soc. of Washington*, n° 34. — 535. Bersch, *Cesterr. Zuckerzeitschr.*, 1893, pp. 43 et 865. — 536. Par exemple, appareil de Yaryan, voir aussi C. Schulze et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 46. — 537. Von Lippmann, *Cesterr. Zuckerzeitschr.*, 1889, p. 760. — 538. Soxhlet, *Ch. Z.*, 1893, p. 1773; *Z. d. Ver.*, 1893, p. 969. — 539. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1892, p. 110. — 540. Aulard, *Jahresb. d. Zuckerfabr.*, 1892, p. 138. — 541. Nugues, *Z. d. Ver.*, 1892, p. 448. — 542. Wolff, *Z. d. Ver.*, 1888, pp. 226 et 1076. — 543. Bock, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 965. — 544. Karcz, *Cesterr. Zuckerzeitschr.*, 1894, p. 21. — 545. Pieper, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 249. — 546. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, t. LII, p. 147. — 547. Aulard, *ibid.*, 1891, p. 829. — 548. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1882, p. 181. — 549. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 486; *N. Z. f. Rübz.-Ind.*, t. XXV, p. 37. — 550. Scheibler, *loc. cit.*, p. 185. — 551. Dupont, Agenda des fabricants de sucre. — 552. Périer, *Chem. Centralbl.*, 1889, p. 123. — 553. Landolt, *Z. d. Ver.*, t. XXXVIII, p. 29. — 554. Nasini et Villavecchia, *Cesterr. Zuckerzeitschr.*, 1892, p. 58; *Gazz. chim. ital.*, t. XXII, p. 97; *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 442. — 555. Pribram, *D. ch. G.*, t. XX, p. 1849. — 556. Andrews, *Chem. Centralbl.*, 1850, t. I, p. 20. — 557. Farnsteiner, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3570. — 558. Herles, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 985. — 559. Sabaneieff et Antuschewitz, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 367. — 560. Cross, Bevan et Isaaks, voir Stone, *Ch. N.*, 1894, t. LXX, p. 417. — 561. Mylius, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 33. — 562. Stone et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIX, p. 233. — 563. Günther, Thèse, Göttingen, 1895, p. 20. — 564. De Chalmot, *Amer. chem. Journ.*, t. XV, p. 28. — 565. Cross, Bevan et Beadle, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2520. — 566. Beythien, Parcus et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXV, p. 224. — 567. E. Fischer et Laycock, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 101. — 568. Maumené, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 57. — 569. Eckleben, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 817. — 570. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1893, p. 745. — 571. Donath, *Z. d. Ver.*, 1894, b, p. 700. — 572. Bordt, *ibid.*, p. 703. — 572 a. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3408. — 572 b. Maumené, *C. R.*, t. CXX, p. 783. — 573. Kablukoff et Zacconi, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 499. — 574. Prinsen-Geerlichs, *Z. d. Ver.*, 1894, b, p. 297. — 575. Gubbe, *Z. d. Ver.*, 1887, p. 1345. — 576. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2087; Wohl et Kollrep, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 144. — 577. Ost, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1636. — 577 a. Trevor, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 847. — 577 b. Bräutigam et Hauer, *ibid.*, p. 863. — 578. Bishop, *Mon. scient.*, 4^e s., t. II, p. 641. — 579. Herzfeld et Paetow, *Z. d. Ver.*, 1891, p. 678. — 580. Schachtrupp et Spunt, *Pharm. Centralbl.*, t. XXXIV, p. 148. — 581. Wehmer, *Landw. Vers.*

St., t. XL, p. 470. — 582. Pecht, *Chem. Centralbl.*, 1889, p. 509. — 583. Stromeyer, *Arch. d. Pharm.*, 3^e s., t. XXV, p. 229. — 584. Zuntz, *Z. d. Ver.*, 1894 b, p. 64. — 585. Harley, *D. Zuckerind.*, 1894, pp. 274 et 833. — 586. Olliver, *ibid.*, p. 1394. — 586 a. Von Werther, Thèse, Halle, 1886. — 586 b. F. Lehmann, *Journ. f. Landw.*, 1887, p. 413. — 587. O'Sullivan, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. II, p. 222; O'Sullivan et Thompson, *Chem. soc.*, t. LVII, p. 834. — 587 a. E. Fischer et Linder, *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 984. — 588. Henninger et Sanson, *C. R.*, t. CVI, p. 208. — 589. Schardinger, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 450; *Mon. f. Ch.*, t. XI, p. 545. — 590. Marciano, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 401. — 591. Liesenberg et Zopf, *Chem. Centralbl.*, 1893, t. I, p. 104. — 592. Tammann, *Z. physiol. Ch.*, t. XVI, p. 271. — 593. Stromeyer, *Arch. d. Pharm.*, 3^e s., t. XXV, p. 229. — 594. Zscheye et Mann, *Z. d. Ver.*, 1893, p. 968. — 595. Petit, *Bull.*, 3^e s., t. IX, p. 558. — 596. Stone, *Amer. chem. Soc.*, n^o 11. — 597. Claassen, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 385. — 598. Athenstädt, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 517. — 599. Evers, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 474. — 600. Skraup, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 668; *Mon. f. Ch.*, t. X, p. 389. — 601. Panormow, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 971. — 602. Kueny, *ibid.*, p. 578; *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 346. — 603. Schiff, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIV, p. 49. — 604. Schwartzkopf, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 710. — 605. Müller et Ohlmer, *D. Zuckerind.*, 1892, p. 419. — 606. Linčo, *Mon. scient.*, 1887, p. 4087. — 607. Neitzel, *D. Zuckerind.*, t. XIX, p. 441; *Z. d. Ver.*, 1894, t. VI, p. 22. — 608. Monnet, *Bull.*, 3^e s., t. I, p. 83. — 609. Battet, Weisberg, etc., voir *Jahresb. f. Zuckerfabr.*, 1889, p. 415. — 610. Landolt, *ibid.*, 1891, p. 155. — 611. Annexe c, Berlin, 1892, p. 34. — 612. E. Bauer, *Z. d. Ver.*, t. XXXIX, p. 1066; *Z. anal. Ch.*, 1892, p. 711. — 613. Herzfeld, *Jahresb. f. Zuckerfabr.*, 1890, p. 417. — 614. Landolt et Rathgen, *Z. d. Ver.*, t. XXVIII, p. 51. — 615. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, t. XXXIX, p. 666. — 616. Wolf, *Österr. Zuckerzeitschr.*, 1886, p. 31. — 617. Herles, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 930. — 618. Gubbe, *Z. d. Ver.*, 1884, p. 1845. — 619. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 203. — 620. Herzfeld et Krone, *Z. d. Ver.*, 1854, p. 688. — 621. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 203. — 622. Creydt, *Z. d. Ver.*, 1887, p. 479. — 623. Gérard, *Z. d. Ver.*, 1891, p. 735. — 624. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1892, p. 450. — 625. Preuss et Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1887, p. 722. — 626. Rathgen, *Z. anal. Ch.*, t. XXVII, p. 433. — 627. Bishop, *Z. d. Ver.*, t. XXXIX, p. 4054. — 628. Wiley, dans *Foods and food adulterants*, 6^e partie, Sugar, etc., p. 741. — 629. Lindet, *C. R.*, t. CIX, p. 415. — 630. O'Sullivan et Thompson, *Chem. soc.*, t. LVIII, p. 814. — 630 a. Frühling et Schulze, *Anleitung*, 1^{re} édit., p. 80. — 630 b. Karcz, *Österr. Ung. Z. f. Zuckerind.*, 1894, pp. 21 et 557. — 630 c. Stromer et Stift, *ibid.*, 1895, tirage à part, p. 18. — 630 d. Wichelhaus, *N. Z. f. Rübz.-Ind.*, t. I, p. 177. — 631. Herzfeld, Preuss et Gerken, *Z. d. Ver.*, t. XXXIX, p. 714. — 632. Tollens et Stone, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1572. — 633. Jodlbauer, *Z. d. Ver.*, t. XXXVII, p. 308. — 634. Frolda, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 229.

— 635. Slassky, *D. Zuckerind.*, 1891, p. 1662. — 636. Hennies, *D. Zuckerind.*, 1894, p. 1010. — 637. Claassen, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 380; *D. Zuckerind.*, 1889, p. 1589. — 638. Kroeker, *Z. d. Ver.*, 1894, b, p. 322.

Lactose

639. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2631. — 640. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2405. — 641. Pappel et Richmond, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 662; *Chem. soc.*, t. LVII, p. 754. — 642. Denigès, *J. pharm.*, 5^e s., t. XXVII, p. 413. — 643. Müntz, *Ann.*, 6^e s., t. X, p. 566. — 644. C. Voit, *Z. f. Biol.*, t. XXVIII, p. 237. — 645. Cromer, *ibid.*, t. XXXI, tirage à part, p. 2. — 646. Lobry de Bruyn et Franchimont, *R. tr. P. B.*, t. XII, p. 286. — 647. Jones, *Chem. Centralbl.*, 1889, p. 30. — 648. Ost, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3006. — 649. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2985. — 650. Cross, Bevan et Beadle, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2520. — 651. E. Fischer et Meyer, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 361. — 652. E. Fischer et Reinbrecht, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 197. — 653. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 673. — 654. Schmöger, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1452. — 655. Skraup, *Mon. f. Ch.*, t. X, p. 389; *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 668; voir aussi Kueny, *Z. physiol. Ch.*, t. XIX, p. 346. — 656. Panormow, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 971. — 657. Bourquelot et Troisième, *C. R. soc. biol.*, t. XLI, p. 142; *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 163. — 658. Voit, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 914. — 659. Denigès et Bonnant, *J. pharm.*, 5^e s., t. XVII, pp. 363 et 411. — 660. Knowles et Wilson, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 535; *Ch. N.*, t. LXIII, p. 191. — 661. Vieth, *Chem. Centralbl.*, 1888, p. 690. — 662. Schmöger, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3610. — 663. Monnet, *Bull.*, 2^e s., t. I, p. 83.

Maltose, isomaltose, jusqu'à cellulose

664. Reinke, *Z. f. Spiritus-Ind.*, t. XVI, p. 18. — 665. Effront, *Mon. scient.*, 1890, tirage à part, p. 13; *Bull.*, 3^e s., t. IV, p. 337; voir aussi Märcker, *Das Flusssäureverfahren in der Spiritusfabrikation* Berlin, 1890; Soxhlet, *Z. d. Landwirthsch. Ver. in Bayern*, 1390, n^o 2, juillet. — 666. Lindet, *C. R.*, t. CVIII, p. 453. — 667. Bourquelot, *Journ. d'anat. et de physiol.* t. XXII, p. 161; *D. ch. G.*, t. XX, extr., p. 292. — 668. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2935. — 668 a. Lintner et Kröber, *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 1050. — 669. Grimaux et Lefèvre, *Bull.*, 2^e s., t. XLVI, p. 250. — 670. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3688. — 671. Lobry de Bruyn et van Leents, *R. tr. P. B.*, t. XIII, p. 218. — 671 a. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1895, t. II, p. 234. — 672. Linossier et Roux, *C. R.*, t. CX, p. 868. — 673. Amthor, *Z. physiol. Ch.*, t. XII, p. 358. — 674. E. Fischer et Meyer, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1944. — 675. E. Fischer et Reinbrecht, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 197. — 675 a. Ling et Baker, *Ch. Z.*, 1895, n^o 12; *D.*

ch. G., t. XXVIII, p. 1019. — 676. **Skraup**, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 669; *Mon. f. Ch.*, t. X, p. 389. — 677. **Kueny**, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 346. — 678. **Panormow**, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 974. — 679. **E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 673. — 680. **Evers**, *ibid.*, p. 474. — 681. **Scheibler** et **Mittelmeier**, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3060, et t. XXIV, p. 301. — 682. **Külz** et **Vogel**, *Z. f. Biol.*, t. XXIII, tirage à part, p. 108. — 683. **Lintner**, *Z. f. d. ges. Brauwesen.*, 1893, p. 6, cité dans 684. — 684. **Lintner** et **Düll**, *Z. angew. Ch.*, 1892, p. 264; *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2553. — 685. **Lintner**, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, t. XXIII, p. 213. — 686. **Bau**, *Chem. Z.*, 1843, n° 29, p. 499. — 686 a. **Lintner**, *Chem. Centralbl.*, 1893, t. I, p. 274; *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 1019. — 687. **Michaud** et **Tristan**, *Chem. Centralbl.*, 1893, t. I, p. 2; *Amer. ch. Journ.*, t. XIV, p. 448. — 687 a. **Stone** et **Lotz**, *Amer. ch. Journ.*, t. XVII, n° 3, tirage à part. — 688. **Böning**, Thèse de médecine, Dorpat, 1888. — 689. **Bourquelot**, *Bull.*, 3° s., t. X, p. 788; *C. R.*, t. CVIII, p. 568, et t. CXI, pp. 534 et 578. — 690. **Id.**, *C. R.*, t. CVIII, p. 568. — 691. **Maquenne**, *C. R.*, t. CXII, p. 947. — 692. **Bourquelot**, *Bull.*, 3° s., t. XI, p. 353. — 693. **Winterstein**, *Z. physiol. Ch.*, t. XIX, p. 70. — 694. **Scheibler** et **Mittelmeier**, *D. ch. G.*, t. XXII, pp. 1678 et 3118; t. XXIII, p. 1438. — 695. **Bau**, *Ch. Z.*, 1894, p. 1794. — 696. **Alekhin**, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 739. — 697. **Maquenne**, *Bull.*, 3° s., t. IX, p. 723. — 697 a. **E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2488. — 698. **Villiers**, *Bull.*, 3° s., t. V, p. 470.

Raffinose, mélézitose, stachyose

699. **De Vries**, *C. R.*, t. CVI, p. 751. — 700. **Tollens** et **F. Mayer**, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1366. — 701. **Brown** et **Morris**, *Chem. Centralbl.*, 1888, p. 891. — 702. **Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 3124. — 703. **Von Lippmann**, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 1232. — 704. **Deltour**, *ibid.*, 1893, p. 1054. — 705. **Beythien**, **Parcus** et **Tollens**, *Z. d. Ver.*, t. XXXIX, p. 917. — 706. **Herzfeld**, *D. Zuckerind.*, t. XIX, p. 202. — 707. **Cech**, *Česterr.-Zuckerzeitschr.*, 1889, p. 26. — 708. **Passmore**, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 401. — 709. **E. Schulze** et **Frankfurt**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 64. — 710. **Richardson** et **Crampton**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 1180. — 711. **Herzfeld**, *Z. d. Ver.*, 1892, p. 150. — 712. **Lindet**, *Bull.*, 3° s., t. III, pp. 413 et 682. — 713. **Weisberg**, *Z. d. Ver.*, 1891, p. 223. — 714. Voir 709. — 715. **Kanonnikoff**, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 974. — 716. **Berthelot** et **Matignon**, *Ann.*, 6° s., t. XXI, p. 409. — 717. **Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 2782. — 718. **Herzfeld**, *Jahresb. d. Zuckerfabr.*, 1890, p. 133. — 719. **Koydl**, *Z. angew. Ch.*, 1892, p. 309. — 720. **Gans** et **Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCXLIX, p. 223. — 721. **Hädicke** et **Tollens**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVIII, p. 308. — 722. **Scheibler** et **Mittelmeier**, *D. ch. G.*, t. XXII, pp. 1618 et 3118. — 723. **Lindet**, *C. R.*, t. CIX, p. 115. — 724. **Herzfeld**, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 39.

— 725. Berthelot, *C. R.*, t. CVIII, p. 548. — 726. Loiseau, *C. R.*, t. CIX, p. 614. — 727. Bau, *Ch. Z.*, 1894, p. 1794. — 728. Beythien et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLV, p. 195. — 729. Burckhardt, *Ch. Z.*, 1888, p. 39. — 730. Lindet, *Bull.*, 3^e s., t. III, p. 413. — 731. Tollens, *Z. d. Ver.*, t. XXIX, p. 748. — 732. Pfeiffer et Langen, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 158. — 733. Scheibler et Mittelmeier, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 1438. — 734. E. Schulze et Frankfurt, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 64. — 735. Gunning, *Z. anal. Ch.*, 1889, p. 45. — 736. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 2872. — 737. Wortmann, *Jahresb. d. Zuckerfabr.*, 1889, p. 178. — 738. Alekhin, *Bull.*, 2^e s., t. XLVI, p. 824; *Ann.*, 6^e s., t. XVII, p. 532. — 739. Maquenne, *Bull.*, 3^e s., t. IX, pp. 612, 723. — 740. Von Raumer, *Z. anal. Ch.*, t. XXIII, p. 397. — 741. E. Schulze et Von Planta, *Landw. Vers.-St.*, t. XXXV, p. 473; *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 1692, et t. XXIV, p. 2705.

Pentosanes

742. Steiger et F. Schulze, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3110. — 743. O'Sullivan, *Chem. soc.*, t. LVII, p. 39; *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 244. — 744. Wheeler et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLIV, p. 304; on y trouvera de nombreuses indications. — 745. Flint et Tollens, *Landw. Vers.-St.*, t. XLII, p. 405; voir aussi 198. — 746. Allen et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCIX, p. 289. — 746 a. Löw, Ishii, Tsuji, Okamura, *Landw. Vers.-St.*, t. XLV, p. 433. — 747. Link et Voswinkel, *Pharm. Centralh.*, 1893, p. 253; *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 2285, note. — 748. Günther et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3483. — 749. Councier, *Ch. Z.*, 1892, p. 1719. — 749 a. Bader, 1890, pp. 55 et 78. — 750. De Ghalmot, *Amer. chem. Journ.*, t. XV, pp. 21 et 276. — 750 a. Id., *ibid.*, t. XVI, pp. 218 et 229. — 750 b. Stift, *Österr. Ung., Z. f. Zuckerind.*, 1895, tir. à part, p. 13. — 751. E. Schulze, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 2277. — 752. Stone, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 563.

Amidon

753. Brown et Héron, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 723. — 754. Wiley, *Botanical gazette*, t. XIV, p. 71. — 755. Mach et Portele, *Landw. Vers.-St.*, t. XLI, p. 283. — 757. Saposchnikoff, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 371. — 758. Bokorny, *ibid.*, p. 292. — 759. Id., *ibid.*, 1891, t. II, p. 120. — 760. Böhm, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. I, p. 526. — 761. Brown et Morris, *Chem. soc.*, t. XLIII, p. 604. — 761 a. Hanemann, *Ch. Z.*, 1895, p. 219. — 762. Hanausek, *Ch. Z.*, 1894, p. 609. — 763. Mylius, *Z. physiol. Ch.*, t. XI, p. 332. — 763 a. Brössler, *Dingl. pol. Journ.*, t. CCXCV, p. 37. — 764. Rodewald, *Landw. Vers.-St.*, t. XLV, p. 201. — 765. Gastine, *Bull.*, 2^e s., t. I, p. 172. — 766. Lintner, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. I, pp. 625 et 1890, t. 1, p. 500. — 677. Wittmach,

Z. angew. Ch., 1894, p. 294. — 768. Meusel, Quellkraft der Rhodate, Gera, 1886, p. 10. — 769. Zulkowsky, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3295. — 770. Lintner, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 701; *Z. angew. Ch.*, 1890, p. 546. — 771. Von Asboth, *Ch. Z.*, t. XVI, pp. 1519 et 1560. — 772. Cross, Bevan et Beadle, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2520. — 773. Petit, *C. R.*, t. CXIV, p. 1375. — 774. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2101. — 775. Scheibler et Mittelmeier, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 301. — 776. Bergé, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 616. — 777. Kopp, *Chem. Centralbl.*, 1890, t. I, p. 422. — 778. Flourens, *C. R.*, t. CX, p. 1204. — 779. Lintner, communication épistolaire. — 779 a. Brown et Morris, *Chem. soc.*, 1895, t. I, p. 309. — 780. Baginsky, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 27. — 781. Villiers, *Bull.*, 3^e s., t. V, p. 470. — 782. Stutzer et Isbert, *Z. physiol. Ch.*, t. XII, p. 73. — 783. Kellner, Mori et Nagaska, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 297. — 784. *Chem. Centralbl.*, 1893, t. I, p. 43. — 785. Béchamp, *Bull.*, 3^e s., t. VII, p. 753. — 786. Ebstein et C. Schulze, *Arch. f. pathol. Anat.*, t. CXXXIV, p. 475. — 787. Reichler, *Bull.*, 3^e s., t. I, p. 286. — 788. Lintner et Eckhardt, *J. pr. Ch.*, t. XLI, p. 91. — 789. Lintner et Düll, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2533. — 790. Schiffer, Thèse, Bâle, pp. 33 et 37. — 791. Lintner, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. I, p. 740. — 792. Scheibler et Mittelmeier, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2530. — 793. Brown et Morris, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 740, et t. XXIV, extr., p. 723. — 794. Kueny, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 579. — 794 a. Mittelmeier, *Mittheil. d. Vers.-St. f. Brauerei in Wien*, 1895, n° 7, tir. à part. — 795. Huppert, *Z. physiol. Ch.*, t. XVIII, p. 137. — 796. Effront, *Bull.*, 3^e s., t. IV, p. 337; t. V, p. 149, etc.; *Mon. scient.*, 1890, tir. à part, p. 35. — 797. Märcker, Das Flusssäure-Verfahren in der Spiritusfabrikation, Berlin, 1891; par exemple, p. 97. — 798. Soxhlet, *Z. d. landwirth. Ver. in Bayern*. n° de juillet, 1890. — 799. Scheibler et Mittelmeier, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3060. — 800. Mörner et Sjöqvist, voir Huppert, *Z. physiol. Ch.*, t. XVIII, p. 147. — 800 a. Soskin, Kritische Geschichte von der Lehre von der Fettbildung, *Journ. f. Landwirthsch.*, 1894, p. 157. — 800 b. G. Kühn et Kellner, *Landw. Vers.-St.*, t. XLIV, pp. 257 et 559. — 801. Roberts, *Chem. soc.*, t. LXVI, p. 398. — 802. Stocks, *Ch. N.*, 1888, p. 183. — 803. Seyfert, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 298. — 804. Rouvier, *C. R.*, t. CXIV, pp. 128, 749, 1366; t. CXVII, p. 461. — 805. Lintner, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 454. — 806. Guignet, *C. R.*, t. CIX, p. 528. — 807. *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 240. — 808. Märcker, Spiritusfabrikation, 5^e éd., Berlin, 1890, p. 77. — 809. Stone, *Amer. chem. Soc.*, t. XVI, n° 11, tir. à part. — 810. Hönig, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 710; *Ch. Z.*, t. XIV, pp. 868, 902. — 811. Leclerc, *Ann. de la Science agronomique*, 1889, t. I, p. 455; *Chem. Centralbl.*, 1890, t. II, p. 124. — 812. Baudry, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. II, pp. 339, 509. — 813. Saare, *ibid.*, p. 639. — 814. Deltour, *ibid.*, 1893, t. I, p. 590. — 814 a. Küster, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXXIII, p. 360; *D. ch. G.*, t. XXVIII, extr., p. 784. — 814 b. Mylius, *D. ch. G.*,

t. XXVIII, p. 385. — 815. Guichard, *Bull.*, 3^e s., t. VII, p. 354. — 816. Schreib, *D. ch. G.*, t. XXII, extr., p. 33. — 817. Von Asboth, *Ch. Z.*, t. XII, p. 693, et t. XIII, p. 391. — 818. Lintner, *Chem. Centralbl.*, 1888, p. 779. — 819. Monheim, *ibid.*, p. 423. — 820. Von Milkowski, *Z. anal. Ch.*, 1890, p. 134. — 821. Spence, *Ch. Z.*, 1888, rép., p. 79.

