

Annales de chimie *B. Béchamp*
1284
SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DU NORD DE LA FRANCE. *de la Société de chimie*
(19)

RECHERCHES
SUR LES
MODIFICATIONS MOLÉCULAIRES
OU ÉTATS ISALLOTROPIQUES
DE LA MATIÈRE AMYLACÉE

Par M. A. BÉCHAMP.

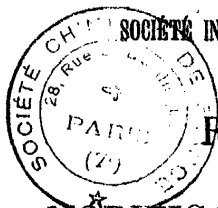


1343

LILLE,
IMPRIMERIE L. DANIEL,
1884.

-1284

191



SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DU NORD DE LA FRANCE.

RECHERCHES

SUR LES

MODIFICATIONS MOLÉCULAIRES

OU ÉTATS ISALLOTROPIQUES

DE LA MATIÈRE AMYLACÉE

Par M. A. BÉCHAMP.



Peu de principes immédiats d'origine végétale ont été plus étudiés que la matière amylacée : elle n'en est pas moins très mal connue, ainsi qu'en témoignent plusieurs travaux assez récents.

Il serait trop long de donner, même en résumé, les résultats des recherches d'un grand nombre de savants sur ce sujet, soit au point de vue purement chimique, soit au point de vue botanique et descriptif. On trouvera dans le beau et grand mémoire de Payen (1), tous les renseignements désirables jusqu'au moment où lui-même s'en est occupé. Il y rappelle les observations des savants les plus illustres, tels que Leeuwenhoek, Irvine, Vauquelin, Kirchoff, Dombasle, Gay-Lussac, Thenard, Gauthier de Claubry et Collin, Saussure, Guérin-Varry, Lassaigue, Dubrunfaut, Raspail, Guibourt, Caventou, Dumas, Biot, Persoz, Beudant, Braconnot, Turpin, Dutrochet, Pelouze. On lira aussi avec fruit les rapports de Thenard, de M. Dumas et de Robiquet, de M. Chevreul sur plusieurs de ces travaux et sur celui de Payen lui-même.

(1) *Annales des Sciences naturelles*, 2^e série, t. X, p. 8, Botanique (1838).

Longtemps après Payen, l'étude de la matière amylacée m'a également beaucoup occupé⁽¹⁾; c'est à elle que se rattache la communication que j'ai l'honneur de faire aujourd'hui à la Société industrielle.

La matière amylacée, tout le monde le sait, est très répandue dans le règne végétal, et dans plusieurs parties des plantes : dans les racines, dans les tiges souterraines ou rhizômes, dans les tubercules, dans les bulbes, dans la moëlle de certains palmiers, dans les fruits, dans les graines ou semences, etc.

Structure du granule amylacé. — Quelle que soit son origine, la fécule ou l'amidon constitue une poudre blanche qui, sous le microscope, apparaît comme formée de granules ou globules de dimensions fort diverses, depuis le diamètre de 185 millièmes du millimètre jusqu'à 2 millièmes de millimètre, ainsi que Payen l'a constaté par des mesures nombreuses.

La manière dont se constitue le granule amylacé parait être la suivante : Au début apparaît, dans l'organe ou la cellule où la substance s'accumule, une forme vésiculaire qui s'accroît par pénétration de nouvelle matière dans son intérieur, de sorte que les couches externes sont les plus anciennes, les internes les plus récentes. Le fait de cette espèce de structure a été mis hors de doute par Payen, en opérant sur le globule amylacé du *Canna discolor*. De là résulte que les différentes parties de ce globule sont inégalement denses et inégalement attaquables par les réactifs.

On a beaucoup varié sur la question de savoir si le granule amylacé est homogène dans toute ses parties; s'il contient une matière liquide ou soluble dans une enveloppe cellulaire comme le croyait Raspail.

Mais il faut bien préciser les diverses manières de voir des savants afin de comprendre ce que j'ai à vous en dire à mon tour.

La matière amylacée naturelle, féculés, amidons, à l'état de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLVIII, p. 458 (1856).

granules est insoluble dans l'eau froide. Il s'agit de savoir si cette insolubilité est dépendante de la structure du granule ou bien de la nature même de sa substance.

Leeuwenhoeck, dit-on, croyait le granule amylicé de nature cellulaire, c'est-à-dire formé d'un tégument insoluble renfermant une matière soluble ; plus tard on en vint, par des observations non moins superficielles « à assimiler la substance interne de l'amidon à la gomme et la partie extérieure à des téguments ligneux, et ce fut là, dit Payen, un pas rétrograde qui eut une longue portée (1). »

Persoz (2) s'exprime comme ceci au sujet de la structure et de la composition du granule d'amidon. « Avant que M. Raspail, dit-il, eut fait voir que les amidons doivent être considérés comme des organes végétaux, et que, triturés et délayés dans l'eau, ils cèdent à celle-ci une partie de leur propre matière, les chimistes considéraient les granules amylicés comme un principe immédiat. M. Chevreul, en discutant les résultats intéressants obtenus par ce célèbre micrographe, proposa de désigner la partie de l'amidon insoluble dans l'eau froide par le nom d'*amidin*, et par celui d'*amidine*, celle qui est soluble dans ce liquide. Aujourd'hui les chimistes et les physiologistes s'accordent à considérer les granules amylicés comme étant de nature complexe ; mais les uns n'y voient que des vésicules membraneuses remplies d'une substance soluble dans l'eau et à laquelle on a donné le nom de dextrine ; tandis que d'autres n'y voient qu'une matière hétérogène déposée par couches concentriques et comme par intermittence, qui jouiraient de cohésions différentes. » Persoz a toujours admis la première alternative ; il partageait la manière de voir de Leeuwenhoeck et de Raspail.

C'est encore, malgré l'opinion de Payen, malgré des démonstrations, à mon avis concluantes, que j'ai autrefois données, la manière de voir de plusieurs savañts. Il y a donc lieu de fournir de nouvelles

(1) Payen, *loc. cit.*, t. X, pages 40 et 65.

(2) *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*, t. I, p. 286.

preuves de l'homogénéité de la matière amylacée dans le granule d'amidon ou de féculé.

Auparavant il faut démontrer que le granule de féculé ou d'amidon ne possède pas la constitution d'une vésicule membraneuse remplie d'une matière liquide ou soluble dans l'eau.

Biot a fait voir (1) que les grains de féculé, examinés au microscope entre deux prismes de Nicol dont les sections principales sont croisées rectangulairement, c'est-à-dire en faisant tourner l'axe jusqu'à ce que le champ de la vision devienne noir dans toute les parties où la marche des rayons lumineux n'est pas interrompue par les granules féculents, on voit dans chaque grain une croix noire dont les branches se coupent dans son hile, et paraissent droites ou courbes, selon que l'axe de génération du globule se présente droit ou oblique vers l'œil. En interposant entre les deux nicols une lame sensible de quartz ou de sulfate de chaux convenablement orientée, tous les secteurs qui paraissent noirs avant cette interposition, se montrent alternativement rouges, jaunes, bleus ou verts, selon la direction du plan tangent aux couches des grains de féculé et, dit Biot « leur ensemble dans le champ de la vision, présentent un des plus beaux spectacles physiques que l'on puisse voir. » C'est là un caractère lamellaire qui se manifeste de même par les modifications qu'il produit dans les couleurs propres des lames mêmes cristallisées que l'on interpose dans le trajet des rayons entre les deux nicols.