Glycogène, gomme de levure, dextrane, paradextrane

822 et 823. Huppert, *Z. physiol. Ch.*, t. XVIII, pp. 137 et 144. — 824. Cramer, *Z. f. Biol.*, t. XXIV, p. 67. — 825. Kemmerich, *Centralbl. f. Agr.-Ch.*, t. XXIII, p. 176. — 826. Demant, *Z. physiol. Ch.*, t. XI, p. 142. — 827. Girard, *Arch. f. Physiol.*, t. XLI, p. 294. — 828. Saake, *Z. f. Biol.*, t. XXIX, p. 428. — 829. Boruttau, *Z. physiol. Ch.*, t. XVIII, p. 513. — 830. Külz, *Z. f. Biol.*, t. XXII, p. 191; Festschrift, Marbourg, où l'on trouvera beaucoup d'indications. — 830 a. Kaufmann, *C. R.*, t. CXX, p. 367. — 831. Laurent, *Centralbl. f. Agr.-Ch.*, 1891, p. 358. — 832. Cremer, *Münchener Mediz. Wochenschr.*, 1893, n^o 26, tir. à part. — 833. Külz, Festschrift (v. 830), p. 27. — 834. C. Voit, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 914; *Z. f. Biol.*, t. XXIX, p. 484, tir. à part, p. 19. — 835. Cremer, *Z. f. Biol.*, t. XXIX, p. 484; tir. à part, p. 19. — 836. Minkowski, *Arch. f. exper. Path. u. Anat.*, t. XXXI, p. 138. — 837. F. Voit, *Z. f. Biol.*, t. XXVIII, p. 333, et t. XXIX, p. 146. — 838. Cremer, Habilitationsschrift, Munich, 1893, p. 62; *Münchener Ges. f. Morphol. u. Physiol.*, 1893, n^o 1. — 839. Frenzel, *Ch. Z.*, 1894, rép., p. 103. — 840. Külz, Festschrift (v. 830), pp. 33 et 35. — 841. Nebelthau, *Z. f. Biol.*, t. XXVIII, p. 138. — 842. Sabanejeff, *Z. physiol. Ch.*, t. X, p. 192. — 843. Fränkel, *Arch. f. Physiol.*, t. XXIV, p. 88. — 844. Panormow, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 971. — 845. Külz et Vogel, *Z. f. Biol.*, t. XXIII, pp. 100 et 108. — 846. Cremer, *ibid.*, t. XXXI, p. 181. — 847. Ebstein et C. Schulze, *Arch. f. pathol. Anat.*, t. CXXXIV, p. 475; Schierbeck, *Skandin. Arch. f. Physiol.*, cité par Ebstein et Schulze. — 848. Koch et Hosäus, *Centralbl. f. Bacteriol.*, t. XVI, p. 143. — 849. Kramer, *Mon. f. Ch.*, t. X, p. 467. — 850. Wegner, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 789. — 851. Hessenland, *Z. d. Ver.*, 1892, p. 671. — 852. Salkowski, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 497; *Z. physiol. Ch.*, t. XIII, p. 306. — 853. Däumichen, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 701. — 854. Winterstein, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 3098. — 854 a. Id., *ibid.*, t. XXVIII, p. 774. — 854 b. Champion, *C. R.*, t. LXXV, p. 1526; Husemann, *Pflanzenstoffe*, 2^e éd., p. 213. — 854 c. Pellet, voir 854 b. — 854 d. Husemann, voir 854 b.

Lévilane, inuline, lévosine, jusqu'à sinistrine

855. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2094. — 856. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 3216. — 857. Brown et Morris, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 723. — 857 a. Düll et Lintner, *Ch. Z.*, 1895, p. 166. — 858. Tanret, *Bull.*, 3^e s., t. IX, pp. 200 et 227. — 859. C. Voit, *Z. f. Biol.* t. XXVIII, p. 257, note. — 860. Béchamp, *Bull.*, 3^e s., t. IX, p. 213. — 861. Green, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1890, p. 716. — 862. Tanret, *C. R.*, t. CXVII, p. 50. — 863. Id., *ibid.*, t. CXII, p. 293. — 864. E. Schulze et Frankfurt, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 65. — 864 a. Id., *ibid.*, p. 3525. — 865. Ekstrand et Johanson, *D. ch. G.*, t. XX, p. 3310, et t. XXI, p. 594. — 866. Ekstrand et Mauzelius, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 65. — 867. Keller, Thèse, Münster, 1894.

Galactane, mannane, mucilages végétaux,
substances pectiques, gommés

868. E. Schulze, *Landw. Vers.-St.*, t. XLI, p. 207; *D. ch. G.*, t. XXV, p. 2263. — 869. E. Schulze, Steiger et Maxwell, *Landw. Vers.-St.*, t. XXXIX, p. 269. — 870. Maxwell, *ibid.*, t. XXXVI, p. 15. — 871. Maxwell, *Amer. chem. Journ.*, t. XII, n^o 1, tir. à part. — 872. Winterstein, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1237. — 873. Reiss, *Landw. Jahresb.*, 1889, p. 711; *D. ch. G.*, t. XXII, p. 609. — 874. Gans et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2150; *Lieb. Ann.*, t. CCXLIX, p. 256. — 875. Fischer et Hirschberger, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 365. — 876. E. Schulze, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2579. — 877. E. Schulze, *Z. physiol. Ch.*, t. XVI, p. 422. — 878. Voswinkel, *Ch. Centralbl.*, 1891, t. II, p. 766. — 879. Von Raumer, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 21. — 880. Pohl, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 150. — 881. Heinricher, *Ch. Z.*, 1889, rép., p. 61. — 882. Mangin, *C. R.*, t. CVII, p. 144, et t. CIX, p. 579. — 883. Tromp de Haas, thèse, Göttingen, 1894. — 884. Regnault, *J. pharm.*, t. XXIV, p. 401. — 885. Reichardt, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 807. — 886. R. W. Bauer, *J. pr. Chem.*, 2^e s., t. XXX, p. 361. — 887. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 681. — 888. Id., *ibid.*, 1891, p. 671. — 889. Winter, *Z. d. Ver.*, 1888, p. 785. — 890. Wohl et Nissen, *Z. d. Ver.*, 1889, p. 924. — 891. Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1892, pp. 295 et 667. — 892. Weisberg, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 25. — 892 a. Andrlík, *Chem. Centralbl.*, 1895, t. I, p. 833. — 893. Bauer, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 498. — 894. Id., *ibid.*, p. 1015; *Landw. Vers.-Stat.*, t. XLI, p. 477. — 895. Hellriegel et Herzfeld, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 771. — 895 a. G. Bertrand et Mallèvre, *Bull.*, 3^e s., t. XIII, pp. 77 et 252. — 895 b. Mangin, *C. R.*, t. CXV, p. 260. — 896. O'Sullivan, *Chem. soc.*, t. LIX, p. 1029.

Cellulose, oxycellulose, lignine, substances humiques

896 a. Cross et Bevan, Cellulose, an outline of the chemistry of the structural elements of plants, Londres, 1895. — 896 b. Gibson, *la Cellule*, t. IX, n° 2. — 896 c. E. Schulze, *Z. physiol. Ch.*, t. XIX, p. 64. — 896 d. Id., voir par exemple, *ibid.*, t. XVI, pp. 423 et 428; E. Schulze et Winterstein, *ibid.*, t. XVI, p. 434. — 897. Voir sur la cellulose à la soude et au sulfite: Hofmann, *Handbuch der Papierfabrikation*; Hoyes, *die Fabrikation des Papiers*; Schubert, *die Cellulose-Fabrikation*, Berlin, 1892. — 898. Benedict et Bamberger, *Wien. Akad. Ber.*, t. XCIX (2 b.), p. 295. — 899. Günther, de Chalmot et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3583. — 900. Flint et Tollens, *Landw. Vers.-St.*, t. XLII, p. 402. — 901. Winterstein, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 362; *Z. physiol. Ch.*, t. XVIII., p. 43. — 902. Schulze, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 588. — 902 a. Hoppe-Seyler, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3329. — 903. Ambronn, *Fortschritte der Thierchemie*, cité dans 901. — 904. Dreyfuss, *Z. physiol. Ch.*, t. XVIII, p. 358. — 905. Winterstein, *Ber. d. deuts. bot. Ges.*, 1893, p. 441. — 906. Tschirch, cité dans 905. — 907. Gilson, *la Cellule*, 1894, t. XI, n° 1, tir. à part. — 908. Id., *ibid.*, 3° s., t. XI, p. 1109. — 909. Winterstein, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3413. — 910. Gilson, voir 896 b. — 911. Winterstein, *Z. physiol. Ch.*, t. XVII, p. 391. — 912. Guichard, *Bull.*, 3° s., t. VII, p. 554. — 913. Tauss, *Dingl. pol. Journ.*, t. CCLXXIII, p. 276. — 914. Hoppe-Seyler, *Z. physiol. Ch.*, t. XIII, p. 66. — 915. Id., *ibid.*, p. 77. — 916. Hoffmeister, *Landw. Jahresb.*, t. XXII, d. 248; *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 497. — 917. Voir, par exemple, Hoffmeister, *Ch. Z.*, 1888, p. 1263; Cross et Bevan, *ibid.*, 1890, rép., p. 58. — 918. Tauss, *Chem. Centralbl.*, 1890, t. II, p. 187. — 919. Cross et Bevan, *Ch. N.*, t. LXIII, p. 66; *Chem. Centralbl.*, 1891, t. I, p. 534. — 920. Cross, Bevan et Beadle, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 2520. — 921. Hoffmeister, *Landw. Jahresb.*, 1889, p. 774. — 922. Brown et Morris, *Chem. soc.*, t. LVII, p. 503. — 923. Brown, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 688; *Bull.*, 3° s., t. X, p. 335. — 924. Kallivoda, von Falkenstein et Böhm, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 938. — 925. Hönig et Schubert, *D. ch. G.*, t. XVIII, p. 814, et t. XIX, p. 748. — 926. Stern, *Ch. Z.*, 1894, p. 1853. — 927. Will, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 400. — 928. Hadow, *Chem. soc.*, t. VII, p. 210. — 929. Nastvogel, *Lieb. Ann.*, t. CCXLVIII, p. 85. — 930. E. Fischer, *Handbuch der chemischen Technologie*, Leipzig, 1893, p. 554. — 931. Voir 930 et aussi Sanford, *Mon. scient.*, 1894, p. 217. — 932. Voswinkel, *Ch. Z.*, 1894, p. 112. — 933. Vincent, dans Wurtz-Friedel, *Dictionnaire de Chimie*, 2° suppl., p. 1028; voir aussi Böckmann, *das Celluloid*, Vienne, 1894; *Ch. Z.*, 1894, p. 1112. — 934. Stockler, *Ch. Z.*, 1888, p. 1730. — 935. Cross et Bevan, *Chem. soc.*, t. LXVII, p. 1; *Ch. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 790; 1890, t. I, p. 21, et 1892, t. I, p. 433; *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 432. — 936. Franchimont, *D. ch.*

G., t. XII, p. 1944, et t. XIV, p. 1290. — 937. Cross et Bevan, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 432, et t. XXVI, extr., p. 1090. — 938. *Id.*, *ibid.*, t. XXVI, extr., p. 378. — 939. Pears, *Ch. Centralbl.*, 1892, t. II, p. 401. — 940. Cross, Bevan et Beadle, *Chem. soc.*, t. LXIII, p. 837; *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 1090. — 941. Cross et Bevan, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 988. — 942. *Id.*, *Ch. Z.*, 1893, p. 673. — 943. *Id.*, *Chem. soc.*, t. LV, p. 199; *Ch. N.*, t. LVIII, p. 215. — 944. Lifschütz, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1186, et t. XXV, extr., p. 921. — 945. Hoffmeister, *Landw. Jahresb.*, t. XVI, p. 239. — 946. Pfeiffer, *Centralbl. f. Agric.-Ch.*, 1889, p. 328. — 946 a. Cross et Bevan, voir 943. — 947. Lange, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, pp. 283 et 328. — 948. Hoppe-Seyler, *ibid.*, t. XIII, p. 70. — 949. Schröder, *Z. angew. Ch.*, 1892, p. 172; *Chem. Centralbl.*, 1892, t. I, p. 682. — 949 a. Bader, *Ch. Z.*, 1895, p. 856. — 950. P. Wattenberg, *Journ. f. Landwirtsch.*, 1880, p. 273. — 951. Holdefleiss, voir aussi Bieler, et Schneidewind (Märcker), *Die Vers.-St. Halle*, 1892, p. 18. — 951 a. Stift, *Österr.-Ung. Z. f. Zuckerind.*, 1896, tir. à part, p. 11. — 952. Withers, *Ch. Z.*, 1890, rép., p. 133. — 953. Hönig, *Ch. Z.*, 1890, pp. 868 et 902. — 954. Huston et Mac Bride, *American experiment station record*, 1894, p. 560. — 955. Gabriel, *Z. physiol. Ch.*, t. XVI, p. 370; *Ch. Z.*, 1892, rép., p. 132. — 955 a. Voir 954. — 956. Witz, *Bull. de la Soc. industrielle de Rouen*, 1882, p. 416 et 1883, p. 169. — 957. Nastjukoff, *Bull. de la Soc. industrielle de Mulhouse*, 1892, p. 493. — 958. Cross et Bevan, *Ch. N.*, t. XLVI, p. 240, et t. LXIII, p. 210. — 958 a. Sacc, *Ann.*, 2^e s., t. XXV, p. 218. — 958 b. Porter, *Lieb. Ann.*, t. LXXI, p. 115. — 959. Lindsey et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXVII, p. 366. — 960. Flint et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 288. — 961. Fessenden, *Ch. Z.*, 1892, rép., p. 118. — 962. Cross, Bevan et Beadle, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2520. — 963. *Id.*, *ibid.*, t. XXVII, p. 1061. — 964. Tromp de Haas, Thèse, Göttingen. — 965. Cross et Bevan, *Chem. soc.*, t. LV, p. 213; *Ch. N.*, t. LXIV, p. 63. — 965 a. Cross, Bevan et Beadle, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 2520. — 966. Pears, *Chem. soc.*, t. LXIII, p. 964. — 967. Cross et Bevan, *ibid.*, t. LVI, p. 199. — 968. *Id.*, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. II, p. 401. — 969. Niggl, *Flora*, t. LXIV, p. 545. — 970. Streeb, Thèse, Göttingen, 1892, p. 6. — 971. Ihl, *Ch. Z.*, 1893, pp. 34 et 304. — 972. Nickel, *ibid.*, 1893, p. 1413; *Z. anal. Ch.*, t. XXXIII, p. 468. — 972 a. *Id.*, *D. ch. G.*, t. XXVI, extr., p. 831. — 973. Hanausek, *Ch. Z.*, 1892, p. 889. — 974. Ihl, *ibid.*, p. 890, pp. 1571 et 1707. — 975. Von Höhnel, *Ch. Z.*, 1891, rép., p. 238. — 976. Lange, *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, pp. 15 et 217. — 977. Benedict et Bamberger, *Mon. f. Ch.*, t. XI, p. 260; *Ch. Z.*, 1891, p. 224. — 978. Lindsey et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXVII, p. 341. — 979. Harpf, par exemple, thèse, Berne, 1892. — 980. Godefroy et Coulon, *Ch. Z.*, 1888, rép., p. 279 et 1889, rép., p. 135. — 981. Finkener, *Ch. Z.*, 1892, rép., p. 126. — 982. Berthelot et André, *Ann.*, 6^e s., t. XXV, p. 364.

Pentites, rhamnite, mannite

983. E. Fischer et Stahel, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 538. — 984. G. Bertrand, *Bull.*, 3^e s., t. V, pp. 536 et 741. — 985. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 1535. — 986. Id., *ibid.*, t. XXVI, p. 633. — 987. Id., *ibid.*, t. XXVII, p. 2491. — 988. M. Schulz et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 1892; M. Schulz, thèse, Göttingen. — 989. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1658. — 990. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3402. — 991. Bourquelot, *C. R.*, t. CVII, p. 568. — 992. Ferry, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. I, p. 541, et 1891, t. I, p. 220. — 993. Meunier, *Ann.*, 6^e s., t. XXII, p. 412; *Ch. Centralbl.*, 1889, t. I, p. 42; *C. R.*, t. CVII, p. 910, et t. CVIII, p. 208. — 994. Vincent et Delachanal, *C. R.*, t. CXIV, p. 486. — 995. Roos, *Chem. Centralbl.*, 1893, t. I, p. 1098. — 996. *Centralbl. f. Agric. Ch.*, 1894, p. 716. — 997. Kwasnik, *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 111. — 998. Kachler, *Mon. f. Ch.*, t. VII, p. 410. — 999 Flückiger, *Ch. Z.*, t. XVIII, rép., p. 185. — 999 a. Grütznér et Pecholdt, *Arch. d. Pharm.*, t. CCXXXIII, p. 1. — 999 b. Monteverde, *Centralbl. f. Agric. Ch.*, 1894, p. 777. — 1000. E. Fischer et Hirschberger, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1805. — 1001. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3684. — 1002. Von Wachtel, *Org. d. Centralver.*, 1877, p. 340. — 1003. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 930. — 1004. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2714. — 1005. Von Zepharovich, *Bull.*, 2^e s., t. XLIX, p. 263. — 1006. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 384. — 1007. Müller, *Bull.*, 3^e s., t. XI, p. 329. — 1008. Dafert, *D. ch. G.*, t. XVII, p. 227. — 1008 a. Cazeneuve, *C. R.*, t. CIX, p. 185. — 1009. Iwig et Hecht, *D. ch. G.*, t. XIV, extr., p. 468. — 1010. Brown, *D. ch. G.*, t. XIX, extr., pp. 258 et 263. — 1011. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XX, p. 831, t. XXI, p. 1803, et t. XXII, p. 365. — 1012. Gläser et Morawski, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 787. — 1013. Easterfield, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 763; *Chem. soc.*, t. LIX, p. 306. — 1014. Frankland et Frew, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. I, p. 243. — 1015. Guignet, *C. R.*, t. CIX, p. 528. — 1016. De Forcrand, *Bull.*, 3^e s., t. VII, p. 236. — 1017. Mourgues, *C. R.*, t. CIX, p. 111. — 1018. Magnanini, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 542. — 1019. Gernez, *C. R.*, t. CXII, p. 1360. — 1020. *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 6. — 1021. Meunier, *C. R.*, t. CVI, p. 1425, t. CXII, p. 910, etc. — 1022. Skraup, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. I, p. 443. — 1023. Panormow, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 971. — 1024. Negri, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. I, p. 376; *Z. f. Krystall.*, t. XXIII, p. 203. — 1025. Meunier, *C. R.*, t. CVII, p. 346. — 1026. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 370. — 1027. Id., *ibid.*, p. 383. — 1028. Id., *ibid.*, t. XXVII, p. 1524.