Biot a conclu de ses observations que « ces caractères de direction relatifs à des plans méridiens ne pourraient évidemment résulter de l'existence d'un liquide intérieur à ces globules : ils ne conviennent qu'à un système régulièrement agrégé par l'organisation. » Conséquemment il conclut que le globule amylacé est « composé de couches solides, transparentes, intimement superposées, distinctes entre elles par leur densités propres ou par leur mode d'apposition, et constituées par sections méridiennes autour d'un même point de

(1) *Annales de Chimie et Physique*, 3^e série, t. XI, p. 400.

la superficie du globule que l'on a nommé l'ombilic » ou le hile. « Et cette structure est localement fixe, car les effets qu'elle produit sur la lumière polarisée subsistent sans modification dans chaque fragment d'un globule brisé. » Tant que ces globules, dit encore Biot, conservent leur état d'agrégation naturel « ils ne sont pas solubles dans l'eau. » Et Payen (1) avait déjà fait voir que l'interprétation de Biot était fondée, en montrant ces couches et en constatant leur insolubilité. Cette démonstration je l'ai également fournie dans mon Mémoire de 1856. Mais il est un point de la conclusion de Biot que je n'ai pas trouvé exact. On peut faire perdre aux granules amylicés leur état d'agrégation et les effets que cet état produisait sur la lumière polarisée, sans que, pour cela, leur substance devienne soluble; d'un autre côté, ils peuvent conserver le même mode d'agrégation, leur structure par conséquent, manifester les mêmes effets optiques et, néanmoins, devenir solubles.

Les mêmes phénomènes se manifestent dans les granules amylicés de l'arrow-root, du blé, du maïs, du *gingko biloba*, mais avec des caractères particuliers qui ont été mis à profit pour les distinguer dans les falsifications des farines.

On peut donc soutenir que les granules des fécules et des amidons sont construits sur le même plan. Je me suis servi de l'intéressante observation de Biot pour étudier les modifications qu'ils subissent avant que leur substance perde son insolubilité. Mais on se tromperait étrangement si l'on croyait pouvoir vérifier sur l'amidon du blé les observations et les expériences exécutées sur la fécule de pomme de terre par exemple; car bien que construits sur le même plan, ils ne le sont pas absolument de la même manière; et il en est ainsi pour les produits de diverses autres origines. Pour que la croix de polarisation apparaisse sûrement et nettement il faut, ainsi que Biot l'avait déjà remarqué, que les granules aient subi une préparation préalable. Les observations ne deviennent comparables

(1) *Loc. cit.* p. 68 et suivantes.

que si l'on opère sur des amidons ou fécules de même origine et d'une pureté suffisante; c'est ainsi que l'on a pu dire, dans un dictionnaire de chimie (1) que « les granules de fécule de blé ne présentent aucun phénomène » optique semblable à celui qu'offre le granule de fécule de pomme de terre. Il peut arriver, en effet, que les fécules commerciales soient souillées d'impuretés qui empêchent d'apercevoir la croix de polarisation.

1. *Préparation de la fécule ou de l'amidon destinés à des expériences de précision.* La matière amyliacée, dans les granules naturels, est insoluble d'une insolubilité absolue; elle est telle, que l'eau bien exactement filtrée qui a séjournée sur eux, ne se colore pas en bleu par la teinture d'iode, et l'on sait combien cette réaction est sensible. Eh bien ! on trouve chez les marchands de comestibles de la fécule d'une grande blancheur et, en apparence très pure dont l'infusion aqueuse exactement filtrée se colore vivement en bleu par l'iode. J'ai soumis à un lavage soigné 200 grammes d'une telle fécule et il a fallu consommer deux litres d'eau distillée avant d'obtenir une eau de lavage ne se colorant plus. La quantité de matière dissoute avait atteint 2 g., 63, près de 1,5 pour cent.

Ce traitement même ne suffit pas toujours pour que la croix de polarisation apparaisse. Il faut après le lavage à l'eau, délayer la matière dans une solution étendue de carbonate de soude (4 à 5 grammes de carbonate cristallisé, par litre d'eau distillée), filtrer, laver à grande eau, puis à l'eau acidulée d'acide acétique, et encore à l'eau, jusqu'à ce que toute trace d'acide soit enlevée. Enfin, la matière desséchée est soumise à un lavage à l'éther et à l'alcool. Après ces traitements la croix de polarisation apparaît toujours et la matière est complètement insoluble dans l'eau. Dans cet état, 400 gr. de fécule de pomme de terre ou d'amidon de blé n'ont plus cédé à 1000 cc d'eau distillée qu'une trace à peine pondérable de matière organique. Cependant même ainsi purifiés les granules ne

(1) Dict. de chimie de M. Wurtz.

constituent pas encore la matière amyliacée absolument pure. Je dirai tout à l'heure comment on l'obtient, mais alors le granule est détruit. Il faut donc se contenter de la purification qui laisse les granules intacts si l'on veut faire les observations dont j'ai à parler en ce moment.

II. — *Opinions récentes de deux savants touchant la constitution physique et chimique du granule de fécule.* — J'ai dit la manière de voir des premiers observateurs concernant l'hétérogénéité de la substance des granules amyliacés. Deux savants étrangers, M. Melsens et M. Naegeli partagent cette même opinion. A leurs yeux la fécule et l'amidon ne sont pas composés d'une substance unique. A cause de l'autorité qui s'attache à leur nom, je vais donner avec détail leurs expériences et leurs observations.

Selon M. Melsens « il est possible d'enlever aux grains de fécule toute la matière amyliacée colorable en bleu par l'iode, sans leur faire subir la moindre déformation. Au microscope on reconnaît parfaitement la structure de la fécule, si l'on se contente d'en juger par les apparences : les sphéroïdes ou les ellipsoïdes paraissent entièrement intacts, sans déchirures, sans échancrures sur les bords, qui restent parfaitement nets ; le hile s'aperçoit avec autant de facilité que sur la fécule normale ; les traces des lignes *d'accroissements* sont encore très distinctes et parfois plus prononcées, quoique la transparence soit plus considérable que dans le grain de fécule contenant la substance interne. Les grains de fécule ainsi vidés, mais intacts quand à leur forme apparente sous le microscope, ont perdu la propriété de se colorer directement en bleu par l'eau d'iode : celle-ci leur communique une teinte variable, virant au jaune ou au rose pâle violacé, couleur que paraît affecter parfois la *cellulose* naissante, et qu'on rencontre, mais exaltée, dans la fécule très jeune des germes de pomme de terre. Les grains auxquels on a enlevé leur contenu, mis en contact d'abord avec l'eau d'iode et traités ensuite avec précaution par l'acide sulfurique concentré, peuvent conserver leur forme et se colorer en bleu, comme s'ils ren-

fermaient des traces de fécule, ou comme si les *téguments* étaient composés de *cellulose colorable en bleu* sous l'influence de l'acide sulfurique. Tout cela peut s'expliquer jusqu'à un certain point en admettant que les *téguments*, ou mieux les *squelettes* ou *enveloppes* du grain de fécule sont de nature complexe et formés d'une matière azotée et d'une matière analogue à la cellulose, intimement juxtaposés, et peut-être séparables. Cependant si le grain de fécule vide conserve intact l'aspect de la fécule, il n'agit presque plus sur la lumière polarisée. — Les grains vidés, mais conservant leur forme, s'obtiennent en attaquant, avec précaution, la fécule de pomme de terre par les acides dilués agissant pendant longtemps à une température peu élevée, par les acides organiques, par la diastase et la pepsine ou des mélanges convenables de ces corps ».(1)

Selon M. Naegeli, qui s'est occupé du même sujet après M. Melsens, le granule de fécule est certainement constitué dans toutes ses parties par deux composés différents qui seraient en quelque sorte diffusés l'un dans l'autre. L'un bleuit par l'iode, c'est la vraie matière amylacée ; elle peut être enlevée en faisant digérer les grains de fécule dans de l'eau additionnée de salive à la température de 50 à 60 degrés. Selon l'auteur, après l'action complète, c'est-à-dire quand la salive n'enlève plus rien aux granules, ceux-ci se retrouveraient inaltérés quand à leur structure anatomique, mais totalement changés dans leurs propriétés chimiques. La partie colorable par l'iode, celle que la salive enlève, M. Naegeli propose de l'appeler *granulose*. L'autre partie, celle qui conserve la forme du granule et que l'iode ne colore pas un bleu, l'auteur la regarde comme étant de la cellulose.(2)

En sorte que, où M. Melsens est hésitant lorsqu'il compare la partie non colorable en bleu par l'iode à la cellulose, M. Naegeli est absolument affirmatif ; il la prend pour la cellulose et la présence de cette substance non suffisamment caractérisée lui suffit pour

(1) *L'Institut*, t. XXV, p. 464 (1857).