Dulcite, sorbite, talite, rhamnohexite, heptite jusqu'à nonite

1029. E. Fischer et Hertz, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1247. — 1030. Crossley, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 2564. — 1031. E. Fischer et Hertz, v. 1029, p. 1261. — 1032. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 3216. — 1033. Frankland et Frew, *Chem. Centralbl.*, 1892, t. I, p. 443. — 1034. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 1524. — 1035. Hitzemann et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1048. — 1036. Vincent et Delachanal, *C. R.*, t. CVIII, pp. 147 et 354. — 1037. Freund, *Chem. Centralbl.*, 1891, t. I, p. 445. — 1038. Von Lippmann, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 3219. — 1039. Meunier, *C. R.*, t. CXI, p. 49. — 1040. Vincent et Delachanal, *ibid.*, p. 51. — 1041. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3624. — 1042. E. Fischer et Stahel, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 2144. — 1043. Vincent et Delachanal, *C. R.*, t. CIX, p. 615. — 1044. Guignet, *C. R.*, t. CIX, p. 645. — 1045. Gernez, *C. R.*, t. CXIII, p. 1031. — 1046. Vincent et Delachanal, *C. R.*, t. CIX, p. 676 ; Hitzemann et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1048. — 1047. Vincent et Delachanal, voir 1040. — 1048. M. Schulz et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 1892 ; M. Schulz, thèse, Göttingen. — 1049. Meunier, *Ann.*, 6^e s., t. XXII, p. 452 : voir aussi, 993. — 1050. Vincent et Delachanal, *C. R.*, t. CIX, p. 676. — 1051. E. Fischer et Stahel, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 535. — 1052. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIII, pp. 3102, 3827. — 1053. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 82. — 1054. Maquenne, *Bull.*, 2^e s., t. XLIX, p. 349, et t. L, pp. 132 et 548. — 1055. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXIII, pp. 936 et 2231. — 1056. Gernez, *C. R.*, t. CXIV, p. 84 ; *Bull.*, 3^e s., t. VII, p. 346. — 1057. Maquenne, *C. R.*, t. CVI, p. 1235 ; *Ann.*, 6^e s., t. XIX, p. 5. — 1058. *Id.*, *C. R.*, t. CVII, p. 583. — 1059. E. Fischer et Smith, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 182. — 1060. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 99. — 1061. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 107.

Inosite, quercite, quinite, etc.

1062. Maquenne, *Bull.*, 2^e s., t. XLVIII, p. 162. — 1063. Lambert, *Chem. Centralbl.*, 1889, t. II, p. 25. — 1064. Girard, *C. R.*, t. LXXIII, p. 426, et t. LXXVII, p. 995. — 1065. Flint, Thèse, Göttingen, 1892, p. 55. — 1066. Flint et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 289. — 1067. Maquenne, *Ann.*, 6^e s., t. XXII, p. 264 ; *C. R.*, t. CIX, p. 812 et 968. — 1068. Combes, *C. R.*, t. CX, p. 26. — 1069. Girard, *ibid.*, p. 84. — 1070. Maquenne, *Bull.*, 3^e s., t. III, p. 50. — 1071. Tanret, *C. R.*, t. CIX, p. 908. — 1072. Maquenne et Tanret, *C. R.*, t. CX, p. 86. — 1073. Berthelot, *Ann.*, 6^e s., t. XXI, p. 416. — 1074. Kanonnikoff, *J. pr. Ch.*, t. XXXII, p. 503. — 1075. Kiliani et Scheibler, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 517. — 1076. Dessaignes, *Lieb. Ann.*, t. LXXXI, p. 103. —

1077. Wislicenus, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 357. — 1078. Baeyer, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1037. — 1079. Bamberger et Lodter, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1887, et t. XXVI, p. 1835.

Saccharines et acides sacchariniques

1081. M. Schulz et Tollens, communication personnelle. — 1082. Pélignot, *Ann.*, 3^e s., t. XXI, p. 429. — 1083. Schnelle et Tollens, *Ann.*, t. CCLXXI, p. 66. — 1084. Walden, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 2028. — 1085. Scheibler, *D. ch. G.*, t. XVI, p. 3044. — 1086. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2204, et t. XXIII, p. 937. — 1087. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2732. — 1088. Sorokin, *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 399. — 1089. Kiliani et Sanda, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 1629.

Acides pentoniques, acide rhamnionique, jusqu'à acide isoarabique

1090. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 3006. — 1091. Schnelle, thèse, Göttingen, 1891, p. 46. — 1092. Allen et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLX, p. 212. — 1093. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2627. — 1094. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 4219. — 1095. Wohl, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 744. — 1096. Allen et Tollens, *Lieb. Ann.*, CCLX, p. 306. — 1097. G. Bertrand, *Bull.*, 3^e s., t. V, p. 556. — 1098. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 4214. — 1099. Rayman, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2047. — 1100. Will et Peters, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1813. — 1101. Schnelle et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 68. — 1102. E. Fischer et Morell, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 390. — 1103. E. Fischer et Stewart, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 2555. — 1104. Ballo, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 750. — 1105. Scheibler et Mittelmeier, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1964. — 1106. Conrad, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 2446.

Acides hexoniques : acides gluconique, mannonique, galactonique, gulonique, chitonique. Acide glucuronique. Maltol.

1107. Schnelle et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 74. — 1108. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2625. — 1109. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, pp. 799 et 804. — 1110. Berg, *Bull.*, 3^e s., t. XI, p. 882. — 1111. Tiemann, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 787. — 1112. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2730. — 1113. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2617. — 1114. Id., *ibid.*, p. 370; E. Fischer et Hirschberger, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 3218. — 1115. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 376. — 1116. E. Fischer et Hertz, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1237. — 1117. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 935. — 1118. Id., *ibid.*, t. XXIV, p. 3622. — 1119. Id., *ibid.*, t. XXVII, p. 1526. — 1120. E. Fi-

scher et Hertz, voir 1116, p. 1247. — 1121. Thierfelder, *Z. physiol. Ch.*, t. XV, p. 71; *D. ch. G.*, t. XXV, extr., p. 83. — 1122. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 521. — 1123. E. Fischer et Stahel, *ibid.*, pp. 528 et 534. — 1124. Van't Hoff, *Die Lagerung der Atome im Raum*, 2^e éd. Brunswick, 1894, p. 28. — 1125. E. Fischer et Tiemann, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 138. — 1126. E. Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 1657. — 1127. Will et Peters, *ibid.*, p. 1815. — 1128. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3104. — 1129. E. Fischer et Morell, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 382. — 1130. Mann, Thèse, Göttingen, 1884. — 1131. Thierfelder, *Z. physiol. Ch.*, t. XIII, p. 275. — 1132. Von Udranski, *ibid.*, t. XII, p. 389. — 1133. Günther et Tollens, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 1751; *Landw. Vers.-St.*, t. XXXIX, p. 450; de Chalmot, thèse, Göttingen, 1891. — 1134. Hirschl, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 579; *Z. physiol. Ch.*, t. XIV, p. 377. — 1135. Külz, *Z. f. Biol.*, t. XXVII, p. 247. — 1136. Lehmann, *Z. physiol. Ch.*, t. XIII, p. 181. — 1137. Blum, *ibid.*, t. XVI, p. 514. — 1138. Nencki, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2732. — 1139. Boutroux, *Ann.*, 6^e s, t. XXI, p. 565. — 1140. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 528. — 1141. Brand, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 80^e. — 1142. Kiliani et Bazlen, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3115. — 1142 a. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 34.

Acides heptoniques (acides gluco-, manno-, gala-, et fructo-heptoniques), acide rhamnoheptonique, acides octoniques et nononiques, acides bioniques.

1143. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, pp. 70 et 87. — 1144. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 767. — 1145. Kiliani et Düll, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 449. — 1146. E. Fischer, *ibid.*, p. 937. — 1147. Düll, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 348. — 1148. Maquenne, *C. R.*, t. CVI, p. 289. — 1149. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 915. — 1150. E. Fischer et Behringer, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 936. — 1151. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXII, pp. 521 et 1385. — 1152. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 3189. — 1153. E. Fischer et Hirschberger, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 370. — 1154. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2226. — 1155. E. Fischer et Hartmann, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 190. — 1156. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 2732. — 1157. E. Fischer et Smith, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 182. — 1158. E. Fischer et Piloty, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3102. — 1159. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 92. — 1160. E. Fischer et Passmore, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 2233. — 1161. E. Fischer et Piloty, *ibid.*, p. 3827. — 1162. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 102. — 1163. E. Fischer et J. Meyer, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 361. — 1164. Id., *ibid.*, p. 1941. — 1165. Reinbrecht et E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 197. — 1166. E. Fischer et Beensch, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 2478.

Acides trioxyglutariques

1167. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 3006. — **1168. Kiliani et Scheibler**, *D. ch. G.*, t. XXI, p. 3276. — **1169. Will et Peters**, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 1697. — **1170. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1844. — **1171. E. Fischer et Piloty**, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 4224. — **1172. Id., *ibid.*, p. 4222.**

Acides sacchariques (gluco-, mannosacchariques)

1173. Sohst et Tollens, *Lieb. Ann.*, t. CCXLV, p. 4. — **1174. Gans et Tollens**, *ibid.*, t. CCXLIX, p. 245; *D. ch. G.*, t. XXI, p. 2148. — **1175. E. Fischer et Piloty**, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 527. — **1176. Schrötter**, *Mon. f. Ch.*, t. IX, p. 442; *D. ch. G.*, t. XXI, extr., p. 638. — **1177. E. Fischer et Piloty**, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 937, et t. XXIV, p. 521. — **1178. E. Fischer et Crossley**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 394. — **1179. Maquenne**, *Bull.*, 2^e s., t. XXVIII, p. 721. — **1180. Kiliani**, t. XXII, p. 524. — **1181. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 539. — **1182. Easterfield**, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 763. — **1183. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 1845.

Acides muciques

1184. E. Fischer et Hertz, *D. ch. G.*, t. XXV, p. 1247. — **1185. Ruhemann et Dufton**, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 953. — **1186. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 937. — **1187. Maumené**, *Bull.*, 3^e s., t. IX, p. 138. — **1188. Oliveri et Peratoner**, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 153. — **1189. Zenoni**, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 766; *Chem. Centralbl.*, 1890, t. II, p. 743. — **1190. Schrötter**, *Mon. f. Ch.*, t. IX, p. 442. — **1191. E. Fischer**, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 2141. — **1192. Id., *ibid.*, p. 2136. — **1193. E. Fischer et Crossley**, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 394. — **1194. Berg**, *Bull.*, 3^e s., t. XI, p. 882. — **1195. Ruhemann et Dufton**, *Chem. soc.*, t. LIX, p. 26. — **1196. Baeyer et Rupe**, *Lieb. Ann.*, t. CCLVI, pp. 1 et 22. — **1197. Ruhemann et Dufton**, voir **1195**, p. 730; *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 951. — **1198. Ruhemann et Blackman**, *D. ch. G.*, t. XXIII, extr., p. 501. — **1199. Ruhemann et Elliot**, *ibid.*, p. 742. — **1200. Maquenne**, *Bull.*, 2^e s., t. XLVIII, p. 721. — **1201. Limpricht et Marquard**, *Lieb. Ann.*, t. CLXV, p. 470. — **1202. Skraup**, *D. ch. G.*, t. XXIV, extr., p. 705; *Mon. f. Ch.*, t. XIV, p. 470. — **1203. Fortner et Skraup**, *Mon. f. Ch.*, t. XV, p. 200. — **1204. Bülow**, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXVI, p. 196.**

Acide isosaccharique jusqu'à la fin

1205. Tiemann, *D. ch. G.*, t. XXVII, p. 118. — 1206. Wegscheider, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 1260. — 1207. E. Fischer, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 3622. — 1208. Düll, *ibid.*, p. 348. — 1209. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XIX, p. 1916. — 1210. E. Fischer, *Lieb. Ann.*, t. CCLXX, p. 91. — 1211. Kiliani, *D. ch. G.*, t. XXII, p. 521. — 1212. E. Fischer et Hartmann, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXII, p. 190. — 1213. Winter, cité dans 1214. — 1214. Prinsen-Geerligs, *Ch. Z.*, 1892, rép., p. 280. — 1215. Kronberg, *Z. d. Ver.*, 1890, p. 31. — 1216. *Ch. Z.*, 1893, pp. 1487 et 1793; *Z. d. Ver.*, 1893, p. 65; *Chem. Centralbl.*, 1893, t. I, p. 1074.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

A

- [α]_n, 23.
 [α]_j, 24.
Abies pectinata, 275.
 Abiétite, 275.
 Abricots, 34, 103, 473.
 Acétals des mannites. = Voir aux mannites, p. 591 et suiv.
 Acétate. = — de cuivre, 64, 151. = Sous- — de plomb, 124.
 Acétique. = Acide — tiré de l'isodulcité, 260. = Acide — tiré de la saccharine, 286. = Anhydride —, 22.
 Acétochlorhydrate ou acétochlorodextrose, 22, 56, 86, 102.
 Acétol, 47.
 Acétone, 47, 263, 317, 318, 329, 481. = — -mannite, 597.
 Acétonique. = Constitution, — 11, 86 = Groupes — s. 333, 567.
 Acétophénone, 323.
 Acétylacétone, 323.
 Acétylcarbinol, 381.
Achras sapota, 142.
 Achroodextrine, 173, 526, 530.
 Achrooglycogène, 195.
 Acide. = V. au nom de chaque acide. = — C⁵H⁶O³, 318. = — C⁵H⁸O³, 310. = — C⁶H¹⁰O³, 432. = — C⁶H¹⁰O⁸, 316. = Transformation des — s par la quinoléine ou la pyridine, 359; voir aussi la monographie de certains acides, par exemple, 618, 623, 626
 Acidum. = — galactosaccharinum, mucicum, 306. = — saccharinum, 300.
 Acore (racine d'), 400.
 Acroléine (dibromure d'), 20, 101, 360.
 Acrosamine, 20, 101.
 Acrosazone. = α —, 101, 360, 433. = β —, 101, 360, 439, 436.
 Acrose, 20, 101. = α —, 360, 362, 381, 455. = β —, 360.
 Adénylique (acide), 374, 399.
 Adipique (acide), et dérivés, 303, 308, 309, 314, 315, 667.
 Adonidodulcité, 591.
 Adonite, 591.
 Adragante (gomme), 211, 216. = Mucilage de —, 556.
Aethalium septicum, 190.
 Agar-agar, 94, 209.
Agaricus. = — *campestris*, 568. = — *integer*, 266. = — *muscarius*, 152, 266.
 Agavose, 503.
Agrostis, 554.
 Alantine, 198.
 Albumine. = Transformation en graisse de l' —, 178.
 Albuminoïdes (matières), 374.
 Alcool, 19, 78. = — tiré du dextrose, 50, 52 = Méthode des pulpes traitées par l' —, 140.
 Aldéhydique. = Formules — s, 10, 41. = Structure —, 333, 339.
 Aldoses, 333.
 Algine, 246.
Alhagi Maurorum, 153.
 ALLIUM (méthode d'), 75.
Allium. = — *cepa*, 554. = — *porrum*, 366.
 Allomucique (acide), 357.
 Allylique (alcool), 328.
 Amalgame de sodium, 354, 355.
 Amandes, 103.
 Amandiers (gomme d'), 215.
 Amiante (filtration sur l'), 75, 76.
 Amidam, 164.
 Amidon, 164 et suiv., 210, 222, 350, 365, 369, 498, 506, 521. = — acétique, 179, = — de blé, 168. = — de la chloro-

- phylle, 7. = Dédoublément, 171. = Empois d'—, 524. = Formation dans la nature, 7, 166, 368, 522. = Formule, 164. = Gomme d'—, 186. = Grains d'—, 166. = — de lichen ou lichénine, 196, 197. = — de mousse, 196. = Préparation, 168, 523. = Propriétés, 169, 523, 534. = Réactions et dosage, 180, 181, 534. = Saccharification, 525. = — soluble, 170, 185, 522, 529, 532, 536. = Sucre d'—, 32. = Acide — -sulfurique, 176. = — — torréfié, 170. = Transformation de l'— en graisse dans l'organisme, 178, 532. = Transformation par les acides, 525, par les ferments, 526, par le malt, 527.
- Amiduline**, 173.
- Ammoniaque (gomme)**, 210.
- Ampelopsis** (feuilles d'), 33, 89.
- Amygdaline**, 36.
- Amylane**, 197.
- Amyle (azotite d')**, 79.
- Amylène (hydrate d')**, 321.
- Amylodextrine**, 170, 173, 176, 185, 198, 350, 529.
- Amyloïde**, 194, 222, 229, 230, 547.
- Amylum**, 164.
- Ananas**, 103, 473.
- Anhydroglucose**, 429.
- Anhydro-ortho-sulfamine-benzoïque (acide)**, 283, 284.
- Aniline**, 57, 323.
- Anisol**, 323.
- Apoglucique (acide)**, 48.
- Aposorbique (acide)**, 97.
- Arabane**, 383, 516, 547.
- Arabine**, 212. = Sucre d'—, 247.
- Arabinochloral**, 389.
- Arabionone**, 384, 506, 517, 562.
- Arabinose**. = — ou l- —, 94, 98, 162, 163, 210, 211, 214, 215, 242, 247, 280, 330, 331, 350, 358, 367, 369, 371, 372, 384, 517, 563, 616. = — -acétone, 388. = — -amidoguanidine, 387. = — -mercaptals, 386. = — -nitrobenzoïl-hydraside, 387. = — -phloroglucide, 389. = *d*- — 372, 390. = *l*- —, 390.
- Arabinose-carbonique** = Acide —, 248, 297, 315, 367, 386, 627. Voir *l*-mannonique (acide). = Amide —, 298. = Lactone, — 298.
- Arabinosides**, 388.
- Arabinosiques (acides)**, 214.
- Arabinosone**, 384.
- Arabinosoxime**, 387.
- Arabino-trioxyglutarique (acide)**, 654.
- Arabique (acide)**, 162, 212, 213, 217, 240, 244.
- Arabite**, 249, 280, 369, 385, 590.
- Arabonique (acide)**, 218, 299, 345, 616, 617, 618.
- Arachides**, 473.
- Arbouses**, 34.
- Arbutine**, 37, 399.
- Argent (méthodes de dosage des glucoses par l')**, 78.
- Arrow-root**, 168.
- Asa foetida**, 210.
- Asbeste**. = *V. amiante*.
- Ascidies**, 237.
- Ascite (liquide de l')**, 402.
- Asparagus officinalis**, 544.
- Asperges**, 253.
- Aspergillus niger**, 446.
- Assamar**, 126.
- Assimilation**, 7, 165, 364.
- Asymétrique (carbone)**, 13 336.
- Aunée (racine d')**, 199.
- Autoclave**, 182, 183.
- Azobenzène**, 323.

B

- Bacillus**, 526, 541. = — *æthaceticus*, 385. = — *æthacetosuccinicus*, 598. = — *amylobacter*, 506, 526.
- Bacterium**. = — *acti et xylinum*, 81. = — *lactis*, 526.
- Baldinghera arundinacea**, 554.
- BALLING** (saccharimètre de), 121, 174.
- Bananes**, 35, 103, 473.
- BARFED** (réactif de), 64, 151, 173.
- BARRESWILL** (liqueur de), 70.
- Basanacantha spinosa**, 593.
- Bassorine**, 162, 211, 215, 246.
- Batata edulis**, 474.
- Benzène**, 21, 323. = Hexachlorure de —, 21.
- Benzoïque**. = Amide (ou imide) — -sulfonique ou sulfinate —, 283, 284.
- Benzoyle** (essai par le chlorure de), 422.
- Benzylglycosides**, 408.
- Bergéine ou bergénite**, 258.
- Betteraves**, 33, 103, 206, 208. = - à sucre, 103, 493. = Cossettes de —, 108, 109, 476. = Dosage du sucre dans les —, 493. = Exsudats de —, 440. = Feuilles de —, 103, 473, 474. = Germes de —, 400. = Gomme de —, 190, 217. = Jus de —, 33, 103, 206, 208. = Mélasses de —, 507. = Pulpe de —, 560. = Sucre de —, sa fabrication, 106.
- Bibliographie**, 679.

- Bioses**, 17, 373.
Biphénylène (oxyde de), 303, 308.
Birotation, 26, 45, 95, 143, 330.
Blé, 157. = Amidon de —, 168. =
 Germes de, 475, 507.
Bletissement des fruits, 34.
Bois, 224, 238, 382. = Fibres du —,
 224, 225, 520. = Gomme de —, 209,
 223, 240, 392, 517; voir *xylane*. =
 Goudron de —, 288. = Réactions du
 —, 240. = Sciure de —, 232, 240, en
 poudre fine ou farine de —, 477. =
 Sucre de —, 100, 224, 391; voir *xy-*
lose. = Vinaigre de —, 288.
Boletus edulis, 504, 541.
Bombe calorimétrique, 28.
Bonbons, 125.
Borax, 329.
Borique = Influence de l'acide —, sur
 la rotation, 266.
Bornéol, 325.
Bornésite, 257, 607.
BÖTTGER (réactif de), 65.
Boues. = — de carbonatation, 110, 208.
 = Presse à —, 107, 111.
Bouleau (sève de), 33, 103.
Brasserie, 174.
BRIX (saccharimètre de), 122.
Bromadipiques (acides), 309, 310.
Bromhydromuconique (acide), 309.
Bromobenzène, 323.
Brucine, 359.
BRÜCKE (réactif de), 65.
Butylique. = Alcool — tertiaire, 321,
 323. = Chloral —, 321, 323.
Butyrique (acide), 52.
- C**
- Cactus** (feuilles de), 103.
Café, 475, 544.
Caféine. = Dérivés de la — et acide —
 -sulfonique, 401.
Caisse de cristallisation de la cuite, 115.
Callose, 562.
Calories, 28.
Calorimètre, 28.
Calorisateurs, 110.
Camphérol, 317, 321.
Camphoglucuronique, 317, 321.
Camphorique (acide), 321.
Camphre, 317, 321, 323, 486.
Canne à sucre, 35, 104. = Feuilles de
 —, 400, 473.
Cannique (acide), 676.
Caoutchouc, 256.
Capres, 246.
Caproïque. = Acide —, 248, 294. =
 Lactone —, 294.
Caprolactone, 294.
Capucines, 246, 364, 547.
Caramel, 46, 125, 126, 480.
Caramélane, caramélène, caraméline, 126.
Carbonatation, 120. = Boues de —,
 110, 208.
Carbone. = Assimilation du —, 7. =
 Hydrates de —, v. *hydrates*.
Carbonique (anhydride ou acide). =
 Action de l'— sur le glycogène, 193.
 = — dans la fabrication du sucre,
 111. = de fermentation, 78. = —
 et les ferments, 527, 541.
Carbopyrrolamide, 311.
Carboxygalactonique (acide), 362.
Cardium edule, 190.
Carmin (sucre de), 111.
Carottes, 104, 217, 474.
Caroubes, 103, 474.
Carrageen = Mousse de, — 94, 210. =
 Mucilage de —, 556.
Cartilages, 35, 374.
Caryophyllées, 159.
Cassave. = Tubercules de —, 474. =
 Racine de —, 522.
Cassonique (acide), 128, 294, 301, 303.
Cathartique (acide), 263.
Cathartomannite, 263.
Cellulaire (substance), 224.
Cellules pierreuses, 224, 225.
Celluloïde, 237, 574.
Cellulose, 167, 209, 220, 222, 224, 369,
 520, 563, 582. = — acétique, 574. =
 — animale, 237, 568. = Combinaisons,
 572. = Constitution, 566. = Dissol-
 vants, 570. = Dosage, 226, 232, 577.
 = — s nitriques, 233-237. = Poids
 moléculaire, 226. = Préparation, 567.
 = Propriétés, 569. = Réactions, 230,
 231. = — desapin, 371. = — à la soude,
 567. = — au sulfite, 226, 232, 242, 567.
 = Acide — - sulfurique, 229. = —
 thiocarbonique, 571.
Cellulosine, 506, 526.
Cellulosique. = Acide —, 213. = Sub-
 stance — du bois, 239.
Cèpes, 504, 541.
Cérasine, 213, 215.
Cérasinose, 215, 249.
Cérébrose, 100, 121, 441.
Cérébrosique (acide), 100.
Cérine, 241.
Cerises, 35, 103.
Cerisiers. = Bois de —, 518. = Gomme
 de — 211, 215, 216.

- Céto - R - hexénique (groupe), 584.
 Cétones, 333, 416.
 Cétonique. = V. *acétonique*.
 Ceylan (mousse de), 209.
 Chaleur. = — de combustion, 28, 368.
 = — de dissolution, 30. = — de formation, 30.
Chamaerops humilis, 544.
 Champignons, 539, 542.
 Chanvre (fibres du), 227.
 Charbon. = — d'os, 107, 111. = — de sang, 403.
 Châtaignes, 103.
 Chaudières à jus, 107, 112-116.
 Chaux (fours à), 111.
 Chêne (écorce de), 203.
 Chicorée (racine de), 199.
 Chitamique (acide), 634.
 Chitarique (acide), 634.
 Chitine, 430, 568, 672.
 Chitonique (acide), 633.
 Chitosane, 430.
 Chitose, 633.
 Chloracétique (acide), 483.
 Chloral, 319, 323.
 Chloraloses, 412.
 Chlorobenzène, 323.
 Chloroforme, 323.
 Chloromuconique. = Acide —, 303, 308.
 = Chlorure —, 303, 308.
 Chlorophénol, 323.
 Chlorophylle, 7, 165.
 Chlorure de zinc iodé (solution de), 230.
 Chondrine, 35.
 Choux. = — fleurs, 474. = — navets, 561.
 Chylarrose, 80.
 Cidre, 266.
 Cire, 179.
 Citrique (acide) tiré du glucose, 405.
Citromyces pfefferianus et *glaber*, 405.
 Clairçage, 118.
 Clairce, 118.
 Classification des hydrates de carbone complexes, 161.
Claviceps purpurea, 568.
 CLERGÉT (méthode de), 92, 140.
 Coco. = Coques de —, 392. = Noix de —, 473. = Tourteaux de —, 544, 564.
 Coings. = Mucilage de —, 221, 557. = Pépins de —, 392.
 Collodion, 236. = Coton-poudre pour —, 236. = — élastique, 236. = — photographique, 236.
 Colloïdales (substances), 16, 160.
 Colloxyline, 236.
 Colorations = Polarimètres et compensateurs à —, 138.
 Combustion (chaleur de), 28, 368.
 Compensateurs à coloration, 138.
 Compensation, 23.
 Composées, 198.
 Concentration. = Influence de la — sur la rotation, 25.
 Condenseur, 113.
 Configuration des glycoses, 336 et suiv.; voir aussi *isoméries*.
 Coniférine, 37, 263, 430.
Conophallus konnjaku, 544.
 Consoude (racine de), 221.
 Constitution. = — des hydrates de carbone, 9. = — des glycoses, 333.
 Contraction des solutions sucrées, 130, 142.
 Corozzo (noix de), 224, 433, 543.
 Corpora amylacea, 195.
 Corticique (acide), 241.
 Cossettes de betteraves, 108, 109, 476. = Machine à les découper, 108.
 Coton, 392, 518. = Fibres de —, 227. = Graines de —, 155. = — -poudre, 233, 235, pour collodion, 236. = Sucre de —, 155.
 Courge-éponge, 392, 518.
 Crassulacées, 8.
 Crétyldextrosazones, 59.
 Crétylpyrrol, 312.
 Crocine, 37, 99, 399. = Sucre de —, 99.
 Crocose, 99, 399.
 Cryoscopique (méthode), 349.
 Cryptophanique (acide), 196.
 Crystallose, 677.
 Cuite en grains ou sucre cristallisé, 115.
 Cuivre. = Méthode de dosage des glycoses par le —, 69 et suiv. = Sulfate de — ammoniacal, 420.
 Cumène, 323.
 Cuticulaire (substance), 239.
 Cutine, 238.
 Cutose, 238.
 Cyanacétates des glycoses, 372.
 Cyanhydrique (acide). = Addition d' —, 366, 441. = Empoisonnement par l' —, 401.
Cyclamen europæum, 153.
 Cyclamose, 153.
 Cyclohexane-triol, 611.

D

- d* (signification de la lettre), 329.
Dahlia. = — *pinnata*, 198, 202. = Tubercules de —, 548.
 Dahline, 198.
 Dambonite, 256, 607.

- Dambose, 256 ; voir aussi *inosite*. = — diméthylrique, 256.
 Datisçine, 37.
 Dattes, 544. = Noyaux de —, 224, 544.
 Décacrylique (acide), 241.
 Dédoublément des saccharides, 18.
 Défécation et carbonatation du jus de betteraves, 107, 110, 120. = Boues de —, 110, 208.
 Déhydromucique (acide), 303, 308, 311, 314, 658, 662, 663.
 Démolition des glycoses, 371.
 Deuxième jet, 117.
 Dextrane, 187, 369, 541.
 Dextrine, 22, 171, 173, 175, 185, 193, 350, 522, 526-532. = — finale, 187. = — du glycogène, 192.
 Dextronique (acide), 177, 292.
 Dextrosates, 53.
 Dextrosazone, 57.
 Dextrose, 32, 129, 144, 157, 171, 237, 259 ; voir aussi *glucose* ou *d-glucose*, ces termes sont équivalents et s'emploient indifféremment l'un pour l'autre. = — s acétiques, 55. = — anilide, 49. = — azotique, 55. = — bisulfite de sodium, 60. = — du bois, 229. = — bromure de sodium, 60. = — Acide — — carbonique, 61. = — s chloracétiques, 56. = — chlorure de sodium, 60. = Constitution, 10. = Cyanhydrine du —, 61. = Densité des solutions de —, 43. = — — diamidobenzène, 59. = — — diamidotoluène, 60. = Acide — — diamidobenzotique, 60. = Dosage, 67 et suiv. = — hydraté, 42. = Acide — — phosphorique, 55. = Polarisation, 68. = Préparation, 38. = Réactions, 61, 163. = Rotation spécifique, 44. = Acide — — sulfurique, 46, 54.
 Diabète, 421, 422. = — insipide, 253, sucré, 35, 190, 193, 253.
 Diamidobenzène, 59.
 Diamidotoluène, 60.
 Diastase, 171, 183, 205, 211, 498, 522, 527, 540.
 Diastatiques (ferments), 171.
 Diazobenzène-sulfonique (acide), 66.
 Dicétohexaméthylène, 612.
 Dichloracétone, 323.
 Dichlorobenzène, 323.
 Diéthylcarbopyrrolamide, 312.
 Diéthylglucosane, 132.
 Diffuseur, 110.
 Diffusion. = — des cossettes de betteraves, 108, 110. = Jus de —, 110, sa purification, 475. = Méthode de —, 352. = Vitesse de — des hydrates de carbone, 16, 160.
 Digestion, 493.
 Digitaligénine, 469.
 Digitaline, 440, 469.
 Digitalonique (acide), 469.
 Digitalose, 469.
 Digitonine, 440, 469.
 Diglucose, 22, 47, 102, 187.
 Dilactone métrasaccharique, 248, 315.
 Diméthyléthylcarbinol, 321, 323. = Acide — — glucuronique, 321.
 Diméthylfurfurane, 481.
 Dioses, 383.
Diospyros kaki, 544.
 Dioxyacétone, 360, 380.
 Dioxyhexaméthylène, 612.
 Dioxyisocitrique (acide), 267.
 Dioxypropénylcarbonique(acide), 289.
 Diphenylamine, 137.
 Dirésorcine, 396.
 Disaccharides, 17, 102, 373.
 Dispersion des couleurs, 124, 332.
 Diurétine, 401.
Dracæna rubra, 554.
 Drèche, 384, 392.
 Drupose, 239.
 Dulcine, 275, 677.
 Dulcitamine, 279.
 Dulcitane, 276. = Ethers neutres ou acides de la —, 278.
 Dulcite, 95, 157, 275, 342, 354, 369, 445, 598. = — acétique, 278. = — azotique, 277, 278. = — s chlorhydriques, etc., 277. = Manne à —, 276. = — Oxydation de la —, 20.
 Dulcose, 275.

E

- Ebullition (méthode des points d'), 351.
 Eclairage des échelles divisées, 333.
 Electricité, 102, 133, 142.
 Elution, 107, 119.
 Emétique, 312.
 Emodine, 461.
 Emousseurs, 113, 115.
 Empois, 170, 178, 524.
 Emulsine, 409.
 Epaissement (couches d'), 224.
Ephedra distachya, 593.
 Epuisement, 493.
 Erable (sève et sucre d'), 103, 105.
 Erythrite, 369, 381. = Oxydation de l' —, 20.
 Erythro-dextrine, 173, 526, 529.
 Erythroglucique (acide), 84, 380.

Erythrose, 251, 380.
 Esculine, 37, 399.
 Ethyldextrose, 56, 57.
 Ethylène (oxyde d') = Constitution et formules analogues à celle de l'—, 11, 61, 333, 336, 495.
 Ethylglucose, 56, 57, 132.
 Ethylglucosine, 408.
 Ethylmucique (acide), 312.
 Ethyloxybutyrique (acide), 615, 616.
 Ethylpyrrol, 312.
 Eucalyne, 100, 156, 158, 507.
Eucalyptus. = — *Gunnii*, 507. = Manne d'—, 156, 158, 507.
Juglens viridis, 237.
 Eulysine, 241.
 Euxanthique (acide), 318, 322, 638.
 Euxanthone, 318, 322.
 Evaporation (appareils à), 112-113.
Evernia prunastri, 190, 223.
 Everniine, 213, 223.
 Evonymite, 275.
Evonymus europæus, 276.
 Expression de la pulpe de la betterave, 106, 109.
 Extraction du sucre des fruits, 33, 89.
 Extrait de viande, 538.

F

Facteur pour réduire en degrés les divisions du compensateur à coin de quartz, 332.
Fagus Sieboldi, 518.
 Farinose, 167.
 Fécule, 164. = de pommes de terre, 166.
 FÄHLING (liqueur de), 63, 69-76, 425, 492. = Réduction de la —, 51, 63, 280.
 Fermentation, 52, 62, 78, 132, 145, 329, 370, 403, 441, 483. = — élective, 85. = — forménique, 231. = Gomme de —, 188. = Méthodes de — 78, pour le dosage du sucre, 428. = — oxydante, 293.
 Ferments, 130, 164, 171, 193, 202, 215, 368. = — composants ou synthétiques, 164, 368. = Ferment gummique, 211.
 Ferricyanure de potassium (méthode au), 78.
Festuca, 554.
 Feuilles. = Activité des, — 363. = — coupées, formation d'amidon, 165. = Sucre des —, 33, 103.
 Fèves, 253, 475.
 Fibres. = — brutes (*Rohfaser*), 225, 238, 265. = — ligneuses, 224, 225, 520.
 Fibrine, 374.
 Fibrose, 239.

Figues, 103.
 Filtre. = Papier à —, 225. = — -presse, 111. = — à rayons, 332.
 Fiole à pression, 184.
 Fleurs (sucre dans les), 33, 103.
 Flottage des betteraves, 108.
 Fluorhydrique (acide), 482, 499, 531.
Faniculum officinale, 544.
 Foie, 36, 190, 538 = Cirrhose du —, 402. = Sucre du — 401.
 Formique (aldéhyde), voir méthylque (aldéhyde).
 Forménique (fermentation), 231.
 Formose, 20, 250, 362, 454.
 Fough-ling, 542.
 Fours à chaud, 111.
 Frai. = — de carpe, 399. = « — de grenouille », 188; champignon générateur de celui-ci, 541.
 Fraises, 33, 103, 373.
 Framboises, 33.
 Franguline, 461.
 Frangulique (acide), 461.
 Fraxine, 37.
 Fructoheptonique (acide), 86, 646, 675.
 Fructoheptose, 647.
 Fructosates, 449; v. aussi *lévulosates*.
 Fructose = — ou *d*- —, 333, 334, 335, 353, 357, 358, 361, 362, 363, 364, 365, 370, 377, 446, 472, 505, 508, 513, 546, 600; v. aussi *lévulose*. = — acétique, 450. = — -acétone, 451. = — benzoïque, 450. = Densité des solutions de —, 449. = Dosage, 451. = Fermentation, 449. = Préparation, 447. = Recherche du —, 375. = Rotation, 448. = — dans le vin et le miel, 453. = *i*- —, 361, 453. = *l*- —, 453.
 Fruits. = Sucre de —, v. *sucre, fructose, lévulose*, etc. = Sucre des — doux, 447, 473.
 Fuchsia (fleurs de), 103.
 Fuchsine-sulfureux (acide), 334.
 Fucose, 331, 369, 463.
Fucus, 463. = — *amylaceus*, 209. = — *crispus*, 210.
 Fulminose, 229.
 Furfurane, 308. = Acides — mono-et -dicarboniques, 303, 308, 314, 658, 662, 663.
 Furfurol, 46, 125, 214, 221, 222, 228, 251, 481, 520, 525, 568, 581, 638. = — de l'arabinose, 163, 214, 249. = Essais du — dans les sucres, 423, 481. = — des pentoses, 374, 391, 395, 519, 545, 560. = Réaction du —, 395, d'après SCHIFF, 424.

Furfurosane, 521.
 Furfurose, 521.
 Fusion (points de), des phénylglycosazones. 281, 359.

G

Galactane, 94, 207, 440, 515, 546, 552.
 Galactine, 94.
 Galacto-arabane, 547.
 Galactonique (acide), 95, 145, 290, 296, 306, 340, 440, 445, 630.
 Galactosacchariques (acides), 661.
 Galactose. = — ou *d*-galactose, 94, 144, 157, 160, 207, 210, 214, 218, 276, 288, 326, 331, 336, 340, 350, 354, 358, 367, 369, 370, 440, 495, 508, 513, 546, 561, 598. = — acétique, 96 = — anilide, 96. = Acide — carbonique, 441 ; v. *galaheptonique (acide)*. = Dosage, 96, 444 = Groupes de —, 163, 206, 216, 218, 306. = Recherche du —, 375. = *i* —, 445. = *l* —, 445.
 Galactosides, 443.
 Galactosidogluconique (acide), 652.
 Galactosoxime, 96, 442.
 Galaheptonique. = Acide —, 441, 468, 645. = Aldéhyde, — 648.
 Galaheptose, 468, 471, 646.
 Galaoctose, 471.
 Galapentoxypimélique = Acide —, 675. = Aldéhyde —, 648.
 Galbanum, 210.
 Gallactique (acide), 145.
 Gallisine, 188, 501.
 Gallotannique (acide), 37.
 Gamoose, 495, 498.
Gardenia grandiflora, 37, 99, 246.
 Geddiq (acide), 517, 562.
 Gélatine explosive, 573.
 Gelée (Hydrates de carbone faisant), 161.
 Géluse, 209.
 Gentiane (racine de), 104, 246.
 Gentianose, 189.
 Georgines, v. *dahlia*.
 GLAN (prisme de), 139.
 Glands (sucre de), 260.
 Glu, 440.
 Glucane, 515, 521.
 Glucique (acide), 48, 253.
 Gluco-, = v. par *glyco*-.
 Glucoheptite, 603.
 Glucoheptonique (acide), 466.
 Glucoheptose, 371, 466, 603.
 Gluconique = Acide — proprement dit

ou acide *d*-gluconique, 50, 128, 150, 177, 248, 266, 267, 290, 292, 340, 354, 359, 362, 372, 405, 623. = Lactone —, 293. = Acétate d'éther —, 295. = Acide *i* — 367, 386, 625. = Acide *l* —, 387, 431, 624.
 Glucononite, 471, 605.
 Gluconononique (acide), 471, 630.
 Glucononose, 371, 471.
 Gluco-octonique (acide), 470, 648.
 Gluco-octite, 470, 605.
 Gluco-octose, 371, 470, 649.
 Glucopentoxypimélique (acide), 673.
 Glucosacchariques (acides), 656.
 Glucosane, 46, 187, 515, 521.
 Glucose. = Pour ce mot, employé au cours de la première partie dans un sens général, v. *glycosé* = — ou *d*-glucose, v. *dextrose* et aussi 328, 329, 334, 336, 340, 350, 352, 354, 355, 358, 362, 363, 365, 369, 370, 372, 399, 472, 495, 504, 508, 513. = — acétique, 414. = — acétone, 410. = — aldéhyde benzylique, 411. = — amidoguanidine, 418. = — ammoniacque, 420. = — anilide, 411. = — benzène-sulfonhydrazone, 418. = — benzoïque, 415. = — benzoylhydrazide, 418. = — camphre, 411. = Acide — carbonique, v. *glucoheptonique (acide)*. = — chlorure de sodium, 406. = Constitution, 334. = Décompositions, 404. = Dosage, 425. = Fermentation, 405. = — furfurole, etc., 411. = — hydraté, 403. = — hydrazone, 416. = — mercaptals, 410. = Multirotation, 331, 403. = Oxydation, 405. = — phénylhydrazone, v. *glycosazone*. = — phloroglucine, 411. = Préparation, 402. = Recherche, 374. = Réduction, 405. = — résorcine, 411. = Rotation spécifique, 403. = — dans le sang, 429. = Sels métalliques du —, 406. = — dans l'urine normale, 421, 428. = *i* — ou — inactif, 432 ; v. aussi *acrose* = *l* —, 431.
 Glucosides, 335, 370, 407 = — artificiels des alcools, 406. — Dédoublément des — par les ferments ou enzymes, 409. = Glucoside de rubiadine, 335, 399.
 Glucosidogluconique (acide), 409, 652.
 Glucosidoglycérique (acide), 409.
 Glucosidoglycolique (acide), 409.
 Glucosidolactique (acide), 408.
 Glucosoxime, 372, 420.
 Glucuronique (acide) ou acide glycu-

nique, 291, 317, 345, 355, 375, 422, 423, 481, 572, 637. = Lactone, 318. = Combinaison avec la phénylhydrazine, 319.