(2) *Jahresbericht über die fortschritte der Chemie*, für, 4859, p. 544.

changer même le nom de la matière amylacée et la nommer granulose.

On trouve souvent de ces conclusions hâtives dans les travaux des savants allemands ; et des savants français les acceptent trop facilement ; c'est ainsi que le mot de *granulose* a failli prendre droit de cité dans la science, grâce à un chimiste français qui s'occupait de la féculé et qui a accepté les conclusions de M. Naegeli.

Quand M. Melsens parlait de l'influence de l'acide sulfurique pour déterminer la coloration en bleu de la partie non colorable par l'iode du granule amylacé, il se souvenait sans doute des opinions du botaniste Schleiden, qui croyait convertir la cellulose en amidon, parce que cette substance, dans certaines circonstances, notamment en présence de l'acide sulfurique, se colore vraiment en bleu par la teinture d'iode. Et cette erreur est reproduite, dans le Dictionnaire de chimie de M. Wurtz, sous la signature P. S., dans les termes suivants : « En immergeant le papier à filtrer dans l'acide sulfurique concentré on observe une désagrégation et la transformation partielle de la cellulose en matière amylacée. » Et on conclut ainsi parce que la matière désagrégée a « acquis la propriété de bleuir par la solution d'iode, propriété qu'elle ne possédait pas au début. » Comme s'il suffisait, pour que deux corps soient réputés identiques, qu'ils se teignissent de la même couleur par la même matière colorante !

Il peut être industriellement intéressant de savoir avec certitude si le granule naturel de féculé ou d'amidon est ou non constitué par deux corps aussi différents que la substance colorable en bleu et celle qui ne l'est pas. Eh ! bien, Payen avait raison de soutenir l'homogénéité substantielle de la matière amylacée dans la féculé ou l'amidon ; cela est ainsi, vraiment, à quelques traces d'impuretés près.

J'avais, à un autre point de vue, à propos de recherches sur la salive et les conditions de la saccharification, étudié l'action de la salive et de la diastase sur la féculé et l'amidon en grains. Les

résultats, tout en confirmant à certains égards ceux de MM. Melsens et Naegeli, m'ont conduit à une conclusion tout opposée : ils m'ont servi à démontrer l'unité substantielle de la matière amylacée dans les granules de fécule et d'amidon.

Cette conclusion est trop importante pour que je ne la mette pas dans tout son jour. C'est pourquoi, avant d'exposer les observations concernant l'action de la salive sur la fécule, il est nécessaire de faire connaître les expériences qui les ont précédées. Ces expériences ont eu pour objet de démontrer la proposition suivante :

III. — *La matière amylacée, dans les granules de fécule, peut changer de propriétés chimiques sans que la structure du granule soit altérée.*

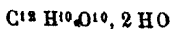
Rappelons d'abord cette conclusion de Biot : « Les granules de fécule sont insolubles dans l'eau tant qu'ils conservent leur état d'agrégation. » J'ai dit que cette conclusion n'était par tout-à-fait juste. On peut, au contraire, démontrer que *les granules de fécule peuvent conserver le même mode d'agrégation, c'est-à-dire, manifester les mêmes phénomènes dans la lumière polarisée et cesser d'être insoluble et de former l'empois.*

Rappelons encore ce fait, mis hors du doute par Payen, savoir : Dans l'état d'empois la fécule ne devient pas soluble ; chaque granule en s'hydratant, c'est-à-dire en absorbant de l'eau, se gonfle et augmente de 25 à 30 fois de volume. C'est ce gonflement qui détermine la formation de l'empois, lequel est d'autant plus consistant que le volume du liquide est moindre que le gonflement et laisse manquer d'espace aux grains amylacés dont le volume a augmenté. Et l'on sait bien, par les expériences du même savant, que l'empois gelé, s'il est assez consistant, laisse facilement échapper l'eau que les grains avaient absorbée, après qu'il est dégelé et que la masse des granules déformés apparaît comme feutrée.

Il faut bien se souvenir de ce fait, qui, tout vulgaire qu'il est, a une grande importance dans l'histoire de la matière amylacée et pour caractériser ses états allotropiques.

Cela posé, voici les expériences qui démontrent la proposition.

A. *Action de la chaleur sèche sur la fécule de pomme de terre.* — 5 grammes de fécule de pomme de terre séchée dans l'air sec, sont progressivement chauffés dans un tube taré, au bain d'huile, jusqu'à 150 degrés. La perte de poids éprouvée a été de 0^{gr},55; ce qui veut dire que la fécule séchée dans l'air sec était sensiblement de la composition exprimée par la formule :



déjà trouvée par Payen dans les mêmes circonstances. Les granules ainsi chauffés, examinés entre deux nicols, ont présenté les mêmes apparences qu'avant l'application de la chaleur.

La température du bain d'huile a été élevée à 170°, 180°, 190°, 200°, pendant une demi-heure pour chaque élévation de 10 degrés. A la fin la température a été portée à 220° et maintenue pendant quelques minutes. La perte de poids, malgré les prélèvements pour l'examen microscopique, n'a plus été que de 0^{gr},02.

Les granules ainsi chauffés, délayés dans un peu d'eau froide, apparaissent, sous le microscope, entiers et non déformés. Le hile paraît seulement s'agrandir à mesure que la température s'élève. Entre deux nicols, avec ou sans interposition de la plaque sensible, les phénomènes optiques sont exactement les mêmes qu'avant l'action de la chaleur. Pourtant, si rien ne révèle un changement de structure, la matière en a subi de notables tant physiques que chimiques.

Les granules sont devenus fragiles; comprimés entre la lame mince et le porte-objet, ils éclatent et se brisent, avec la plus grande facilité, comme un corps également dur dans toutes ses parties.

Voici en quoi consistent les changements chimiques. Les 4^{gr},4 qui restaient des granules chauffés, sont délayés dans 50 cent. cub. d'eau et le mélange chauffé peu à peu jusqu'à la température où

l'empois se forme avec la fécule naturelle, c'est-à-dire entre 70 et 80°. Or, l'empois ne se forma pas; à 80° tout était dissous; la solution étant complète, *n'était pas visqueuse*. Or, si la fécule n'avait pas subi de modification, elle aurait formé avec la proportion d'eau employée, un empois très épais.

Examinons de plus près la nature de cette modification.

Il faut d'abord rappeler que le pouvoir rotatoire de la fécule, sous la modification soluble dont je parlerai plus loin, est de :

$$[\alpha]_D = 212^{\circ}$$

et que, par un artifice dont je parlerai plus tard, il est facile de démontrer que la fécule insoluble est douée du même pouvoir rotatoire.

Or, en déterminant le pouvoir rotatoire de la substance dissoute dont il vient d'être question, j'ai trouvé :

$$\alpha_j = 9,02; \quad l = 2; \quad v = 5^{\text{cc}}; \quad p = 0^{\text{gr}}, 1095$$

d'où :

$$[\alpha]_D = \frac{v \alpha_j}{l p} = \frac{5 \times 9,2}{2 \times 0,1095} = 210^{\circ}$$

C'est là, presque le pouvoir rotatoire de la matière amylicée pure. La solution, d'ailleurs, bleuit par l'iode, mais avec une nuance de violet.

La faiblesse du pouvoir rotatoire indiquait que la substance dissoute n'était pas homogène et en contenait quelque autre d'un pouvoir rotatoire moindre que celui de la matière amylicée.

En effet, la solution ayant été évaporée à siccité, au bain marie, le résidu sec, repris par une quantité suffisante d'eau froide, ne se dissolvait pas tout entier; plus de la moitié resta insoluble. La partie dissoute est un mélange qui contient encore de la matière insoluble dans l'eau froide; une nouvelle évaporation et dessiccation, permet de l'isoler. On obtient enfin une partie de matière qui est soluble dans l'eau froide en toutes proportions.