Glutarique (acide), 289.

Gluten, 168.

Glycérate de plomb, 360, 380.

Glycérine, 360, 362, 366, 379. = -glycoside, 408. = Oxydation, 19, 316.

Glycérique = Acide —, 97. = Aldéhyde —, 19, 20, 251, 360, 362, 380.

Glycérolés, 170.

Glycérosazone, 379, 380.

Glycérose, 20, 101, 251, 329, 360, 362, 370, 373, 379.

Glyco- = v. par *gluco-*.

Glycodrupose, 239.

Glycogène, 190, 317, 369, 435, 538, 545, = — acétique, 194. = — dextrine, 192.

Glycogénique (acide), 193, 292.

Glycolglucoside, 408.

Glycoligose, 239.

Glycolique. = Acide —, 51, 84, 95, 97, 201. = Aldéhyde —, 19, 379, 381.

Glycolyse, 402.

Glyconiques (acides), en général, 340, 616.

Glycosamine, 38, 313, 430, 569.

Glycosazone ou glycosé-phénylhydrazone, 38, 356-358, 416.

Glycoses, en général, 5, 6, 9, 32, 105; v. aussi *glucose* et *dextrose*. = Coloration jaune par les alcalis, 62. = Définition, distinction des termes *glycose* et *glucose*, 328, 398. = — des feuilles, 364. = Formation des — dans la nature, 364. = Propriétés, 6. = Réactions, 62.

Glycosides, 36, 57, 370.

Glycosine, 49.

Glycosone, 356, 417. = *i* —, 361, 363.

Glycosuccinique (acide), 35.

Glycosurie, v. *diabète*. = — alimentaire, 401.

Glycuronique (acide), voir *glucuronique (acide)*.

Glycyrrhizine, 316.

Glyoxylique (acide), 201.

Comme, 210. = — adragante, 210, 216, 356. = — d'amanier, 215. = — d'amidon, 186. = — ammoniacale, 210. = — animale, 143, 195. = — arabe, 94, 210, 212-215, 557, 562, 662. = — de Bassora, 216. = — de betteraves à sucre, 188, 216, 384. = — de bois, 100, 209, 223, 240, 392, 517;

v. aussi *xylane*. = — de cerisier, 210, 215, 216. = — de Djedda, 562. = — de fermentation, 188. = — de levure, 210, 224. = — du miel, 543. = — de myrrhe, 376, 440. = — de pêcher, 384, 440. = — de prunier, 210, 215, 440. = — s-résines, 210. = — de Sénégal, 212. = — de torréfaction, 169. = — de vin, 189.

Gommeline, 169, 186.

Gossypose, 155.

Gousses jaunes, 99, 216.

Graisse provenant des hydrates de carbone dans l'organisme, 178.

Graminine, 351, 554.

Granulose, 167.

Groseilles à maquereau, 34.

Guimauve (mucilage de), 221.

Gulonique (acide), 340, 355, 391, 393, 628, 657. = Acide *d*-gulonique, 438, 628. = Acide *i*-gulonique, 630. = Acide *l*-gulonique, 438, 629.

Gulose. = — ou *d*- — 340, 355, 375, 438, 656. = *i*- —, 439. = *l*- — 348.

Gummique. = Acide, 52, 213. = Ferment —, 211.

Gymnocladus canadensis, 475.

H

HANSTEIN (réactif de), 218.

Haricots, 253.

Hedera-glycoside ou glycoside du lierre, 97.

Hélinine ou hellénine, 198.

Hélianthéine, 551, 552.

Helianthus. = — *annuus*, 523. = — *tuberosus*, 198.

Hélicine, 57.

Hémicelluloses, 515, 520, 565.

Heptane-hexolals, 333.

Heptolactone, 86.

Heptonique (acide), 367.

Heptoses, 328, 371, 373, 466.

Heptylique (acide), 61, 86.

Hespéridine (sucre d'), 258.

Hêtre (bois de), 391, 518, 568.

Hexaglycoses, 328.

Hexahydrates de carbone, 374.

Hexahydrobenzène, 255, 260.

Hexaméthylbenzène, 158.

Hexane, 515, = — pentolal, 333.

Hexaoxyheptylique (acide), 61.

Hexaoxyméthylène, 293.

Hexépique (acide), 128.

Hexosanes, 515, 521.

Hexoses, 328, 373, 398.

- Hexyle (iodure d'), 252, 261, 268, 276, 600.
 Hexylène, 252, 261.
 HOFFMEISTER (réactif de), 320.
 Houblonnée (bière), 512.
 Hultres, 190.
 Humeur. = — aqueuse, 402. = — vitrée, 402.
 Humiques (substances), 47, 84, 127, 129, 130, 144, 377, 482, 519, 588.
 Hyalines (substances), 400.
 Hydrates de carbone. = — faisant gelée, 161. = Formation de — dans la nature, 7, 363. = Nom d' —, 3, 327. = Tableau synoptique des —, 30.
 Hydrazobenzène, 323.
 Hydrazones, 356.
 Hydrocellulose, 229, 230, 240, 543, 570.
 Hydrochlorofurfurane-dicarbonique (acide), 314.
 Hydrolyse, 102, 376.
 Hydromuconique (acide), 309, 666.
 Hydroquinone, 261, 323.
 Hydroxalique (acide), 300.
 Hydroxylamine, 61, 96, 372.
- I**
- i-* (signification de la lettre), 330.
 Ichthuline, 399.
 Idonique (acide), 440.
 Idose, 439.
 Ignose (racine d'), 544.
 IHL (réactif d'), et coloration produite par celui-ci, 66, 137, 373.
 Inactose, 89, 481.
 Inanition. = Lapins, etc., soumis à l' —, 435, 540. = Levure soumise à l' —, 435.
 Incrustante (matière), 224, 238.
 Indican, 101, 399.
 Indigluicine ou indiglycine, 101.
 Indol, 323.
 Inosite, 21, 247, 253, 369, 606. = — acétique, 256. = — azotique, 256. = Réactions, 255.
 Interverti (sucre), 80, 92, 88, 103, 350, 436, 482. = Densité des solutions de —, 458. — Dosage, 103, 458, 490. = Préparation, 457. = Rotation, 457.
Inula helenium, 198.
 Inulase, 446.
 Inulénine, 551.
 Inuline, 81, 82, 198, 350, 369, 446, 548. = — acétique, 202.
 Inuloïde, 81, 201, 202.
 Inversion, 89, 102, 129, 130, 141, 368, 457, 482, 483, 509. = — forte, — ménagée, 509. = Polarisation après —, 488.
 Invertase, 527.
 Invertine, 409, 484.
 Iodoforme, 50, 129, 145, 214, 261. = — tiré du dextrose, 50.
 Iodomercurate de potassium, 194.
 Iodure d'amidon, 177, 179, 332.
 Ipoméine, 433.
Iris pseudacorus, 205, 544.
 Irisine, 81, 205, 351, 446, 552, 554.
 Isoarabique (acide), 368, 622.
 Isocyanure d'éthyle, 61.
 Isodiglycolethylénique (acide), 145, 296.
 Isodulcite, 37, 258, 460; v. aussi *rhamnose*. = — acétique, 260. = — aniline, 260. = Acide — carbonique, 462.
 Isodulcitique (acide), 461.
 Isodulcitonique (acide), 461.
 Isogluconique (acide), 128.
 Isoglycosamine, 58, 82, 449.
 Isolichénine, 196.
 Isomaltose, 368, 500, 525, 526, 528, 530, 540.
 Isomannide, 274, 597.
 Isomannitose, 80, 81, 221, 267.
 Isoméries. = — des aldoses, 340, 341. = — des cétooses, 345. = — de l'acide glucuronique, etc., 345. = — des acides glyconiques, 340, 341. = — des heptoses, 349. = — des mannites, 341-343. = — des pentoses, 346. = — des pentoses, 345, 341. = — du rhamnose, 345. = — des acides sacchariques, 343, 344. = — des tétroses, 348. = — des trioses, 349. = — des acides trioxylutariques, 347, 348.
 Isonitrosogalactose. = Voir *galactosoxime*.
 Isophorone, 132.
 Isopyromucique (acide), 303, 662.
 Isosaccharine, 288, 614.
 Isosaccharinique (acide), 288, 614.
 Isosaccharique = Acide —, 313, 671. = Amide —, 314.
 Isotonique, 352.
 Ivoire végétal, 224, 433, 543.
- J**
- Japonique (acide), 48.
 Jaune indien, 318.
 Jus = Chaudières à —, 107, 112, 113. = — non concentré et — concentré, 107, 112, 113. = Évaporation des —, 476. = Polarisation du —, 139.
 Jute (fibres de), 584.

K

K (signification du coefficient), 173.
 Kaïrine, 323.
 Kéfir, 146, 409.
 Kieselguhr, 477.
 KNAPP (réactif de), 65, 77, 280.
 Koji, 527.
 Koumys, 146.
 KROCKER (aréomètre de), 181.

L

l- (signification de la lettre), 329.
Lactarius piperatus, 503.
 Lactine, 142.
 Lactique. = Acide —, 145, 202, 251, 255, 337, 371, 405, 499, 638; du dextrose, 47, 48, 50; du saccharose, 133. = Aldéhyde —, 251. = Fermentation —, 146, 266.
 Lactobionique (acide), 496, 632.
 Lactobiose, 142.
 Lactocaramel, 144.
 Lactoglycose, 94.
 Lactone, 86, 285.
 Lactonique (acide), 95, 145, 296.
 Lactosaccharique (acide), 306.
 Lactosates, 146.
 Lactose, 94, 102, 142, 276, 306, 331, 335, 350, 358, 369, 441, 495, 614, 652, 662. = acétique, 146. = Acide — -carbonique, 653. = Dosage, 148, 497. = Levure pour le —, 371. = Réactions, 147. = Sels et composés, 146, 497.
 Lactosine, 94, 159.
 Lait, 142. = Analyse du — des divers animaux, 495. = Analyse du — condensé, 498. = Petit- —, 142, = Sucre de —, v. *lactose*.
 Laminaires, 246, 266, 399.
 LAURENT (polarimètre de), 23.
Laurus persca, 279.
 LE BEL (théorie de), 11, 13.
 Légumineuses, 207, 222.
 Léiocomme, 186.
 Lerp (manne de), 198.
 Lessives des résidus de sucrerie, 206.
 Leucogallol, 583.
 Lévo-glucosane, 429.
 Lévosine, 552.
 Lévulane, 81, 206, 548.
 Lévuline, 37, 81, 204, 553.
 Lévulique (formation d'acide), 6, 47, 84, 95, 97, 144, 157, 177, 201, 204, 205,

249, 251, 255, 260, 318, 328, 374, 399, 435, 549.
 Lévulosane, 125, 204.
 Lévulosates, v. *fructosates*, 449. = Lévulosate de calcium, 85.
 Lévulose, ou *d-* lévulose, 30, 80, 203, 204, 205, 206, 266, 267; v. aussi *fructose* (*d-*). = Acide — -carbonique, 86, 646; voir aussi *fructoheptonique* (acide). = Réactions et dosage, 87, 88, 163. = Acide — -sulfurique, 86.
 Lévulosine, 368, 548.
 Levure, 62, 178, 110, 370, 541; v. aussi *Saccharomyces*. = Gomme de —, 210, 545. = Solution nutritive pour la —, 62, 371.
 Lichen, 440. = Amidon de —, 196, 197.
 Lichénine, 196, 556. = Amidon de —, 197.
 Liège, 238, 241.
 Lierre. = Glycoside du —, 97.
 Ligneuses (réactions des substances), 585.
 Lignine, 224, 238, 240, 396, 583. = Réactions de la —, 585.
 Ligniques (acides), 583, 586.
 Lignocellulose, 583, 585.
 Lignodextrine, 229.
 Lignone, 584.
 Lignose, 239.
 Lignosulfurique (acide), 229.
 Lilas, 246.
 Lin. = Fibres de —. 227. = Mucilage de graines de —, 219.
 Linge « américain », 237.
 Lokanique (acide), 99.
 Lokaose, 99.
 Lokao, 99.
 Luffah, 392, 518.
 Lupéose, 546.
 Lupin (graines de), 207, 546.
 Lupininine, 399.
 Luzerne (graine de), 207.

M

m- (signification de la lettre), 330.
 Mairogallol, 583.
 Maïs, 473. = Epis de — 392. = — sucré, 474. = Tiges de —, 105.
 Ma'zena, maïzénine, 169.
 Malaxage de la cuite, 107, 116.
 Malaxeuses, 116.
 Malique (acide), 84, 300.
 Malonique (acide), 261.
 Malt, 172. = « Café de — », 641.
 Maltique (acide), 288.

- Maltobionique (acide), 500, 652.
 Maltodextrine, 175, 186, 525.
 Malto-diamidobenzoïque (acide), 152.
 Maltol, 641.
 Maltonique (acide), 150.
 Maltosaccharine, 288.
 Maltose, 149, 172, 174, 329, 331, 335, 350, 358, 364, 369, 370, 403, 498, 522, 530.
 — — acétique, 152. = Acide — carbonique, 500, 653.
 Manioc (tubercules de), 168.
 Mannane, 113, 188, 543.
 Manne, 153, 155, 158, 198, 265, 276. = — de Briançon, 153. = — à dulcité, 276. = — d'eucalyptus, 100, 155, 158, 507. = — en larmes, 266. = — de Lerp, 198, = — de Perse, 512. = Sucre de —, 265.
 Mannide, 274, 597. = Ethers du — 275. = — éthylique, méthylique, 275.
 Mannitane, 273, 597.
 Mannite. = — ou *d* —, 157, 265, 316, 351, 353 et suiv., 366, 369, 433, 435, 590, 593. = Acétals de la —, 596. = — acétique, 272. = — acétone, 597. = Anhydrides de la —, 272. = — azotique, 271. = Bromhydrines et chlorhydrines de la —, 270. = — du dextrose, 49. = Ethers de la —, 268, 270, 271, 272, 273. = Fermentation donnant de la —, 266, 269. = — du lévulose, 84, 594. = *i* —, 361, 598. = *l* —, 597.
 Mannitine, 268.
 Mannitique (acide), 267, 292, 298.
 Mannitose, 81, 267, 433.
 Mannitolétrachlorhexine, 268, 275.
 Mannocellulose, 564.
 Mannoheptite, 603.
 Mannoheptonique (acide), 433, 467, 643.
 Mannoheptoses, 467, 604, 649.
 Mannonique (acide). = — *d* —, 354, 359, 361, 435, 437, 623, 625 = — *i* —, 361, 627 = — *l* —, 367, 386, 627.
 Mannonononique (acide), 472, 651.
 Mannonose, 370, 472.
 Manno-octite, 605.
 Manno-octonique (acide), 470, 649.
 Manno-octose, 470, 651.
 Mannopentoxypimélique (acide), 644, 675.
 Mannosaccharique (acide), 545, 659-661.
 Mannose. = — ou *d* —, 353, 354, 357, 359, 361, 363, 432, 594. = Recherche du —, 376. = *i* —, 361, 437. = *l* —, 361, 367, 436.
Maranta, 168.
 Marronnier d'Inde, 246.
 Masse cuite ou masse serrée, 107, 114, 476.
 Mateza roritina, 257.
 Matézite, 257, 608.
 Matézodambose, 257.
 Maturation des fruits, 35.
 Médulline, 238.
 Mélémpyrine ou mélémpyrite, 275.
Melampyrum nemorosum, 276.
 Mélasses, 106, 117, 213, 447. = Extraction du sucre des —, 118. = Fermentation des —, 477. = Substances formatrices des —, 122, 477.
 Mélassique (acide), 48.
 Mélézitose, 153, 369, 505, 512.
 Mélibiose, 377, 504, 507.
 Mélitose, 38, 155, 158; v. aussi *raffinose*.
 Mélitriose, 155, v. *raffinose*.
 Mellique (acide), 482.
 Melons, 103.
 Membranes poreuses, 118, 119.
 Menthol, 323, 487.
 Ményanthine, 198.
 Mésoxalique (acide), 52.
 Méta- (signification du préfixe), 515.
 Métacétone, 132, 178, 215, 267.
 Métagummiqque (acide), 213.
 Métapectine, 243.
 Métapectique (acide), 122, 162, 213, 217, 242, 244, 246, 247, 558, 559.
 Métarabane, 384, 516.
 Métarabine, 209, 245.
 Métarabique (acide), 162, 213, 240, 517.
 Métasaccharine, 145, 284, 289, 614.
 Métasaccharinique (acide), 290.
 Métasaccharique. = Acide —, 249, 315. = Amide —, 316. = Dilactone —, 315.
 Méthose, 455.
 Méthoxyle, 584, 587.
 Métatartrique (acide), 300.
 Méthylal, 366, 522.
 Méthylarabinose, v. *rhamnose*, 460.
 Méthylarabinoside, 388.
 Méthylarbutine, 37.
 Méthyle. = « Nombre de — », 586.
 Méthylène. = Bleu de —, 421. = Iodure de —, 268.
 Méthylénitane, 20, 250, 362, 455.
 Méthylfurfurol, 461, 463, 464.
 Méthylglucoside, 407.
 Méthylinosite, 607, 608.
 Méthylique. = Aldéhyde —, 8, 19, 20, 250, 360, 362, 364, 366, 595. — Alcool —, 39.

- Méthyl-normal-butylacétique (acide), 86.
 Méthyl-normal-butylcarbinyne (iodure de), 268.
 Méthylpentoses, 461.
 Méthylsaccharine, 677.
 Méthylvalérianique (acide et lactone), 286, 289.
 Méthylxyloside, 394.
 Métinuline, 201.
Micrococcus acidi paralactici, 403.
 Miel, 33, 41, 80, 89, 104, 452, 512, 543. = Sucre de —, 32.
 Miellée, 34, 512.
 Millet. = — glutineux, 185. = — à sucre, 103.
 Moléculaires (poids) des hydrates de carbone, 15, 161, 349. = Détermination des —, 15.
 MOLISCH (réactif de) et coloration produite par celui-ci, 67, 137, 373, 423, 486.
 Mondage des betteraves, 106.
 Mondamine, 169.
 Monocotylédones, 205.
 Monosaccharides, 17, 32, 379.
 Mordançage de la cellulose, 232.
 Morphine, 266, 325, 401.
 Mousse. = Amidon de —, 196. = — de Carrageen, 94, 210. = — de Ceylan, 209. = — de Chine, 209. = — d'Islande, 496, 440.
 Mout de bière, 498.
 Mucates, 310.
 Mucilage, 210 et suiv. = — de Carrageen, 210, 556. = — de coings, 221, 557. = — de gomme adragante, 556. = — de graines de lin, 219, 557. = — de graines de psyllium, 220, 392. = — de guimauve, 221. = — de salep, 220, 557. = — de sauge, 221. = Sucre de —, 80. = — végétal, 210, 217-223, 306, 556.
 Mucine végétale, 544.
 Mucique (acide), 95, 145, 156, 158, 163, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 218, 221, 222, 267, 280, 290, 292, 306, 330, 375, 508, 560, 561, 661. = Combinaisons, 668. = Ethers, 312. = Lactone acide, 663. = Sels, 310.
 Mucolactonique (acide), 665.
 Muconique (acide) et dérivés, 308, 310, 665.
Mucor, 178. = — *circinelloïdes*, 80, 130. = — *mucedo*, 190.
 Mucovinique (acide), 312
 Multirotation, 331.
 Muqueux (acide), 306.
 Muscles (sucre des), 400.
 Mycine, 568.
 Mycose, 152, v. *tréhalose*.
 Mycosine, 431.
Myoporum platycarpum, 593.
 Myrrhe (gomme de), 210, 376, 441.
 Myrtilles, 34.
- N**
- Naphtocinchoninique (acide), 336.
 Naphtol, 66. = Essai au —, 373, 423.
 Naphtylamine, 268, 336.
 Narcose, 401.
 Naringine, 259.
 N'dambo, 256.
 Nectaires (sucre des), 33, 103.
 Néphrozymases, 196.
 Nids d'hirondelles comestibles, 400.
 Nitrés (substances appelées communément produits). = V. à chaque espèce avec l'épithète *azotique* ou *nitrique* ou encore à *nitro*-.
 Nitroamidon, 534.
 Nitrobenzène, 323.
 Nitrocellulose, 233, 572 et suiv.
 Nitrodextrose, 55.
 Nitroglycérine, 573.
 Nitromannite, 271.
 Nitroprussiate de sodium, 421.
 Noir animal (filtration sur le), 107, 111.
 Noix de corozzo, 224, 433, 543.
 Non-sucre, 106, 112.
 Nononiques (acides), 367, 651.
 Nonose, 329, 367, 371, 471.
 Norisosaccharique (acide), 671.
 Normal (poids), 137. = — du saccharose, 487. = — du raffinose, 508.
 Noyer (feuilles de), 254.
 Nucite, 253.
 Nucléique (acide), 399.
 NYLANDER (réactif de), 65.
- O**
- Obtention des hydrates de carbone, 18.
 Octites, 605.
 Octoniques (acides), 367, 648.
 Octose, 367, 470.
 Œdème malin, 371.
 Œnanthol, 486.
Oidium albicans, 403, 449.
 Oignons, 474. = — de mer, 205.
 Ononine, onospine, 37.
 Oomycètes, 392.
 Opalescence, 191.