La substance soluble dans l'eau froide, est un mélange de fécule soluble et de dextrine que l'analyse permet de séparer. C'est à la présence de cette dextrine, dont le pouvoir rotatoire est plus faible que celui de la matière amylicée, qu'il faut attribuer le fait que le mélange total a pour pouvoir rotatoire 210° .

La présence du glucose n'a pas pu être constatée parmi les produits de l'action de la chaleur sèche sur la fécule. Trois substances prennent seules naissance dans cette action :

Une matière insoluble dans l'eau froide ;

Une matière soluble dans l'eau froide ;

ayant toutes les deux le même pouvoir rotatoire que la matière du grain amylicé ;

Et une dextrine.

Je dis *une dextrine*, car il existe plusieurs substances de pouvoirs rotatoires moindres que celui de la fécule et ne bleuisant pas par l'iode, que l'on désigne par ce nom.

Il importe de distinguer dès maintenant, la substance qui est insoluble dans l'eau froide et celle qui, différente de la dextrine, s'y dissout ayant le même pouvoir rotatoire; il importe de noter qu'elles bleussent en bleu pur par la teinture d'iode.

La substance insoluble à froid, se dissout intégralement dans l'eau à $70-80^{\circ}$; elle est donc soluble par elle-même, c'est-à-dire qu'elle ne devait pas sa solubilité à la présence des deux autres qui l'accompagnaient; et il importe de noter que la solution se fait sans passer par l'état d'empois et que la liqueur limpide que l'on obtient est sans viscosité.

Une telle modification de la matière amylicée, si elle était constante et susceptible d'être produite à volonté, mériterait une désignation spéciale; provisoirement je la désigne par l'appellation *Fécule* δ .

Quant à la substance soluble dans l'eau froide, lorsqu'elle a été bien débarrassée de la modification δ , sa solubilité ne subit plus de changement par le fait de la dessiccation : c'est la *fécule soluble*; si cette modification peut être, elle aussi, obtenue à volonté, elle

méritait également d'être désignée d'une manière particulière : je l'appelle *Fécule* ϵ .

Voilà certes des changements notables ; eh ! bien, malgré ces changements, les granules de fécule avaient conservé leurs propriétés optiques. La proposition est donc démontrée : *la matière amylicée dans les granules naturels de la fécule peut changer de propriétés chimiques sans que la structure en soit altérée.*

Il sera établi plus loin que les modifications ne s'accomplissent pas également vite dans toutes les régions du granule amylicé.

B. *Action de l'acide sulfurique alcoolisé sur les granules de fécule.* — Cette expérience est semblable à celle qu'avait faite M. Maschke, par laquelle il croyait avoir transformé la fécule en *Lichénine*.

J'ai fait bouillir, au bain d'eau, à volume constant, pendant huit heures, 41^{gr},4 de fécule pure séchée à 140-170°, avec 400^{cc} d'alcool à 86° et 7 grammes d'acide sulfurique concentré. La matière amylicée a été recueillie sur un filtre taré et lavée à l'alcool pour enlever l'acide adhérent ; elle est d'une blancheur éclatante et son poids, après dessiccation à 140°, n'est plus que de 37^{gr},1 ; la perte est de plus du dixième, savoir : 4^{gr},3.

Au microscope, dans un peu d'eau, les granules paraissent entiers ; ils sont tous plus ou moins fendillés et tous, dans la lumière polarisée, entre les deux nicols, présentent toutes les apparences des granules naturels : le phénomène a même beaucoup d'éclat. Ils sont devenus extrêmement fragiles ; il suffit de frotter légèrement avec la lame mince contre le porte-objet pour les réduire en poussière : mais chaque particule de poussière se comporte, quand au phénomène de polarisation chromatique, par l'interposition de la lame sensible, comme le granule entier.

Malgré la perte de substance qu'ils ont éprouvée, les granules ont donc conservé leur structure lamellaire ; quant à leur matière elle se trouve notablement modifiée.

Soumis à un lavage à l'eau froide les 37 g. de granules modifiés ont abandonné 3 g. 8 de matière soluble; la partie non dissoute avait conservé dans chacun des granules la forme initiale et la propriété de produire le phénomène optique et de coloration par l'interposition de la lame sensible. Enfin, ces granules, se sont dissous dans l'eau à 70°-80°, sans former d'empois. C'était de la Fécule δ .

Quand à la partie dissoute, elle a été évaporée à siccité; le résidu, repris par l'eau froide, n'a cédé à celle-ci que 4 g. 5 de matière soluble; le reste était cette même fécule δ . Les produits solubles à chaud et à froid, ont d'ailleurs le même pouvoir rotatoire et leurs solutions se colorent en bleu par l'iode. Bref, dans les conditions où l'expérience a été faite, il se forme beaucoup de fécule δ et peu de fécule ϵ . (4).

C. *Action de l'acide acétique monohydraté sur les granules de fécule.* — On a chauffé, en tube scellé, pendant six heures à 400°, 40 grammes de fécule séchée dans l'air sec à 30° avec 36 grammes d'acide acétique cristallisable. La fécule restée très blanche paraissait inaltérée; recueillie sur un filtre taré elle y a été lavée avec de l'alcool à 90°. Après dessiccation à 30° dans l'air sec, la fécule a l'aspect de la fécule normale. Produit obtenu 40 g. 3.

Sous le microscope, dans l'eau, tous les grains apparaissent fendillés; l'eau les gonfle, mais la croix de polarisation et les phénomènes de polarisation chromatique s'y manifestent comme sur la fécule normale.

Toutes les conditions de l'expérience restant les mêmes, sauf l'élévation de la température qui a été maintenue pendant trois heures à 425°-430°, il y a quelque changement. La matière est

(4) Dans cette expérience une perte de substance a été observée. La matière qui représente cette perte se retrouve, en solution dans l'alcool, sous la forme d'une combinaison (sulfurique) produisant, avec la baryte, une combinaison soluble dans l'alcool, laquelle est dextrogyre, possédant la propriété de réduire énergiquement le réactif cupro-potassique. Elle fera l'objet d'un travail particulier.

moins blanche ; son poids est de 10 g. 5. Sous le microscope, les granules paraissent plus fendillés ; l'eau les gonfle sans les déformer, mais les phénomènes optiques et la croix noire n'apparaissent plus dans la lumière polarisée. Quoique le granule amylicé soit resté entier, la structure lamellaire a disparu.

Quoiqu'il en soit, dans les deux expériences il y a de la matière soluble à froid et une plus grande quantité qui se dissout seulement à 70° sans former d'empois. Mais les propriétés de la matière amylicée sont masquées par une combinaison acétique de fécule, ce qui d'ailleurs explique l'augmentation de poids signalée.

Remarque. — L'acide acétique des deux opérations a été distillé à siccité. Le résidu n'est que de 0 g. 54 ; il est brun, ne réduit pas le réactif cupropotassique, ce qui prouve l'absence de glucose ; mais il dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe avec la potasse caustique, ce qui prouve que l'acide acétique a dissous la petite quantité de matière azotée que la fécule contient.

Les autres particularités de l'action de l'acide acétique seront étudiées ailleurs, j'ai voulu seulement constater une fois de plus que « *la nature chimique de la substance du granule de fécule peut changer sans modification de sa structure lamellaire.* »

Mais, sous l'influence de l'acide acétique monohydraté et d'une température suffisante, le granule peut rester entier et la structure lamellaire, avec les phénomènes optiques, disparaître. Comme on pourrait attribuer la destruction de la structure lamellaire au phénomène chimique de la combinaison acétique qui se produit, il fallait instituer des expériences pour démontrer une proposition qui est la contraire de la précédente, savoir :

IV. *L'état d'agrégation lamellaire peut se perdre dans la granule amylicée ainsi que les effets optiques qui en résultent, sans que leur substance devienne soluble.*

La démonstration de cette proposition aura encore pour résultat de faire clairement apercevoir la fausseté de l'opinion qui voit dans

le granule d'amidon ou de fécule un *globule organisé, un organe, une cellule, un organite*, un utricule enfermant un contenu soluble. En outre les expériences qui vont être rapportées prouveront qu'une expérience qui réussit sur la matière amyliacée de telle origine ne réussit pas sur une autre. Des différences seront notées qui, un jour, sans doute, auront des applications.