- Oranges, 473. = Jus d' —, 539.
 Orcine, 396.
 Orge, 153, 384, 473.
 Orthonitrobenzoïque (acide), 321.
 Orthonitrobenzylglucuronique (acide), 321.
 Orthonitrobenzylrique (alcool), 322.
 Orthonitrophénol, 323.
 Orthonitrophénylpropiolique (acide) 323, 424.
 Orthonitrotoluène, 321, 323.
 Osazones, 37 ; v. *phénylglycosazones*.
 Osmose, 107, 119, 285.
 Osones, 356.
 OST (liqueur d') pour le dosage des sucres, 427.
 Outremer, 118.
 Oxalique (réduction de l'éther), 19.
 Oxyadipique (acide), 310.
 Oxyacproïque (acide), 248.
 Oxyacboxylique (acide), 255.
 Oxycellulose, 231, 572, 580.
 Oxydation. = — par fermentation, 293.
 = Processus d' —, 354.
 Oxyde de carbone (empoisonnement par l'), 401.
 Oxygluconique (acide), 52, 345, 640.
 Oxyglucose, 417.
 Oxyglycoses, 356.
 Oxygummique (acide), 52.
 Oxyheptylique (lactone), 86.
 Oxyhydromuconique (acide), 310.
 Oxyéthylène, 50, 52, 250, 251, 268.
 Oxypruvique (acide), 572.
 Ozone, 50, 127.
- P**
- Pachyma pinctorum*, 542.
 Pachymose, 542.
Paeonia impatiens, 547.
 Paille, 392, 518, 582.
 Palmiers (suc de), 105.
 Pancréas, 171, 192, 526, 539, 540.
 Papier. = — à filtre, 225. = — parchemin, 119, 230.
 Papyrine, 230.
 Para- (signification du préfixe), 515.
 Parabromophénylhydrazine, 386.
 Parachloralose, 413.
 Paracyanogène, 311.
 Paradextrane, 541.
 Paragalactane, 94, 208, 440, 547.
 Paragalactoarabane, 547.
 Paragluconique (acide), 293.
 Para-isodextrane, 542.
 Paramannane, 516, 543.
 Paramucique (acide), 307, 313, 662, 663.
 Paramylon, 237, 292.
 Paranitrophénol, 323.
 Paranucléine, 399.
 Parapectine, 243.
 Parapectique (acide), 245.
 Pararabine, 209, 217, 240, 244, 538.
 Parasaccharine, 615.
 Parasaccharique (acide), 316.
 Parasaccharose, 153.
 Paratungstique (influence de l'acide) sur le pouvoir rotatoire, 266.
Parmelia parietina, 222.
 Paucirotaion, 331, 527.
 PAVY (réactif de), 64.
 Pêcher, 33. = Gomme de —, 384, 440.
 Pêches, 34.
 Pectase, 243, 562.
 Pectine, 243, 245. = — de pommes, 392.
 = — de prunes, 384. = Sucre de —, 247.
 Pectinose, 247.
 Pectiques = Acides —, 129, 244. = Corps —, 162, 241, 306, 384, 440, 487, 515, 556, 557.
 Pectolactique (acide), 145.
 Pectoses, 243.
Penicillium glaucum, 627.
 Pénombre (polarimètre à), 23, 137.
 Pentaglycoses, 382 ; v. *pentoses*. = Réactions des —, 374, 393, 395.
 Pentanes, 515. = Pentane-tétrolal, 333.
 Pentites, 346, 590.
 Pentoniques (acides), 616.
 Pentosanes, 382, 515, 516, 519. = Digestibilité des —, 520.
 Pentoses, 328, 345, 372, 373, 382, 481, 514. = Dosage, 396. = Formation, 383. = Recherche, 374.
 Pentoxypiméliques (acides), 673.
 Pepsine, 526.
 Peptone, 402.
 Permanganate de potassium, 482.
 Perpectique (acide), 245.
 Perquinone, 235.
 Perséite, 279, 369, 603, = — azotique, 279.
 Pesage des betteraves, 106.
Phaseolus, 253.
 Phaséomannite, 253.
 Phellonique (acide), 241.
 Phellylique (alcool), 241.
 Phénétol, 322, 323.
 Phénol, 261, 263, 323. = — éthylique, 322. = — -glucoside, 57. = Acide — -sulfonique, 323.

- Phénose, 21, 252.
 Phénylacrosazone, 20, 101.
 Phénylarabinosazone, 248.
 Phénylazine, 20.
 Phényldextrosazone, 57. = Acide — carbonique, 59.
 Phényle (cyanate de), 262, 265, 272.
 Phénylgalactosazone, 96.
 Phénylglucuronique (acide), 639.
 Phénylglucosazone, 57, 86, 137, 281, 356, 358, 416, 436, 451.
 Phénylhydrazine, 6, 57, 66, 147, 152, 335, 356; v. aussi *phénylglucosazones, osazones*, etc. = Essai des glycoses par la —, 422.
 Phénylhydrazone, 281, 356; v. aussi à chaque sucre.
 Phénylisodulcitazone, 259.
 Phényllactosazone, 147.
 Phénylléulosazone, 86.
 Phénylmaltosazone, 152.
 Phénylmercaptopurique (acide), 323.
 Phénylosazones, 20, 57, 281.
 Phénylpyrrol, 312.
 Phénylsorbosazone, 98.
 Phényltétrose, 382, 621.
 Phényltrioxybutyrique (acide), 382, 621.
 Philyrine, 37.
 Phléine, 554.
Phleum pratense, 473, 554.
 Phloridzine, 37, 99, 325, 399, 539.
 Phloroglucine, 48, 389, 611. = Réaction de la — avec les pentoses, 396.
 Phloroglucite, 611.
 Phlorose, 37, 99, 399.
 Phrénosine, 100.
Phytelephas macrocarpa, 433, 543.
 Picéine, 399, 430.
 Picrocrocine, 399.
 Pin. = Aiguilles de —, 474. = Bois de —, 518.
 Pinacone, 323.
 Pinite, 263, 608.
Pinus. = — *lambertiana*, 263. = — *larix*, 153. = — *silvestris*, 474.
 Pissenlit (racines de), 199.
 Plasmolyse, 351.
 Plomb. = Sels de —, 16. = Sous-acétate de —, 124.
 Plombiques (combinaisons), 16.
 Plus-sucre, 155.
 Poids. = Méthode de dosage des glycoses en —, 74. = — moléculaires; v. *moléculaires (poids)*.
 Poirs, 34.
 Poirier (feuilles de), 474.
 Pois, 253. = Cosses de —, 475.
 Polarimètres. = — à coloration, 137. = — à pénombres, 23, 137. = — de Scheibler, 138. = — de Schmidt et Hænsch, 139.
 Polarisation, 22, 68, 137. = Appareils de —, 23, 137-140; v. *polarimètres*. = — du jus, 140.
 Pollen de *Pinus silvestris*, 474.
 Pollénine, 238.
Polyporus, 568. = *betulinus*, 542.
 Polysaccharides, 17, 373, 514. = — cristallisés, 154.
 Pommes, 34, 103, 473, 522. = Pectine de —, 392.
 Pommes de terre. = Féculé de —, 166, 168. = Germes de —, 474. = Jets de —, 253, 400, 474. = Teneur en sucre des —, 473.
 Populine, 36.
 Poudre. = — blanche, 127. = — sans fumée, 573.
 Premier jet, 107, 116.
 Presse. = — à boues, 107, 111. = Filtre —, 111.
 Présure, 142.
 Propylglucoside, 408.
 Propylique (aldéhyde), 481.
 Protéiques (substances), 178.
 Protocatéchiq. (acide), 48, 570.
 Prunes, 34. = Pectine des —, 384.
 Prunier (gomme de), 210, 440.
 Prussique (acide), voir *cyanhydrique (acide)*.
 Pseudoformose, 250.
 Pseudo-inuline, 531.
 Pseudosaccharine, 281, 677.
 Psyllium (mucilage de graines de), 220, 391.
 Ptyaline, 149, 171, 526.
 Ptyalose, 149.
 Pucerons, 196.
 Purée, 318, 322.
 Pus, 538.
 Pyridine, 359.
 Pyrinuline, 200.
 Pyrocatéchine, 46, 48, 145, 228, 570.
 Pyrogallol, 261, 389.
 Pyromellique (acide), 482.
 Pyromucamide biamidée, 311.
 Pyromucique (acide), 303, 307, 311, 314.
 Pyropectique (acide), 245.
 Pyroxyle ou pyroxylene, 233.
 Pyroxylique (acide), 572.
 Pyrrol, 311.
 Pyruvique. = Acide —, 336. = Aldéhyde —, 47.

Q

Québrachite, 611.
 Quercine, 258. = — acétique, 258.
 Quercitane, 262.
 Quercitanique (acide), 37.
 Quercite, 37, 247, 260, 369, 611, = — acétique, 262. = Éthers, chlorhydrines, etc. de la —, 262.
 Quercitrone, 37, 258.
 Quercitron (résine de), 259.
 Quinéthonique (acide), 322.
 Quinite, 612.
 Quinoléine, 359, 623.
 Quinone, 261.
 Quinova (sucre de), 264.
 Quinovine, 264, 464. = Sucre de —, 264.
 Quinovite, 264, 464, 465.
 Quinovose, 464.
 Quinovosides, 464.

R

r (Signification de la lettre), 330.
 Racémique. = Acide —, 50, 84, 97, 267, 303, 308, 129, 663. = Composés — s, 330.
 Racémo-inosite, 610.
 Raffinage, 117, 477. = Valeur de —, 491.
 Raffineries, 117.
 Raffinobiose, 377, 504; v. aussi *mélibiose*.
 Raffinosates, 509.
 Raffinose, 38, 81, 94, 100, 155, 158, 350, 369, 377, 477, 478, 490, 505, 507. = Dosage, 490, 511. = Fermentation, 509. = Formules, 156, 157. = Rotation, 508.
 Raffinotriose, v. *raffinose*. = Hexoses tirés du —, 157, 508.
 Raisins, 35. = Sucre de —, 32; v. aussi *dextrose* et *glucose*.
 Randiasaponine, 400.
 RAOULT (méthode cryoscopique de), 349.
 Râpage des betteraves, 106, 108, 109.
 Réduction. = — des indications du polarimètre, 23, 24. = Processus de —, 354.
 Réfraction, 332. = Indices de —, 125, 142.
 Réfractomètre, 142.
 Regards vitrés des chaudières, 115.

Régénération du noir animal, 111.
 REIMANN (balance de), 181.
 Relations entre les pouvoirs rotatoires, 26, 27.
 Rendement, 491.
 Réserve. = Cellulose de —, 543. = Matériaux de —, 9, 165, 198.
 Résine de quercitron, 259.
 Résorcine, 66, 323, 375, 389, 421, 481.
 Réversion, 368, 549.
 Rhamnite, 461, 592.
 Rhamnodiazine, 462.
 Rhamnodulcite, 258.
 Rhamnoheptonique (acide), 367, 469, 647.
 Rhamnoheptose, 465, 469.
 Rhamnohexite, 465, 602.
 Rhamnohexonique (acide), 465, 466, 635.
 Rhamnohexose, 465, 466, 602, 647.
 Rhamnonique (acide), 461, 619.
 Rhamno-octonique (acide), 465, 471, 650.
 Rhamno-octose, 471.
 Rhamnose, 258, 334, 345, 350, 354, 367, 369, 370, 399, 460, 469, 619; v. aussi *isodulcite*. = Acide — carbonique, 461, 465; v. *rhamnohexonique (acide)*.
 Rhamnoside, 462.
 Rhamnosoxime, 462.
 Rhodizonique (acide), 255.
 Ribite, 391.
 Ribonique (acide), 391, 618.
 Ribosazone, 391.
 Ribose, 391.
 Ribotrioxyluturique (acide), 656.
 Riz. = Amidon de —, 166. = — glutineux, 185.
 ROBERT (appareil d'évaporation de), 107, 112.
 Rotation optique spécifique, 22, 329.
 Rotatoires (pouvoirs), 14, 22. = — moléculaires et relations entre eux, 26, 27.
 Rubiadine-glucoside, 335, 399.
 RÜBNER (réactif de), 66.
 Rutine, 460.

S

Saccharates. = — (sels de l'acide saccharique), 303. = — de potassium, 302, 303. = — (sels du saccharose); v. *sucrates*.
 Saccharide, 125, 204. = — s, leur nombre, 17. = Dédoublément des — s, 18.
 Saccharification industrielle, 174.
 Saccharimètre, 121, 141.
 Saccharimétrie, 121, 123, 141. = — optique, 123, 137.

- Saccharine, 48, 85, 95, 283, 285, 369, 612.
 = — de Fahlberg, ou pseudo —, 283, 677.
 Saccharinique (acide), 283, 285, 287.
 Saccharique (acide), 50, 61, 84, 128, 150, 157, 177, 189, 193, 197, 214, 267, 290, 294, 300, 318, 354, 374, 508, 637, 657.
 = Ethers, 305. = Lactone acide, 300, 301, 302, 628, 657. = Sels, 303.
 Saccharocolloïdes, 160.
 Saccharomètre, saccharométrie, v. *saccharimètre*, *saccharimétrie*.
Saccharomyces, 370, 434, 441, 499. = — *albicans*, 499.
 Saccharone, 286, 287.
 Saccharonique, 287.
 Saccharose, 103, 329, 332, 335, 350, 352, 364, 369, 400, 472. = — s, 102. = — acétique, 135. = — benzoïque, 486. = Combinaisons, 484. = Constitution, 13. = Décomposition, 480. = Densité des solutions, 479. = Dosage, 487. = Evaporation des jus sucrés, 476. = Fabrication, 103, 475. = Fermentation, 483, 492. = — dans les fruits, 35, 103, 473. = Histoire du —, 104. = Inversion, 481-484. = Polarisation, 487. = Préparation, 104. = Provenance, 473. = Rotation, 123, 479. = Séparation du —, 474. = Solubilité, 478. = Structure, 13, 472.
 Saccharum spermodiæ, 152.
 Saccharumique (acide), 48, 676.
 SACHSSE (réactif de), 65, 77, 280.
 Safran, 37. = Sucre de, 99.
 Safranine, 421.
 Sagou, 168, 169.
 Saké, 527.
 Salep, 433, 544, 556, 557. = Mucilage de —, 220.
 Salicine, 36, 430.
 Salicyeux (acide), 263.
 Salicylique (aldéhyde), 263.
 Salive, 540.
 Sang, 35, 401, 402, 538. = Charbon de —, 403.
 Santonine, 37.
 Sapin (cellulose de), 371.
 Saponine, 47. = — de randia, 400.
 Sapotillier, 142.
 Sarrasin, 475.
 Saturation du jus de betteraves, 107, 111.
 Sauge (mucilage de), 221.
 Saxifrage, 258.
 Scammonée, 37.
 Scammonine, 433.
 SCHEERER (réaction de), 255, 257, 258, 264, 610.
 SCHEIBLER (polarimètre de), 138.
 SCHIFF (réaction de), furfural extrait des sucres, 424.
 SCHMIDT et HÆNSCH (polarimètre de), 139.
 SCHULZE (Fr.). = Méthode de —, 226. = Réactif de, 520.
 SCHWEIZER (réactif de) —, 226, 228.
Scilla maritima, 205.
 Scilline, 81, 205, 552, 555.
 Sclérotique (acide) et scléromucine, 544.
 Scrofulariées, 598.
 Scyllite, 257.
Scyllium canicula, 257.
 Sécalose, 553.
 Seigle, 552, 553. = — ergoté, 544. = Grains de —, 203.
 Séminine, 433, 543.
 Séminose, 433.
 Semirotaion, 26, 143, 150, 330, 404.
 Séné (feuilles de), 263.
 Sennite, 263, 608. = — acétique, 264.
Silene vulgaris, 159.
 Sinistrine, 81, 198, 205, 446, 554, 555.
 Sirop, 107, 112, 114. = — de deuxième et troisième jet, 117. = — de sucreries, 155.
 Sodium. = Amalgame de —, 354, 355. = Flamme du —, 23.
 Soja. = Pois de —, 155, 473, 475, 547. = Sucre de —, 207, 473.
 Solanine, 37, 400.
Solanum dulcamara, 198.
 SOLDAINI (liqueur de) par le dosage des sucres, 63, 93, 426.
 Soleil (graines de), 475.
 SOLEIL-DUBOSCQ (polarimètre de), 138.
 Son, 384.
 Sorbier (baies de), 97, 279.
 Sorbine, 97.
 Sorbinique (acide), 98.
 Sorbite, 97, 279, 446, 449, 459, 599. = Acétals de la —, 459, 600.
 Sorbose, 97, 334, 358, 369, 371, 459, 599.
 Sorgho ou *sorghum saccharatum*, 35, 103, 105. = Tiges de —, 35, 103.
 Sous-produits des sucreries, 117.
 SOXHLET (Méthode de), 71.
 Sparte (gazon de), 582.
 Sphérocristaux, 7, 199.
 Stachyose, 440, 513.
Stachys tubrifera, 513.
 Stations dans les sucreries, 106.
 Stéarique (acide), 241.

- STEFFEN (procédé) pour l'extraction du sucre des mélasses, 107, 120, 134, 206.
Slicta pulmonacea, 222.
 Strontiane (procédé à la), 107, 119.
 Strychnine, 361.
Strychnos nux vomica, 544.
 Subérine, 238, 241.
 Subérique (acide), 241.
 Substitution (procédé par), 107, 120.
 Succinique (acide), 79, 241, 310.
 Succin des formes de sucre, 118.
 Sucrante (matière), 677.
 Sucraterie (mélasses et sirops de), 155.
 Sucrates ou saccharates, 119, 133, 484.
 = — de baryum, 119, 133. = — de calcium, 119, 134. = — de strontium, 119, 133, 156.
 Sucre. = — d'amidon, 32. = — amorphe, 124, 125. = — de betterave, sa fabrication, 106. = Betteraves à —, 104. = — de bois, 100, 223, 391; v. *xylose*. = — brûlé, 46. = — brut, 116. = — candi, 118. = — de canne; v. *saccharose*. = Canne à —, 35, 103. = — de carmin, 101. = — des colonies, 106. = Couleur de —, 46. = Fabrication, 104. = — du foie, 193. = Formes de —, 117. = — de fruits lévogyre, 33, 80; v. *lévulose* et *fructose*. = — des fruits doux, 447, 473. = — de glands, 260. = — en grains ou cristallisé, 107, 115. = — en grumeaux, 32. = — d'hespéridine, 258. = — interverti; v. *inverti* (sucre). = — de lait, v. *lactose*. = — de levûc, 447. = — de manne, 265. = — de miel, 32. = — de miellée, 34. = — de mucilage, 80. = — des muscles, 400. = — des nectaires, 33, 103. = — d'orge, 125. = Pains de —, 118. = — de pectine, 247, 248. = Pertes de — dans la fabrication, 127. = — pointu, 120, 155, 157, 478. = — de quinvine, 264. = — raffiné, 118. = — de raisin, 32; v. *dextrose* et *glucose*. = — réducteur, 32, 33. = — de safran, 99. = — de sirop, 80. = — de soja, 207, 473. = — de l'urine, 400.
 Sucrol, 677.
 Sacrose, v. *saccharose*, 21.
 Sulfite. = — acide de calcium, 112, 130, 225. = Lessive au —, 587.
 Sulfureux (acide), 107, 112, 130.
Symphoricarpus racemosus, 34.
 Synanthérées, 198.
 Synanthrine, 551, 552.
 Synanthrose, 81, 203.
 Synthèse. = — des hydrates de carbone, 19, 353 et suiv., 360, 366, 367. = — hydrolytique, 368.
- T**
- Tabacose, 101.
 Tableau synoptique des hydrates de carbone, 30.
 Talite, 599, 601.
 Talonique (acide), 601, 631, 632.
 Talomucique (acide), 632, 637, 670.
 Talose, 371, 445.
Tamarindus indica, 222.
 Tanin ou tannin, 37. = —-glycoside, 409.
 Tannique (acide), 37.
 Tapioca, 169.
 Tarandjabin, 512.
 Tartrique (acide), 50, 84, 267, 303, 330, 449.
 Tartronique (acide), 52.
 Teinte sensible ou teinte de passage, 24.
 Température (influence de la), sur la rotation, 26.
 Tensions de vapeur (méthode des), 351.
 Tentures (décollement des papiers de), 171.
 Térébenthène, 323.
 Térénsabin, 512.
 Terre à diatomées, 477.
 Tétracétylarabonique (nitrile), 372, 387.
 Tétrahydronaphtylénique (glycol), 612.
 Tétrosazone, 381, 382.
 Tétrose, 372, 373, 381, 382.
 Tétroxyadipique-carbonique(acide), 675.
 Tétroxynormalbutane-tricarbonique (acide), 675.
 Tétroxyquinone, 255.
 Tétroxyvalérianique (acide), 300.
 Tewfikose, 495, 498.
 Théobromine (salicylate de), 401.
 Thiophène. = Acides —-mono-et dicarbonique, 308, 314.
 Thuyine, 37.
 Thymol, 67, 325, 420.
 Thymus, 399.
 Thyroïde (extrait du corps), 401.
 Tiges (sucre de), 33.
 TOLLENS (réactif de), 63.
 Tomates, 446.
 Topinambours (tubercules de), 198, 201, 203, 549.
 Touranose, 505, 512.
 Tournesol. = V. *soleil*, *Hélianthus*.
 Trèfles, 473. = Fleurs de —, 103.
 Tréhalose, 152.
 Tréhalose, 152, 176, 369, 503, 593.

Trichloréthylglucuronique (acide), 319.
 Trichloréthylrique (alcool), 318, 320, 323.
 Trichlorobutylglucuronique (acide), 320.
 Trichlorobutylrique (alcool), 320, 321, 323.
 Trijénique (acide), 128.
 Triméthylcarbinol, 321, 323. = Acide
 — glucuronique, 321.
 Trioses, 17, 349, 373, 379.
 Trioxybutyrique (acide), 51, 84.
 Trioxyglutariques (acides), 347, 385, 393,
 460, 461, 611, 619, 654.
 Trioxyhexaméthylène, 611.
 Trioxypropyrotartrique (acide), 97.
 Tripoli, 477.
 Triquinone, 255.
 Triquinoylbenzène, 255.
 Trisaccharides, 17, 507.
Trisetum alpestre, 554.
 Triticine, 204, 351, 554, 555.
Triticum repens, 204.
 Troisième jet, 107, 117.
Tropæolum majus, 246, 364, 547.
 Truffe, 191.
Tuber melanosporum, 191.
 Tuniciers, 237.
 Tunicine, 237, 568.
 Turbinage, 116.
 Turbines, 107, 116, 168, 169.

U

Uramidocamphoglycuronique (acide),
 321.
 Urane (sels d'), 364.
 Urée et acide uronitrotoluénique, 322.
Urginea scilla, 205.
 Urine, 64, 266. = — lévogyre, 69, 81, 317,
 446. = — sucrée, 421.
 Urobutylchloralique (acide), 320.
 Urochloralique (acide), 318, 319, 320,
 638.
 Uronitrotoluénique (acide), 321.
 Usines centrales dans les sucreries, 132.

V

Valérianique (acide), 405.
 VAN'T HOFF (théorie de), 11, 13, 336.
 Vasculose, 239.
 Vesces, 475.
 Vide-(appareil à), 107, 114, 476.
 Vigne. = Feuilles de —, 33, 103, 253,
 473. = Feuilles de — vierge, 33, 89.
 = Sève « sanguine » de la —, 253.
 Vin, 266. = Gomme de —, 189.
 Viscoïde, 576.
 Viscose, 188.

W

WEENDE (méthode des fibres brutes de),
 225.

X

Xylane, 383, 517, 583.
 Xylène, 323.
 Xylidine, 424.
 Xylite, 393, 591.
 Xylochloral, 394.
 Xyloïdine, 177.
 Xylonate-chlorure, etc. de cadmium,
 393, 618.
 Xylonique (acide), 393, 617.
 Xylose. = — ou l—, 100, 223, 330, 331, 350,
 358, 369, 391, 518. = i—, 395. =
 Acide — carbonique, 391, 629 : v. l-
gulonique (acide). = — phloroglucide,
 394.
 Xylotrioxyglutarique (acide), 655.

Y

Yucca filamentosa, 366.

Z

Zinc. = V. chlorure de —.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
AVANT-PROPOS DU TRADUCTEUR	v
PRÉFACE DE LA PREMIÈRE PARTIE	VII
PRÉFACE DE LA DEUXIÈME PARTIE	XI

PREMIÈRE PARTIE

PREMIÈRE SECTION

Hydrates de carbone et corps neutres voisins des hydrates de carbone

Introduction, dénomination, composition.....	3
Propriétés et réactions des hydrates de carbone.....	5
Etat naturel et origine. Assimilation des plantes.....	7
Constitution et structure.....	9
Théorie du <i>carbone asymétrique</i> de Van't Hoff et Le Bel.....	13
Poids moléculaire.....	15
Vitesse de diffusion.....	16
Nombre des substances possibles.....	17
Méthodes de préparation.....	18
Essais de synthèse en partant de la glycérine, de l'aldéhyde méthyl- lique.....	19
<i>Pouvoir rotatoire optique, polarisation rotatoire</i>	22
Chaleurs de combustion.....	27
Tableau synoptique des hydrates de carbone et corps voisins.....	30
I. — Monosaccharides ou glycozes, C⁶H¹²O⁶.	32
i. Dextrose.	32
<i>a.</i> Etat naturel et préparation.....	33
<i>b.</i> Propriétés diverses.....	42
<i>c.</i> Action sur la lumière polarisée.....	44
<i>d.</i> Action de la chaleur.....	45
<i>e.</i> Action des acides.....	46
<i>f.</i> Action des alcalis.....	47
<i>g.</i> Réduction du dextrose.....	49
<i>h.</i> Oxydation du dextrose et action des halogènes.....	50
<i>i.</i> Oxydation par les oxydes métalliques.....	51
<i>k.</i> Fermentation.....	52

Combinaisons du dextrose	53
<i>a.</i> Avec les bases	53
<i>b.</i> Avec les acides	54
<i>c.</i> Ethers formés par le dextrose	56
<i>d.</i> Combinaisons avec les dérivés de l'hydrazine	57
Isoglucosamine	58
<i>e.</i> Combinaisons avec les amines aromatiques	59
<i>f.</i> Combinaisons avec les sels	60
<i>g.</i> Combinaisons avec l'acide cyanhydrique	61
<i>Détermination analytique du dextrose</i>	61
I. Détermination qualitative	61
II. Détermination quantitative	67
<i>a.</i> Méthodes fondées sur la mesure des densités	68
<i>b.</i> Méthodes fondées sur la polarisation	68
<i>c.</i> Méthodes par oxydation	69
<i>α.</i> Méthode par le cuivre	69
Liquor de Fehling	69
Méthode de Soxhlet	71
Méthode d'Allihn	74
<i>β.</i> Méthode par le mercure (Knapp, Sachsse)	77
<i>γ.</i> Méthode par l'argent	78
<i>δ.</i> Méthode par le ferricyanure	78
<i>ε.</i> Méthode par fermentation	78
II. <i>Lévilose</i>	80
Préparation	82
Rotation spécifique	83
Détermination analytique	87
<i>a.</i> Qualitative	87
<i>b.</i> Quantitative	87
<i>Sucre interverti. Préparation.</i>	88
Propriétés, polarisation, recherche analytique	91
III. <i>Galactose</i>	94
Préparation, propriétés, action des réactifs	94
Réactions et dosage	96
IV. <i>Sorbose</i> (ou sorbine)	97
Préparation, propriétés, réactions, constitution	97
V. <i>Phlorose</i>	99
VI. <i>Crocose</i>	99
VII. <i>Lokaose</i>	99
VIII. <i>Eucalyne</i>	100
IX. <i>Sucre de bois</i>	100
X. <i>Cérébrose</i>	100
Tabacose, mannitose, sucre de carmin, indiglycine	101
Acrose, glycérose	101
II. — Disaccharides ou saccharoses. C¹²H²²O¹¹.	102
I. <i>Sucre de canne</i> ou <i>saccharose</i>	103
État naturel, préparation	103
<i>Fabrication du sucre en partant de la canne à sucre.</i>	105
<i>Fabrication du sucre en partant de la betterave.</i>	106
Tableau des opérations de la fabrication du sucre de betterave	106
Lavage des betteraves	107
Obtention du jus, diffusion	110
Défécation, carbonatation, filtre-pressé	110

TABLE DES MATIÈRES

757

Noir animal, acide sulfureux	111
Evaporation, appareil de Robert, chaudière à jus	112
Appareil à vide	114
Malaxeuse	115
Turbine	116
Sucre brut, sucre en grains, sucre cristallisé	116
Raffinage, sucre candi	117
Extraction du sucre des mélasses, osmose	118
Procédé à la strontiane	119
Procédé à la chaux, élution, précipitation	119
Propriétés du saccharose	120
Saccharimètre de Brix	121
a. Propriétés optiques	123
α. Pouvoir rotatoire	123
β. Pouvoir réfringent	125
b. Action de la chaleur, caramel,	125
c. Action de l'eau	126
d. Action des acides, inversion	129
f. Action des substances alcalines	131
g. Fermentation	132
h. Electricité	133
Combinaisons du saccharose	133
a. Avec les bases	133
b. Avec les acides	135
c. Avec les sels	136
Réactions du saccharose	136
Dosage du saccharose, saccharimétrie	137
a. Par polarisation	138
Appareils de polarisation de Soleil-Ventzke-Scheibler	138
Appareil à pénombre de Schmidt et Hänsch	139
Dosage du sucre de betterave	139
Polarisation après inversion (Clerget, etc.)	140
b. Par la liqueur de Fehling après inversion	141
c. Par la densité	141
d. Autres méthodes	142
II. Sucre de lait ou lactose. Propriétés, modifications	142
a. Action de la chaleur	144
b. Action de l'eau	144
c. Action des acides, hydrolyse	144
d. Oxydation	144
e. Action des alcalis	145
f. Fermentation	145
Combinaisons du lactose	149
Réactions du lactose	147
Recherche quantitative	148
III. <i>Mallose</i> . Propriétés	149
Réactions et recherche analytique	150, 151
Combinaison	151
IV. <i>Tréhalose</i>	152
V. <i>Mélézitose</i>	153
VI. <i>Cyclamose</i>	153
VII. <i>Parasaccharose</i>	153

III. — Polysaccharides	154
a. Polysaccharides cristallisés	154
I. a. Raffinose	155
Propriétés et réactions	156
Recherche analytique	157
I. b. Mélirose	158
II. Gentianose	159
III. Lactosine	159
b. Polysaccharides amorphes ou difficilement cristallisables. Saccharo- colloïdes	160
Relation entre le poids moléculaire et les propriétés	161
Grouperment par séries des hydrates de carbone	161
Influence des divers groupes de glycoses	162
Arabinose	162
Réactions des glycoses	163
Groupements	164
A. Amidon, ses dérivés et corps voisins appartenant à la série du dextrose, d'après ce qu'on connaît aujourd'hui	164
I. Amidon	164
Propriétés et formules	164
Grains d'amidon	166
Préparation, fabrication	168
Action de la chaleur	169
Action de l'eau, empois	169
Transformation par les acides	171
Transformation par le malt (diastase)	172
Propriétés des produits obtenus	173
Leur pouvoir rotatoire	176
Autres transformations de l'amidon	176
Combinaisons avec les alcalis	177
Transformation des hydrates de carbone en corps gras	178
Combinaisons de l'amidon. Iodure d'amidon	179
Recherche qualitative	180
Recherche quantitative	181
Par la mesure des densités	181
Balance à pommes de terre de Reimann, tables de Krockner et Mär- cker (Behrend, Morgen, etc.)	181
Dosage à l'état de dextrose	182
Fiole à pression de Lintner	183
Autoclave de Soxhlet	183
Autres méthodes	184
I. a. Amidon soluble, amylo-dextrine	185
II. Dextrine	185
III. Maltodextrine	186
IV. Diglucose	187
V. Glucosane	187
IV. Dextrane	187
VII. Gallisine	188
VIII. Gomme de vin	189
IX. Glycogène	190
État naturel et préparation	190
Propriétés	191
Dédoubléments et transformations, action des ferments, diabète	192
Combinaisons du glycogène	193
Recherche analytique	194

IX bis. Amyloïde	194
X. Achrooglycogène	195
XI. Gomme animale	195
XII. Lichénine, isolichénine	196
XIII. Amylane (α et β)	197
B. Inuline et corps voisins appartenant à la série du lévulose autant qu'on peut l'affirmer en l'état actuel de nos connaissances.	198
I. Inuline. Préparation	198
Sphérocristaux d'inuline	199
Propriétés	199
Transformations	200
Combinaisons	202
II. Inuloïde	202
III. Lévaline	203
IV. Lévalosane	204
V. Triticine	204
VI. Irisine	205
VII. Sinistrine, scilline	205
C. Saccharo-colloïdes, fournissant entre autres produits du galac- tose	206
I. Lévalane	206
II. α -galactane	207
III. β -galactane, paragalactane et γ -galactane	207
δ -galactane	209
IV. Gomme de levure	210
V. Mucilage de Carragheen	210
D. Saccharo-colloïdes connus sous le nom de gommes, mucilages végétaux, et fournissant par hydrolyse différents glycoses (entre autres, souvent du galactose) ou encore de l'arabinose	210
I. Gomme arabique, arabiné, acides arabique et métapectique	212
Leurs produits de décomposition	214
II. Gomme de cerisier. Cératine	215
III. Bassorine	216
a. Gomme adragante	216
b. Gomme de Bassora	216
IV. Pararabine	217
V. Mucilages végétaux	217
a. Mucilage de la graine de lin	219
b. Mucilage de la graine de psyllium	220
c. Mucilage du salep	220
d. Mucilage de la guimauve	221
e. Autres espèces de mucilages	221
f. Mucilage du coing	221
g. Autres espèces de mucilages. Amyloïde	222
h. Évernüine	223
VI. Gomme de bois	223
E. Cellulose	224
I. Cellulose végétale	224
Préparation, cellules pierreuses. Méthode des fibres brutes de Weende	225
Cellulose au sulfite	226
Structure de la cellulose. Fibres de lin et de coton	227
Transformations	228
Papier-parchemin	230
Réactions et dosage de la cellulose	231

Combinaisons de la cellulose..	232
Pyroxyline, coton-poudre.....	233
Coton-poudre pour collodion.....	236
Celluloïde	237
II. Tunicine.....	237
III. Paramylon.....	237
F. Substances voisines de la cellulose, lignine, etc.....	238
I. Lignine.....	238
Parties constituantes, détermination analytique.....	239
II. Liège.....	241
G. Appendice aux saccharo-colloïdes. Corps pectiques	241
I. Pectose	242
II. Pectine	243
III. Acides pectiques.....	244
IV. Substances très voisines des glucoses, et comptées antérieurement au nombre des glucoses, mais qui ne possèdent pas exactement la composition de ceux-ci ou qui, pour d'autres raisons, ne peuvent être placées parmi les vrais hydrates de carbone.....	246
A. Substances qui renferment l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes rapports que l'eau.....	247
I. Arabinose	247
Propriétés	248
Constitution, transformations.....	249
II. Cérasinose	249
III. Méthylénitane, formose, aldéhyde méthylique polymérisée.....	250
IV. Phénose.....	252
V. Inosite	253
Constitution, caractères analytiques.....	255
Combinaisons	256
V. b. Dambose (inosite)	256
VI. Scyllite	257
VII. Quercine	258
VIII. Bergénine ou bergénite	258
B. Substances qui possèdent plus d'hydrogène que n'en exige la formule d'un hydrate de carbone.....	258
a. Substances qui se rapprochent des glycoses par leurs propriétés, mais qui renferment cependant en moins un atome d'oxygène	258
I. Isodulcîte ou rhamnose	258
b. Substances qui se rapprochent de l'inosite par leurs propriétés, mais qui renferment cependant en moins un atome d'oxygène...	260
II. Quercite.....	260
Décompositions, éthers, etc.....	261, 262
III. Pinite.....	263
IV. Sennite	263
V. Quinovite	264
V. — Mannite et ses isomères C ⁶ H ¹⁴ O ⁶	265
I. Mannite	260
Transformations.....	267
Combinaisons avec les bases.....	269
Chlorhydrines, etc., de la mannite. Éthers acides.....	270, 271
Éthers	271
Anhydrides	272

TABLE DES MATIÈRES

761

<i>Mannitane</i>	273
<i>Mannide</i>	274
II. <i>Dulcité</i>	275
Combinaisons de la dulcité.....	277
Chlorhydrines, etc., éthers	277
<i>Dulcitane</i>	276, 278
III. <i>Perséite</i>	279
IV. <i>Sorbite</i>	279
V. <i>Arabite</i>	280
VI. Appendice	280
A. <i>Tableau des quantités en milligrammes des différents sucres qui, d'après Soxhlet, correspondent à 1 centimètre cube des dissolutions alcalines des sels métalliques, lorsque les sucres sont en solution à 1 0/0 et que les solutions des sels métalliques sont employées sans être étendues.</i>	280
B. <i>Tableau des points de fusion, déterminés jusqu'à ce jour, des dérivés phénylhydraziniques des sucres et des substances analogues</i>	281

DEUXIÈME SECTION

SACCHARINES ET ACIDES DÉRIVÉS DES HYDRATES DE CARBONE. — SUBSTANCES RENFERMANT SIX ATOMES DE CARBONE, VOISINES DES HYDRATES DE CARBONE, ET LE PLUS SOUVENT OBTENUES EN PARTANT DE CEUX-CI, QUI NE SONT CEPENDANT PAS NEUTRES COMME EUX, MAIS, OU BIEN SONT DE VRAIS ACIDES PAR ELLES-MÊMES, OU BIEN SE CHANGENT EN ACIDES PAR FIXATION D'EAU...	283
A. <i>Saccharines (et pseudo-saccharine ou sulfinide benzoïque)</i>	283
Constitution des saccharines et des acides sacchariniques	284
I. <i>Saccharine et acide saccharinique</i> proprement dits.....	285
Saccharone, acide saccharonique	287
II. <i>Isosaccharine, acide isosaccharinique</i>	288
III. <i>Métasaccharine, acide métasaccharinique</i>	289
B. <i>Acides et leurs lactones</i>	290
Constitution, isoméries	291
a. <i>Acides hexatomiques et monobasiques C⁶H¹²O⁷ et leurs lactones C⁶H¹⁰O⁶, c'est-à-dire l'acide gluconique et ses isomères</i>	292
I. <i>Acide gluconique</i>	292
Sa réduction	294
Sels et éthers	294
II. <i>Acide galactonique et sa lactone</i>	296
Ses sels et éthers.....	297
III. <i>Acide arabinose-carbonique</i>	297
IV. <i>Acide mannitique</i>	298
Appendice aux acides gluconiques. <i>Acide arabonique</i>	299
b. <i>Acides hexatomiques et bibasiques C⁶H¹⁰O⁸, et leurs lactones C⁶H⁸O⁷ et C⁶H⁶O⁶, acide saccharique et ses isomères</i>	300
I. <i>Acide saccharique et lactone saccharique</i>	300
Préparation.....	301
Décompositions de l'acide saccharique.....	303
Sels de l'acide saccharique.....	303
Éthers	305
II. <i>Acide mucique</i>	306
Décompositions de l'acide mucique	307
Acide muconique et ses dérivés	308
Sels de l'acide mucique.....	310
Éthers	312

II bis. Acide paramucique.....	313
III. Acide isosaccharique.....	313
IV. Acide métrasaccharique et difactone métrasaccharique.....	315
V. Acide parasaccharique.....	316
<i>c.</i> Acides pentatomiques et monobasiques $C^6H^{10}O_7$ et leurs lactones $C^6H^8O^6$. — Acide glycuronique.....	317
<i>a.</i> Acide trichloréthylglycuronique.....	319
<i>b.</i> Acide trichlorobutylglycuronique.....	320
<i>c.</i> Acide triméthylcarbinolglycuronique.....	321
<i>d.</i> Acide diméthylcarbinolglycuronique.....	321
<i>e.</i> Acide camphoglycuronique.....	321
<i>f.</i> Acide orthoquinobenzylglycuronique.....	321
<i>g.</i> Acide quinéthonique.....	322
<i>h.</i> Acide euxanthique.....	322
Substances lévogyres contenues dans l'urine.....	322