Je vais étudier l'action progressive de la chaleur sur les granules amyliacés en présence de l'eau, c'est-à-dire les modifications qu'éprouvent ces granules avant leur gonflement qui constitue l'empois.

Cette étude a déjà été faite par Payen à un autre point de vue.

Fécule de pomme de terre. — Une certaine quantité de fécule est introduite dans un tube de verre avec trente fois son poids d'eau. Le tube est plongé dans un bain d'eau dont on élève progressivement la température, tandis qu'avec un thermomètre dont la boule plonge dans le mélange on empêche, en agitant sans cesse, que la fécule ne se tasse. Les granules sont, à chaque élévation de température voulue, examinés entre deux nicols, avec ou sans interposition de la lame sensible.

Température : 40 degrés. — Les grains présentent sensiblement la même apparence que dans l'eau froide.

50 degrés. — Les granules sont un peu plus volumineux, mais les phénomènes lamellaires toujours très accentués.

60 degrés. — Quelques granules sont très gonflés, et plusieurs, tout en ayant conservé leur forme, cessent de figurer la croix noire ou les phénomènes de coloration. C'est donc vers cette température que l'arrangement lamellaire et symétrique commence à disparaître. C'est dans la région du hile que débute la modification. En ce point la substance du granule devient plus transparente; le granule s'y déforme en se gonflant, mais sans se rompre et les phénomènes de polarisation ne se manifestent plus, tandis qu'ils sont très apparents dans le reste du granule. Si l'on vient à comprimer ceux-ci, en

pesant sur la lame mince, ceux-là seuls qui manifestent la croix de polarisation ou la partie de ceux qui la manifestent encore, se brisent, et chacun des fragments se polarise très nettement.

65 degrés. — Le nombre des granules qui manifestent encore la croix est très diminué.

70-72 degrés. — Tout phénomène optique a disparu.

A mesure que l'influence de la chaleur et de l'eau s'accroît, la coloration produite par l'interposition de la plaque sensible diminue d'intensité; la croix colorée apparaît plus vague et finit par disparaître.

Si pendant les observations on ajoute à la préparation, sous le microscope, un peu de solution de diastase ou de salive filtrée on assiste à un phénomène très intéressant : il n'y a que cette partie des granules qui ne manifeste plus de phénomènes de polarisation qui se dissolvent et cette partie du granule disparaît sans laisser de traces, sur quoi il y aura lieu d'insister. La partie inattaquée de chaque granule offre alors les formes les plus variées, se comportant d'ailleurs quant aux phénomènes lamellaires comme avant l'application de la chaleur.

Payen savait très bien que l'action de la diastase était d'autant plus énergique que l'empois avait été mieux préparé et l'hydratation de la fécule plus complète. Il y a peut-être là plus qu'un phénomène d'hydratation : probablement est-ce un commencement de modification moléculaire, la production d'un état allotropique particulier.

Amidon de maïs non arrivé à maturité. — Cet amidon bien purifié, présente le phénomène de la croix de polarisation d'une manière très brillante. Il a été étudié dans les mêmes conditions que la fécule de pomme de terre.

De 40 à 45 degrés pas de changement sensible : les granules deviennent seulement plus gros.

A 60 degrés une fente se produit dans le hile et la croix a toujours ce point pour centre.

A 65 degrés le phénomène de polarisation est encore très accentué sur tous les grains, quoiqu'ils soient très gonflés.

A 70°-72° tous les granules ont cessé de manifester le phénomène optique, quoiqu'ils parussent entiers.

Même dans l'empois préparé à 400 degrés, les granules d'amidon de maïs non mûr restent entiers mais très gonflés:

Anidon de blé. — C'est celui dont la structure lamellaire disparaît à la plus basse température : à 62 degrés tout phénomène de polarisation a disparu.

Il n'est pas inutile de noter que pour un même poids de matière et la même quantité d'eau, l'empois d'amidon de blé est bien moins consistant que celui de fécule de pomme de terre. Ce n'est donc pas à la substance amylicée du granule qu'il faut attribuer la consistance de l'empois, mais à son mode d'agrégation. Il sera démontré, en effet, que le granule d'amidon de blé est autrement structuré que celui de la fécule de pomme de terre.

Il est très digne d'attention que le phénomène de polarisation ne disparaisse pas, pour toutes les espèces de féculés et d'amidons, à la même température et que, toutes choses étant égales d'ailleurs, le même poids des divers amidons et féculés ne produise pas un empois de même consistance et, en outre, que le granule restant entier, le phénomène lamellaire cesse d'apparaître à des températures différentes. Mais à quoi faut-il attribuer la cessation du phénomène ? N'est-elle pas l'indice d'un changement dans la substance du granule, qui amène la destruction de la structure lamellaire par la formation d'un état soluble de la matière amylicée d'où résulte la fusion des diverses couches de ce granule ? Peut être cela deviendra-t-il évident par la suite.

Quoiqu'il en soit, la matière amylicée des granules qui ont cessé de manifester le phénomène lamellaire n'est pas devenue soluble,

ou l'est devenue seulement transitoirement. C'est ce qui deviendra évident par l'étude attentive de l'empois.

V. *La formation de l'empois est la manifestation d'une propriété de la matière amylacée pendant qu'elle est à l'état de granule de fécule ou d'amidon.* — J'ai déjà soutenu cette proposition en 1856 (1). Pour faire de l'empois il faut, de toute nécessité, se servir de granules de fécule ou d'amidon. L'empois étant obtenu, si, par un moyen quelconque, on en sépare la matière amylacée pour la faire sécher, celle-ci ne pourra plus le reformer. Cette observation a, dans ces études, une grande importance.

Nous venons de voir que le même poids de fécule de pomme de terre et d'amidon de blé, avec une égale quantité d'eau, ne fournissent pas un empois de même consistance et viscosité. La conclusion tirée de cette observation c'est que la formation de l'empois et ses propriétés dépendent de l'état d'agrégation et de la structure de la matière des granules. Mais ce n'est peut être pas la seule cause.

Je me propose de démontrer que la substance du granule amylacé naturel constitue un *état particulier*, l'état type de cette matière amylacée, qui peut être changé en un autre grâce à des influences purement physiques.

Payen a démontré que si l'on fait bouillir une partie de fécule avec cent parties d'eau, on obtient une espèce de dissolution qui est capable de traverser en partie les filtres; mais que par l'effet de la congélation seule, la matière amylacée de la solution se sépare à l'état de flocons insolubles. L'expérience de Payen, naturellement, est exacte; mais elle ne réussit qu'à une condition.

A. *De l'état de la matière amylacée dans l'empois.* — Je me suis proposé de mesurer l'effet de la température sur la matière amylacée du grain de fécule de pomme de terre transformé en empois.

(1) Mémoire cité.

L'empois a été préparé à 100 degrés avec 1 partie (9 grammes) de fécule et 30 parties d'eau ; il a été soumis à la congélation dans un mélange de glace et de sel, ce qui demande beaucoup de temps, à cause de la mauvaise conductibilité de l'empois. La masse dégelée n'était plus à l'état d'empois ; elle a été exprimée avec force et la matière feutrée, d'aspect nacré restée sur le linge, a ensuite été lavée à grande eau sur un filtre. Le liquide exprimé et l'eau de lavage ont été réunis et filtrés. La liqueur bleuit énergiquement par la teinture d'iode ; elle a été réduite à un petit volume par l'évaporation au bain-marie ; pendant la concentration des membranes insolubles le séparent ; une partie notable de matière reste dissoute ; son pouvoir rotatoire a été déterminé ; trouvé :

$$\alpha_d = 36^{\circ}, 7_{\phi}^{\prime}, \quad v = 5^{\text{cc}}, \quad p = 0^{\text{gr}}, 435, \quad l = 2, \quad [\alpha]_d = 210^{\circ}, 9_{\phi}^{\prime}$$

Une partie de la fécule est donc devenue soluble et son pouvoir rotatoire est sensiblement, celui de la fécule soluble.

Les dosages suivants expriment ce qu'est devenue la matière amylacée de la fécule de pomme de terre après la transformation en empois et la congélation de celui-ci. Les diverses substances ont été pesées après dessiccation à 100 degrés, comme l'avait été la fécule initiale.

Matière insoluble, feutrée et nacrée.....	5 ^{gr} , 8
Membranes insolubles formées pendant l'évaporation	0, 4
Substance restée dissoute.....	2, 6
	8, 8

Ainsi, près de 29 pour cent de la matière amylacée sont entrés en solution et sont restés dissous après la congélation et la concentration. Mais la matière dissoute est-elle une matière définitivement soluble ou l'est-elle seulement transitoirement ? C'est ce qu'il faut déterminer pour juger sagement l'expérience de Payen.

Que la solubilité de la substance dissoute ne soit pas permanente, cela ne fait pas de doute, puisque pendant l'évaporation une partie se sépare sous la forme de membranes insolubles. Cependant la liqueur qui a servi à prendre le pouvoir rotatoire était bien une véritable dissolution. Pour savoir si la substance dissoute jouissait d'une solubilité permanente, la liqueur a été évaporée à siccité et le résidu, séché à 100 degrés, a été repris par l'eau froide : près des deux tiers refusent de se dissoudre ; quand à la portion dissoute, évaporée à son tour, elle est aussi trouvée en partie insoluble à froid. Toutefois, la matière insoluble à froid qui provient de la solution évaporée n'est pas la même que celle qui se sépare à l'état membraneux, ni de la matière feutrée et nacrée : celles-ci sont absolument insolubles, aussi bien à froid que sous l'influence de la chaleur ; après leur dessiccation elles peuvent bien se gonfler dans l'eau, mais sans prendre l'état visqueux de l'empois ; celle-là se dissout dans l'eau vers 70 à 80 degrés, mais sans former d'empois, en une solution absolument dépourvue de viscosité ; j'ajoute que sa solution convenablement concentrée se résout bientôt en fines granulations, comme si elle cristallisait ; c'est le corps que nous connaissons déjà sous le nom de *Fécule* δ .

Il est donc évident qu'une partie de la matière amyliacée des granules se modifie par l'action de l'eau et d'une température de 100 degrés dans l'empois, 1° en une matière *transitoirement* soluble qui se sépare sous la forme de membranes pendant l'évaporation, 2° en une substance insoluble à froid, mais soluble vers 80°, sans former de solution visqueuse.

La proposition est donc démontrée et nous avons l'explication de la perte de l'état lamellaire dans les granules qui sont chauffés en présence de l'eau.

Nous verrons plus loin quelles sont les propriétés de la portion de l'empois congelé qui est restée insoluble.

L'expérience de Payen est donc vérifiée, puisque 1/10 à peine de la matière amyliacée dans l'empois est devenue soluble à froid ; il



est clair que c'est là le résultat de l'influence combinée de la chaleur et de l'eau; toutefois la quantité de cette matière soluble peut diminuer avec le temps, c'est ce que démontre l'expérience suivante.

Influence du temps sur la matière amylacée dans l'empois. — 3 g. 37 de fécule de pomme de terre, anhydre, sont transformés en empois par 30 fois leur poids d'eau distillée : c'était à Montpellier, en mars 1861. La préparation avait été faite dans un ballon qui a été scellé pendant l'ébullition ; il a été abandonné à lui-même, à la température du climat de Montpellier, pendant près de treize années. L'empois se contracta peu à peu ; un liquide clair s'en exprima et, de translucide qu'il était, il devint opaque, blanc mat. Le ballon a été ouvert en septembre 1874. Le contenu délayé dans l'eau a été jété sur un filtre et lavé avec plus de 300^{cc} d'eau distillée. Les liqueurs filtrées ne bleuisaient pas par l'iode ; elles ont été évaporées à siccité ; le résidu séché à 100 degrés ne pesait que 0 gr. 08 : il était composé d'un peu de matière organique et de cendres.

Cette expérience tranche la question de savoir si la fécule contient quelque chose de soluble dans son granule. Il faut donc dire ;

La matière amylacée est insoluble dans toutes les parties du granule de fécule ; dans l'empois, par l'influence de la chaleur un peu de matière amylacée devient transitoirement soluble, mais redevient insoluble avec le temps.

Mais on pourrait soutenir que la substance redevenue insoluble a cessé d'être de la matière amylacée ; il n'en est rien. J'ai examiné au microscope l'empois qui avait subi cette longue influence du temps : la structure des granules avait totalement disparu, la matière n'était formée que de lambeaux finement granuleux ; on n'y voyait aucune trace de micro-organismes ; elle se teignait en bleu pur, dans toute la masse, par la teinture d'iode, sans qu'aucune partie échappât à la coloration.

D'autre part, la matière insoluble dans l'eau froide a été reprise

par 20 fois son poids d'eau bouillante; à l'ébullition même, il ne se forma plus d'empois, mais quelque chose entra en solution. La liqueur filtrée, parfaitement limpide, bleuissait en bleu pur par la teinture d'iode. La solution, concentrée au bain marie, ainsi que les eaux de lavage, laissa séparer quelques pellicules insolubles, mais il resta assez de matière dissoute pour en déterminer le pouvoir rotatoire; trouvé:

$$\alpha_D = 1^{\circ},97_{\text{D}}, \quad v = 10^{\text{cc}}, \quad p = 0^{\text{gr}},047, \quad l = 2, \quad [\alpha]_D = 209^{\circ},6_{\text{D}}$$

Il y avait 0 gr. 212 de cette matière, qui possède le pouvoir rotatoire de la fécule soluble.

En somme, dans les conditions de cette expérience, la matière devenue insoluble de l'empois n'a cédé à l'eau bouillante que tout au plus 6, 5 pour cent de matière amylacée devenue transitoirement soluble, laquelle redevient insoluble par des dessications successives. L'empois récent, congelé, cède davantage après le dégel; le temps amène donc des modifications plus profondes que le froid.

La matière restée insoluble après le traitement à l'eau bouillante bleuit dans toute sa masse par la teinture d'iode; elle sera à son tour examinée plus loin.

C'est à dessin que j'insiste sur le fait de la coloration par l'iode de ces produits insolubles de la matière amylacée issus de l'empois modifiée; on verra plus tard pourquoi.

L'expérience démontre donc que l'empois contient de la matière amylacée absolument insoluble, de la matière amylacée transitoirement soluble et une très petite quantité d'une substance amylacée soluble à chaud ou à froid, mais devenant insoluble avec le temps. En outre la substance insoluble perd par la congélation ou avec le temps l'état qui la constitue empois en perdant définitivement la propriété de reproduire cet empois. Quand aux substances transitoirement solubles, leur solution n'est pas visqueuse, même concentrée.

La proposition est donc démontrée; ce qui suit confirme la démonstration.

B. *De l'état de la fécule dans une quantité assez grande d'eau pour que l'empois paraisse former une solution* — Il était intéressant de savoir si la fécule dans l'empois préparé avec une grande quantité d'eau pourrait fournir une liqueur capable de servir à la détermination du pouvoir rotatoire. L'expérience résout la question par l'affirmative.