DEUXIÈME PARTIE

<i>Introduction, nomenclature, composition</i>	327
<i>Propriétés générales</i>	328
<i>Propriétés optiques</i>	329
<i>Constitution des glycoses</i>	333
<i>Configuration des glycoses, asymétrie</i>	336
<i>Tableau de la configuration des aldo-hexoses</i>	340
— — des mannites (hexites).....	341
— — des acides sacchariques ou muciques (tétroxyadiques).....	343
— — des cétooses.....	345
— — du rhamnose, de l'acide glucuronique, etc.,.....	345
— — des pentoses.....	345
— — des pentites.....	346
— — des acides trioxyglutariques.....	347
— — des tétrooses.....	348
— — des trioses.....	349
<i>Poids moléculaire des hydrates de carbone, méthode cryoscopique, etc.</i>	349
Synthèse des hydrates de carbone	353
I. Procédés d'oxydation et de réduction dans le groupe des sucres.....	354
II. Réactions avec la phénylhydrazine.....	356
III. Transformation des acides les uns dans les autres par chauffage avec des bases organiques (quinoléine, pyridine).....	359
IV. Synthèse des vrais glycoses (hexoses) à l'aide de substances renfermant moins d'atomes de carbone.....	360
<i>Formation des hydrates de carbone dans la nature</i>	363
<i>Synthèse des sucres renfermant plus d'atomes de carbone en partant des sucres plus simples</i>	366
<i>Synthèse d'agrégats plus complexes par la combinaison mutuelle des glycoses</i>	367
<i>Chaleur de combustion des hydrates de carbone</i>	368
<i>Fermentation</i>	370
<i>Démolition de la molécule des glycoses</i>	371
<i>Coup d'œil sur les hydrates de carbone considérés individuellement</i>	372
Recherche et séparation des hydrates de carbone par leurs réactions chimiques	373

TABLE DES MATIÈRES

763

a. Recherche des hexahydrates de carbone en général.....	374
b. — des pentoses.....	374
c. — du glucose (dextrose).....	374
d. — du fructose (lévulose).....	375
e. — du galactose.....	375
f. — du mannose.....	376
Hydrolyse des hydrates de carbone complexes.....	376

PREMIÈRE SECTION

HYDRATES DE CARBONE ET LEURS DÉRIVÉS.....	379
I. — MONOSACCHARIDES OU GLYCOSÉS.....	379
I. <i>Dioses</i> C ² H ⁴ O ²	379
II. <i>Trioses</i> C ³ H ⁶ O ³	379
Glycérose.....	379
Acétylcarbinol.....	381
III. <i>Tétroses</i> C ⁴ H ⁸ O ⁴ , érythrose.....	381
Phényltétrose.....	331
IV. <i>Pentoses ou pentaglycosés</i> C ⁵ H ¹⁰ O ⁵	381
a. <i>l-Arabinose</i>	384
b. <i>d-Arabinose</i>	390
<i>i-Arabinose</i>	390
c. <i>Ribose</i>	391
d. <i>l-Xylose</i> ou sucre de bois.....	392
<i>i-Xylose</i>	395
Réactions des pentaglycosés.....	395
V. <i>Hexoses</i> C ⁶ H ¹² O ⁶ (<i>glycosés ordinaires ou hexaglycosés</i>).....	398
A. <i>Aldoses</i>	398
A. <i>Glucose</i>	398
a. <i>d-Glucose</i> (<i>glucose, glycose, dextrose, sucre de raisin</i>).....	399
Sa présence dans l'organisme végétal, animal ou humain.....	399
Préparation.....	402
Rotation spécifique.....	403
Décompositions.....	404
Fermentation, etc.....	405
Oxydation.....	405
Réduction.....	405
Combinaisons.....	406
Glycosides artificiels des alcools.....	404
Dédoublément des glycosides par les ferments.....	409
Glucose-mercaptals.....	410
Combinaisons particulières.....	410
Chloraloses.....	412
Combinaisons avec les acides.....	414
— — la phénylhydrazine.....	416
Glycosone.....	417
Combinaisons avec la guanidine, l'hydroxylamine, etc.....	417
Réactions.....	420
Réactions avec la phénylhydrazine.....	422
Essai au naphтол.....	423
Essai au furfurol.....	423
Dosage par la liqueur de Fehling.....	425
— — Soldaini.....	425
Autres essais (surtout pour la physiologie).....	428

Appendice au d-glucose	429
α . Anhydroglucose ou lévoglucosane	429
β . Glycosamine	430
b. l-Glucose	431
c. i-Glucose	432
B. Mannose	432
a. d-Mannose	432
b. l-Mannose	436
c. i-Mannose	437
C. Gulose	438
a. d Gulose	438
b. l-Gulose	438
c. i-Gulose	439
D. Idose	439
E. Galactose	440
a. d-Galactose. Provenance, propriétés, combinaisons, recherches qualitative et quantitative	440
b. l-Galactose	445
c. i-Galactose	445
F. Talose	445
B. Cétoses	446
G. Fructose	446
a. d-Fructose, lévulose ou sucre de fruits	446
Rotation spécifique	447
Décompositions	449
Combinaisons	449
Réactions et dosage	451
b. l-Fructose	453
c. i-Fructose	453
Appendice : formose, etc	454
Sucre interverti	456
Dosage	458
H. Sorbose	459
Appendice aux hexoses : Rhamnose $C^6H^{12}O^5$	460
Fucose $C^6H^{12}O^5$	463
Quinovose $C^6H^{12}O^5$	464
Rhamnohexose $C^7H^{14}O^6$	465
VI. Heptoses $C^7H^{14}O^7$	466
A. Glucoheptose	466
a. α -Glucoheptose	466
b. β -Glucoheptose	467
B. Mannoheptose	467
a. d-Mannoheptose	467
b. l-Mannoheptose	468
c. i-Mannoheptose	468
C. Galaheptose	468
D. Digitalose $C^7H^{14}O^5$	469
Appendice aux heptoses	469
Rhamnoheptose $C^8H^{16}O^8$	469
VII. Octoses $C^8H^{16}O^8$	470
A. Gluco-octoses	470
a. α -Gluco-octose	470
b. β -Gluco-octose	470
B. d-Manno-octose	470
C. Gala-octose	471

Appendice aux octoses : Rhamno-octose $C^9H^{18}O^8$	471
VIII. Nonoses $C^9H^{18}O^9$	471
A. Glucononose	471
B. Mannononose	472
II — DISACCHARIDES OU SACCHAROSES (BIOSES DES GLYCOSES) $C^{12}H^{22}O^{11}$	472
A. Sucre de canne ou saccharose	472
Provenances	472
Fabrication en grand	475
Formation des mélasses	477
Propriétés	478
Pouvoir rotatoire	479
Décomposition du saccharose	480
Inversion par les acides	482
Fermentation	483
Inversion par les ferments	484
Combinaisons, sucrates ou saccharates, etc.	484
Réactions	486
Dosage quantitatif	487
Polarisation directe	487
Polarisation avec inversion	488
Dosage par la liqueur de Fehling après inversion	492
Dosage par fermentation	492
Dosage du sucre dans les betteraves	493
B. Lactose ou sucre de lait	495
Dosage	497
Appendice : <i>tewfikose</i>	498
C. Maltose	498
D. Isomaltose	500
Osazone	501
E. Agavose	503
F. Tréhalose	503
G. Mélibiose	504
H. Touranose	505
I. Cellulosine	506
III. — POLYSACCHARIDES	507
Trisaccharides cristallisables	507
A. Raffinose, mélitose	507
Combinaisons	509
Réactions	510
Dosage	511
B. Mélézitose	512
C. Stachyose	513
Polysaccharides incristallisables ou difficilement cristallisables	514
a. Pentosanes	516
A. Arabane, métarabane, arabinone	516
B. Xylane ou gomme de bois	517
Pentosanes en général	519
b. Hexosanes	521
Glucosanes ou glucanes	521
I. Amidon	521
Préparation, propriétés	523
Décomposition	524
Transformation par les acides	525
Transformation par les ferments	526

<i>Transformation par le malt</i>	527
Amylodextrine	529
Erythro-dextrine	529
Achroodextrine	530
Isomaltose	530
Remarques diverses	531
<i>Iodure d'amidon</i>	532
Autres combinaisons de l'amidon	534
Dosage	534
II. Glycogène	538
III. Dextrane	541
IV. Paradextrane	541
<i>Para-isodextrane</i>	542
<i>Pachymose</i>	542
XV. Hydrocellulose	543
XVI. Gomme de miel	543
Mannane	543
<i>Gomme à mannane de la levure</i>	545
Galactanes	546
<i>β-Galactane</i>	546
<i>Paragalactane</i>	547
<i>Amyloïdes</i>	547
Lévulanes	548
I. <i>Fructosine</i>	548
II. <i>Lévilane</i>	548
III. Inuline , ses dérivés et satellites	548
a. Inuline	548
b. <i>Pseudo-inuline</i>	551
c. <i>Inuléline</i>	551
d. <i>Hélianthénine</i>	552
e. <i>Synanthrine</i>	552
IV. Lévosine	552
V. Léviline	553
VI. Phléine , graminine	554
VII. Irisine , triticine , sinistrine	554
Mucilage végétal	556
<i>Mucilage du salep</i>	557
Substances pectiques	557
Composition	558
Constitution	558
Hydrolyse, réaction des pentoses	560
Callose	562
Produits dérivés des gommés	562
Cellulose C ₆ H ₁₀ O ₅	563
Généralités, hémicelluloses	563
Constitution	566
Préparation	567
Tunicine	568
Cellulose des champignons, mycosine, chitine	568
Propriétés	569
Décompositions	569
Combinaisons	572
Nérocelluloses	572
Matières explosives, celluloid	573
Éthers acétiques, dérivés sulfurés, etc	575

Dosage	576
Dosage d'après Lange	577
Méthode des fibres brutes (Holdefeiss, Hœnig, Gabriel).....	578
Oxycellulose	580
Substances ligneuses, lignine	582
Réactions de la lignine	584
Acides ligniques	586
Lessives de sulfite.....	587
Nombre de méthyle	588
Substances humiques	588

DEUXIÈME SECTION

MANNITES ou alcools des glycoses	590
I. Pentites $C^5H^{12}O^5$	590
a. l-Arabite	590
b. Xylite	591
c. Adonite	591
Appendice : rhannite $C^6H^{14}O^5$	592
II. Hexites ou mannites proprement dites $C^6H^{14}O^6$	593
a. Mannite	593
α. d-Mannite	593
Combinaisons	595
Mannitane $C^6H^{12}O^5$ et mannide $C^6H^{10}O^4$	597
β. l-Mannite.....	597
γ. i-Mannite ou α-acrite	598
b. Dulcite	598
c. Sorbite	599
α. d-Sorbite	599
β. l-Sorbite.....	601
d. Talite	601
α. d-Talite	601
β. i-Talite	602
Appendice : rhamnohexite	602
III. Heptites, $C^7H^{16}O^7$	603
a. α-Glucoheptite	603
b. Mannoheptites.....	603
α. d-Mannoheptite ou perséite.....	603
β. l-Mannoheptite	604
γ. i-Mannoheptite	605
IV. Octites, $C^8H^{18}O^8$	605
a. α-Gluco-octite	605
b. d-Manno-octite.....	605
V. Nonite	605
Glucononite	605
DÉRIVÉS DE L'HEXAMÉTHYLENE CYCLIQUE	606
I. Inosites $C^6H^{12}O^6$	606
a. Inosite ordinaire ou inactive	606
Méthyl-i-inosite ou bornésite.....	607
Diméthyl-i-inosite ou dambonite.....	607
b. Inosite dextrogyre, d-inosite ou β-inosite	607
Méthyl-d-inosite (pinite, sennite, matézite).....	608
c. Inosite lévogyre	609
Méthyl-l-inosite ou québrachite.....	609

<i>d. Inosite racémique ou r-inosite</i>	610
II. Quercite $C^6H^{12}O_6$	611
III. Phloroglucite $C^6H^{12}O^3$	612
IV. Quinite $C^6H^{12}O^2$	612
Appendice : <i>Glycol tétrahydronaphtylénique</i> , $C^{10}H^{12}O^2$	612

TROISIÈME SECTION

ACIDES DE DIVERSES NATURES DÉRIVÉS DES HYDRATES DE CARBONE	613
A. ACIDES SACCHARINIQUES $C^6H^{12}O^6$ ET SACCHARINES $C^6H^{10}O^5$ (acides pentatomiques et monobasiques à 6 atomes de carbone, et leurs lactones) ..	613
I. Saccharine et <i>acide saccharinique</i>	613
II. Isosaccharine et <i>acide isosaccharinique</i>	614
III. Métasaccharine	614
IV. Parasaccharine et <i>acide parasaccharinique</i>	615
B. ACIDES GLYCONIQUES (acides monobasiques dérivés des glycoses par oxydation ménagée)	616
a. Acides pentoniques $C^6H^{10}O^6$	616
I. Acide arabonique	616
II. Acide xylonique	617
III. Acide ribonique	618
Appendice : acide rhamnonique $C^6H^{12}O^6$	619
<i>Acide phényltrioxybutyrique</i>	621
<i>Acide isoarabique</i>	621
b. Acides hexoniques ou glyconiques proprement dits , $C^6H^{12}O^7$..	622
I. Acide gluconique	622
α. <i>Acide d-gluconique</i>	623
β. <i>Acide l-gluconique</i>	624
γ. <i>Acide i-gluconique</i>	625
II. Acide mannonique	625
α. <i>Acide d-mannonique</i>	626
β. <i>Acide l-mannonique ou arabinose-carbonique</i>	627
γ. <i>Acide i-mannonique</i>	627
III. Acide gulonique	628
α. <i>Acide d-gulonique</i>	628
β. <i>Acide l-gulonique ou xylose-carbonique</i>	629
γ. <i>Acide i-gulonique</i>	630
IV. Acide idonique	630
V. Acide galactonique	630
α. <i>Acide d-galactonique</i>	630
β. <i>Acide l-galactonique</i>	631
γ. <i>Acide i-galactonique</i>	632
VI. Acide talonique	632
VII. Acide chitonique	633
<i>Acide chitamique</i>	634
<i>Acide chitarique</i> $C^6H^{10}O^6$	634
Appendice : acides rhamnohexoniques $C^7H^{14}O^7$	635
<i>Acide α-rhamnohexonique</i>	635
<i>Acide β-rhamnohexonique</i>	636
Acide glucuronique ou glycuronique $C^6H^{10}O^7$ et sa lactone $C^6H^8O^6$..	637
Acide oxygluconique $C^6H^{10}O^7 + 2H^2O$	640
Maltol $C^6H^8O^3$	641
c. Acides heptoniques , $C^7H^{14}O^8$	642

I. Acides glucoheptoniques	642
α . Acide α -glucoheptonique ou dextrose-carbonique	642
β . Acide β -glucoheptonique	643
II. Acides mannoheptoniques	643
α . Acide d-mannoheptonique	643
β . Acide l-mannoheptonique	645
γ . Acide i-mannoheptonique	645
III. Acide galaheptonique ou galactose-carbonique	645
IV. Acide fructoheptonique ou lévulose-carbonique	646
Appendice	647
Acide rhamnoheptonique $C^8H^{16}O^8$	647
Mono-aldéhyde galapentoxypimélique $C^7H^{10}O^7$	648
d. Acides octoniques $C^8H^{16}O^9$	648
I. Acide gluco-octonique	648
α . Acide α -gluco-octonique	648
β . Acide β -gluco-octonique	649
II. Acide d-manno-octonique	649
Appendice : acide rhamno-octonique $C^9H^{18}O^9$	650
e. Acides nononiques, $C^9H^{18}O^{10}$	651
I. Acides gluconononiques	651
Acides α - et β -gluconononiques	651
II. Acide mannonononique	651
C. Acides dérivés des bioses	652
I. Acide maltobionique $C^{12}H^{22}O^{12}$	652
II. Acide lactobionique $C^{12}H^{22}O^{12}$	652
III. Acide maltose-carbonique $C^{18}H^{24}O^{13}$	653
IV. Acide lactose-carbonique $C^{18}H^{24}O^{13}$	653
D. ACIDES BIBASIQUES DÉRIVÉS DES SUCRES	654
I. Acides trioxyglutariques $C^5H^8O^7$	654
I. Acide arabino-trioxyglutarique	654
II. Acide xylo-trioxyglutarique	655
III. Acide ribo-trioxyglutarique	656
II. Acides tétroxyadipiques, sacchariques ou glycosacchariques $C^6H^{10}O^8$	656
I. Acides glucosacchariques	656
α . Acide d-saccharique, $C^6H^{10}O^8$ et sa lactone-acide $C^6H^8O^7$	657
β . Acide l-saccharique	658
γ . Acide i-saccharique	659
II. Acides mannosacchariques	659
α . Acide d-mannosaccharique	660
β . Acide l-mannosaccharique	661
γ . Acide i-mannosaccharique	661
III. Acides galactosacchariques	661
α . Acide mucique	661
Lactone-acide mucique $C^6H^8O^7$ (acide parasmucique)	663
Acide déhydromucique $C^6H^4O^5$	663
Produits résultant de l'action du perchlorure et de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide mucique	664
Acide muonique $C^6H^6O^4$	665
Acide dichloromuonique $C^6H^4Cl^2O^4$	666
Acide hydromuonique $C^6H^8O^4$	666
Acide dibromadipique $C^6H^8Br^2O^4$	667
Sels, éthers et autres combinaisons de l'acide mucique	668
β . Acide allemucique	669
γ . Acide talomucique	670
a. Acide d-talomucique	670

<i>b.</i> Acide l-talomucique.....	671
<i>δ.</i> Acides isosaccharique $C^6H^6O^7$ et norisosaccharique $C^6H^{10}O^8$	671
III. Acides pentoxypiméliques $C^7H^{12}O^9$	673
<i>α.</i> Acide glucopentoxypimélique.....	673
<i>a.</i> Acide α -glucopentoxypimélique.....	673
<i>b.</i> Acide β -glucopentoxypimélique.....	674
<i>β.</i> Acide mannopentoxypimélique.....	675
<i>γ.</i> Acide galapentoxypimélique.....	675
E. Acide tétroxy-normalbutane-tricarbonique $C^7H^{10}O^{10}$	675
Acide cannique $C^{14}H^{16}O^{13} + H^2O$	676
Appendice : matières sucrées de la série aromatique, méthylsaccharine, dulcine, sucrol, crystallose.....	677
<i>Bibliographie</i>	679
<i>Table alphabétique des matières</i>	737
<i>Table analytique des matières</i>	755
<i>Errata</i>	771

~~UNIVERSITÄT~~

ERRATA

- Page 70, ligne dernière, supprimer la virgule après *surnageant*.
- 71, — 8, en remontant.
 - 71, — 7, — — — au lieu de : *coloré*, lire : *colorée*.
 - 74, — 19, — — — substances, lire : *substances*.
 - 119, — 1, au lieu de : *papier, parchemin*, lire : *papier-parchemin*.
 - 133, — 22, — — — $C^{12}H^{22}O^{11}, 2SrO$, — $C^{12}H^{22}O^{11}, SrO$.
 - 288, — 8, après *soluble*, mettre une virgule.
 - 297, — 20, au lieu de : $7HO$, lire : $7H^2O$.
 - 315, — — — mettre : (2) en tête de la note.
 - 331, — 12, en remontant, au lieu de : *et la rotation*, lire : *à la rotation*.
 - 333, — dernière — — — *heptane-heptolals*, lire : *heptane-hexolals*.
 - 356, — 9, au lieu de : *phényglycosazone*, lire : *phénylglycosazone*.
 - — — 10. — — — $CH^{12}O^5 = Az^2HC^6H^b + H^2O^6$, lire :
 $C^6H^{12}O^5 = Az^2HC^6H^b + H^2O$.
 - 359, — 7, en remontant, au lieu de : *de mannose*, lire : *du mannose*.
 - 407, — 5, au lieu de : *configuration*, lire : *configuration*.
 - 424, — 5, après *naphtol*, mettre une virgule!
 - 447, — 4, au lieu de : *sucre doux des fruits*, lire : *sucre des fruits doux*.
 - 475, — 8, — — — *grains*, lire : *germes*.
 - 495, — 18, — — — *gamooses*, lire : *gamousses*.
 - 498, — 22, — — — *gamoose*, — *gamousse*.
 - 509, — 5, en remontant, au lieu de $C^{18}H^{32}O^6$, lire : $C^{18}H^{32}O^{16}$.
 - 520, — 15, au lieu de : *substances*, lire : *celluloses*.
 - 623, — 5, — — — $[]_D$, lire : $[\alpha]_D$.
 - 629, — 1, avant : *rotation*, mettre : *la*.
 - 640, — 4, en remontant, au lieu de : *s'en distingue*, lire : *s'en distinguant*.
 - 647, — 11, au lieu de : *heptatomiques*, lire : *heptatomique*.
 - 669, — 2, — — — C^6HO^4 , lire : $C^6H^4O^4$.
-