Une partie de fécule a été transformée en empois par 60 parties d'eau, à l'ébullition soutenue pendant quelques minutes. Le surlendemain le produit a été jeté sur un filtre. La filtration est lente et il faut repasser la liqueur sur le filtre pour obtenir enfin une solution assez limpide, quoique fluorescente, pour être observée. Le pouvoir rotatoire résulte des données suivantes:

$$\alpha_D = 4^{\circ}, 15', \nu = 5^{\text{cc}}, p = 0^{\text{gr}}, 049, l = 2, [\alpha]_D = 211^{\circ}7'$$

C'est bien le pouvoir rotatoire de la fécule soluble, mais la matière dissoute n'est pas cette substance. En effet, la solution étant évaporée à siccité et le résidu chauffé à 140° , celui-ci repris par l'eau froide devient bien mucilagineux, mais il ne se redissout point, la plus grande partie est redevenue insoluble.

L'expérience a été répétée dans les conditions suivantes. 1 gr. de fécule a été transformé en empois très fluide par 400^{cc} d'eau pure, et cet empois chauffé en tube scellé pendant 12 heures à $115-120$ degrés. Une partie de la matière s'est séparée sous la forme d'une masse mucilagineuse. Jeté sur un filtre : après un certain nombre de filtrations sur le même filtre, la liqueur est assez limpide ; elle a été concentrée par évaporation dans un matras (afin d'éviter la formation des pellicules) ; après une nouvelle filtration, trouvé :

$$\alpha_D = 7^{\circ}, 16', \nu = 5^{\text{cc}}, p = 0^{\text{gr}}, 085, l = 2, [\alpha]_D = 210^{\circ}6'$$

C'est encore le pouvoir rotatoire de la fécule soluble. Sur un gramme de fécule 0 gr. 45 étaient entrés en solution ; mais, après évaporation et dessiccation le résidu ne se dissout que partiellement dans l'eau froide et même dans l'eau chaude.

Ainsi, malgré l'action soutenue d'une température supérieure à 100 degrés, la matière du granule de fécule de pomme de terre résiste à la transformation en fécule définitivement soluble et l'empois se défait comme par le temps et l'application du froid.

Les faits précédents permettent de répondre à une question souvent agitée, savoir : si le broiement prouve que la fécule contient quelque substance de nature amylacée actuellement soluble.

VI. *De l'effet du broiement sur la fécule; il ne prouve pas l'hétérogénéité de la substance du granule amylacé.* — De ce que la fécule broyée fournit quelque chose de soluble dans l'eau, Raspail avait conclu que le granule de fécule de pomme de terre est une vésicule membraneuse remplie d'une substance soluble dans l'eau et nous avons vu que cette opinion était aussi celle de Persoz.

Biot (1) rapporte que Lassaigne avait préparé une solution aqueuse de fécule en versant trois décilitres d'eau froide sur quatre décigrammes de fécule triturée et en filtrant pour séparer les parties restées insolubles. L'expérience de Lassaigne avait été faite en 1833; en 1844 Biot retrouva cette solution, qu'il avait conservée dans un flacon bouché à l'émeri; elle était encore parfaite et colorable en bleu par l'iode. Le fait est donc bien constaté : la trituration de la fécule fournit un produit que l'eau froide dissout et dont la solution, dans les conditions de l'expérience de Lassaigne se conserve très longtemps, puisque, onze ans après, Biot la trouve inaltérée. Mais Biot était si convaincu de l'insolubilité de la matière des granules qu'il soutenait que, « par la trituration mécanique, on peut leur enlever par l'eau froide quelques parcelles, encore organisées (c'est-à-dire solides, non dissoutes), quoique si fines, qu'elles se soutiennent dans le liquide comme une véritable solution continue. »

M. Jessen (2) partage la manière de voir de Raspail. Il soutient

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (3) t. XI, p. 103. (2) *Ibid.* p. 102.

(2) *Jahresbericht über die fortschritte der Chemie für 1850*, p. 514.

que la fécule est soluble dans l'eau froide; le broiement a pour effet de déchirer l'enveloppe celluleuse du granule et, mettant à nu le contenu, de lui permettre de se dissoudre dans l'eau. En effet, il constate que la solution obtenue peut être filtrée, qu'elle ne laisse rien déposer et que le microscope n'y décèle rien en suspension; enfin la matière dissoute peut en être précipitée par l'alcool et l'iode la colore en bleu.

M. Wilke (1) doute de la solubilité de la fécule en se fondant sur ce que, d'après lui, la solution aqueuse obtenue par le broiement se colore d'autant moins par l'iode que les filtrations sont plus souvent répétées, la coloration étant due à des particules en suspension, ce qui est la propre manière de voir de Biot.

M. Jessen tint bon; il pensa que M. Wilke s'était servi de filtres en papier un peu trop fin et estima que le microscope pouvait trancher la question de savoir si une substance est dissoute ou seulement tenue en suspension.

M. Delffs (2) partage la manière de voir de M. Jessen, opinion qu'il avait déjà soutenue auparavant: seulement, il distingue une matière amyliacée insoluble et une autre naturellement soluble; il proposa même pour cette dernière la dénomination d'*amylogène*, nom aussi malheureux qu'inutile. *Malheureux*, en ce qu'il suppose que la substance qu'il désigne est la productrice de la matière amyliacée; *inutile* en ce qu'il regarde comme différant substantiellement des corps qui sont seulement allotropes. Notons, pour y insister, qu'avec moi, M. Delffs reconnaît que la partie soluble formée par le broiement est différente de ce que l'on nomme vulgairement dextrine.

M. W. Knop s'est demandé si la solubilité de la fécule broyée ne serait pas l'effet de la chaleur dégagée pendant le broiement.

Examinons attentivement ces hypothèses.

A mes yeux, Biot et Payen avaient raison: la matière amyliacée

(1) Ibid.

(2) Ibid.

dans les fécules et les amidons est naturellement insoluble ; mais , ainsi qu'il résulte de l'observation , elle peut revêtir une solubilité transitoire , et c'est ce qui explique les opinions contraires des auteurs.

J'ai , à mon tour , étudié l'influence de la trituration sur la fécule.

De la fécule sèche a été broyée à la mollette sur une glace dépolie. Ce n'est pas une pulvérisation qui s'opère ; les granules sont réduits en lambeaux , ils sont aplatis et les choses se passent comme si les couches dont ils sont formés glissaient les unes sur les autres. En effet , examinés entre deux nicols , les granules aplatis ne présentent plus la croix noire , et en introduisant la lame sensible entre les deux nicols , les phénomènes de coloration ne se produisent plus sur toute la surface des lambeaux , ni sur tous , et les lambeaux les plus amincis apparaissent violets comme le champ de la préparation lui-même.

3^{gr},48 de fécule ainsi broyée (le travail avait duré trois à quatre heures) sont traités par l'eau froide et lavés sur le filtre. Le lavage a duré deux jours pour recueillir un peu plus de 200^{cc} de liquide , qui ont été évaporé à siccité. Le résidu de l'évaporation pesait 0^{gr},87. *Le quart de la matière broyée* était donc devenue soluble dans l'eau froide.

Le résidu de l'évaporation a été repris par l'eau chaude : la plus grande partie se redissolvait ; la nouvelle solution filtrée a donné :

$$\alpha_j = 7^{\circ},7_{\text{gr}}, \nu = 5^{\text{cc}}, p = 0^{\text{gr}},095, l = 2, [\alpha]_j = 202^{\circ},8_{\text{gr}}.$$

La solution se colorait d'ailleurs en bleu violacé par l'iode. La faible grandeur du pouvoir rotatoire prouvait que c'était là un mélange contenant un produit d'un pouvoir plus petit que celui de la fécule , c'est-à-dire une *dextrine*. Du reste , en concentrant la solution , on a pu séparer la *Fécule* à l'état de fines grannulations et démontrer la présence d'une dextrine.

Quant à la partie restée insoluble , il en sera question plus loin.

Il n'est pas douteux que la trituration a pour effet de produire avec la fécule une matière soluble; l'hypothèse de Biot tombe devant la production de la *Fécule* δ , insoluble à froid, soluble dans l'eau à 70 degrés. Mais cela ne prouve pas le moins du monde que la fécule soit un utricule renfermant un contenu soluble, comme le veut M. Jessen après Raspail; ni, comme le croit M. Delffs, un mélange de deux substances, l'une soluble appelée amylogène et l'autre insoluble.

La trituration développe nécessairement de la chaleur; la température est certainement assez élevée en chaque point de la matière triturée, pour que, au bout d'un temps assez long, se produise une modification moléculaire dont l'effet est la formation de la *Fécule* δ ; le fait de la production d'une dextrine, qui n'existe pas plus dans la fécule que la substance soluble à 70°, en est la démonstration.

Mais comme le dégagement de chaleur, que ce qui précède suppose, n'a pas été directement constaté, il y a lieu de donner une preuve sans réplique que la fécule de pomme de terre ne contient aucune trace de matière amyliacée actuellement soluble.

VII. *Action de la potasse caustique sur la fécule. La potasse modifie allotropiquement la substance du granule de fécule en la dissolvant, sans lui faire subir aucune autre transformation, notamment sans la transformer en dextrine.* — On a écrit que la potasse caustique pouvait transformer la fécule en dextrine (4). Cela n'est pas. Non-seulement cet alcali n'opère pas cette transformation; il ne produit pas même de fécule soluble. La potasse protège même la matière contre toute transformation différente de celle qu'elle provoque. Cette démonstration a été donnée dans mon mémoire de 1856. Je reviens sur cette expérience parce que, mieux que toute autre, elle est capable de résoudre le pro-

(4) J. Liebig, *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 6.

blème de l'homogénéité de la substance amylicée du granule de féculo.

Expérience. 1^{er}, 65 de féculo pure, séchée à 140°, sont traités dans une fiole par 60^{cc} d'eau et 1^{er} de potasse caustique solide. Le mélange ayant pris la consistance de l'empois a été chauffé au bain de chlorure de calcium de manière à le maintenir en ébullition pendant environ dix minutes. Le mélange alcalin s'est fluidifié en formant une solution claire, laquelle, étendue de deux fois son volume d'eau distillée, est presque transparente; ce qui a fait illusion au sujet de la dextrine, c'est que lorsqu'on sature la potasse par l'acide acétique, la matière amylicée ne se sépare pas à l'état insoluble, mais reste dissoute, comme si elle avait été transformée en une substance soluble; il n'en est rien pourtant. En effet, si à la liqueur saturée par un léger excès d'acide acétique on ajoute une quantité suffisante d'alcool à 90°, la matière amylicée est complètement précipitée; lorsqu'elle est bien rassemblée, on la recueille sur un filtre taré où elle est épuisée de tout l'acétate de potasse entraîné. La matière séchée à 140° a été pesée: il y en avait 1^{er}, 61 (1); la perte est de 0^{er}, 04; elle s'explique par une petite quantité d'ammoniaque dégagée et une trace de matière non amylicée restée en solution et qui colore en brun l'acétate de potasse lorsque l'on distille l'alcool. Ainsi la potasse désagrège, dissout le granule amylicée et semble transformer sa substance en une matière soluble. La matière est partiellement soluble en effet, car si, avant de la faire sécher, après l'avoir bien lavée à l'alcool et l'avoir essorée, on la traite par l'eau, elle se gonfle, s'hydrate et une partie se dissout à froid; mais l'eau chaude n'en dissout guère davantage. La filtration sépare la partie dissoute et la dissolution peut être observée au polarimètre; le pouvoir rotatoire de la matière dissoute est celui de la féculo soluble, savoir :

$$[\alpha]_D = 211^\circ$$

(1) Dans deux autres expériences antérieures j'avais obtenu 4^{er}98 sur 2^{er} et 2^{er}97 sur 3^{er} de féculo.

Lorsque l'ébullition avec la solution de potasse a été continuée pendant longtemps, que la liqueur s'est concentrée au point que la température s'est élevée jusqu'à 145° dans la solution alcaline, la quantité de matière soluble augmente un peu, mais jamais la fécule ne devient soluble en totalité.

Il importait de déterminer la quantité de matière soluble ainsi formée. A cet effet, 5^{gr} de matière, préparée comme il vient d'être dit et séchée à 100 degrés, ont été broyées et délayées dans 200^{cc} d'eau pure; après une heure de contact, jeté sur un filtre. Les 200^{cc} d'eau et l'eau de lavage n'ont dissous que 0^{gr},24 de sa substance, moins de 5 pour cent. Mais la matière dissoute étant séchée à 100° redevient insoluble, à son tour, en grande partie.

La solution obtenue, se colore en bleu par l'iode; il en est de même de la partie insoluble; mais l'insolubilité de celle-ci est telle, que les dernières eaux de lavage ne sont pas colorées par la teinture d'iode. Bref, l'insolubilité de la matière amylicée ainsi isolée est comparable à l'insolubilité propre de celle du globule de fécule ou d'amidon.

Il est évident que la portion soluble ou transitoirement soluble résultant de l'action de la potasse n'est pas la dextrine, puisque les dextrines ne sont pas colorables en bleu par l'iode; en outre, le pouvoir rotatoire de la substance dissoute n'est pas celui d'une dextrine, car le pouvoir rotatoire le plus élevé d'une telle substance n'atteint jamais 214°.

En résumé, si l'insolubilité de la fécule tenait à la nature du tégument qui envelopperait chaque granule, dans l'hypothèse que chaque granule est un utricule, on ne comprendrait pas pourquoi le granule étant détruit, dissous par la potasse, la substance obtenue ne serait pas totalement et définitivement soluble. L'expérience loin de démontrer l'hétérogénéité de la matière dans le globule amylicé, c'est-à-dire loin d'y démontrer l'existence d'une matière soluble et d'une matière insoluble, prouve au contraire qu'il ne contient que de la matière amylicée insoluble.

Toutefois, il ne faudrait pas s'imaginer que la matière du granule de féculé soit de la matière amylicée absolument pure.

Sur le genre d'hétérogénéité du granule de féculé. — Je viens de démontrer que le granule de féculé ne contient que de la matière amylicée insoluble. Je démontrerai plus loin qu'il ne contient pas de cellulose comme M. Naegeli le croit. Quel est donc le genre d'hétérogénéité de sa substance? Elle n'a pas été exactement déterminée, mais j'ai dit que la solution alcoolique, séparée du précipité de matière amylicée dans l'expérience précédente, étant distillée à siccité, laissait l'acétate de potasse souillé d'une substance brune. D'autre part, dans une opération où 40^{gr} de féculé pure dans 200^{gr} d'empois avaient été traités par 30^{gr} de soude caustique également pure, j'ai constaté un dégagement d'ammoniaque, qui, condensée dans l'acide chlorydrique, a produit 0^{gr},529 de chloroplatinate d'ammoniaque, soit 0^{gr},0403 de gaz ammoniac, soit près de 0^{gr},104 pour cent. Il est fort possible, d'après cette expérience, que la féculé contienne une très petite quantité de matière albuminoïde.

Le granule de féculé n'est donc pas constitué par de la matière amylicée seulement, mais les faits précédents démontrent que l'hétérogénéité résulte d'une impureté naturelle que la potasse détruit.

Revenons maintenant à la substance isolée de la solution alcaline après une ébullition prolongée.

Il convient de remarquer qu'elle ne forme plus d'empois avec l'eau, qu'elle ait été desséchée ou non. Ce n'est donc pas la même substance que celle qui existe naturellement dans les granules, puisqu'elle ne subit pas le même gonflement en acquérant une viscosité spéciale.

C'est une modification transitoirement soluble, puisque l'acide acétique ne précipite pas la solution alcaline qui la contient; et elle est susceptible de devenir insoluble sous les influences les plus insignifiantes, comme la précipitation par l'alcool et la dessiccation. Elle est d'ailleurs la même substance que la féculé soluble, puisqu'elle a

la même composition élémentaire, le même pouvoir rotatoire et un ensemble d'autres caractères communs. Elle est d'ailleurs distincte de la *Fécule* δ , qui se dissout dans l'eau chaude.

Cette modification transitoirement soluble de la matière amyliacée je la nomme *Fécule* β ; nous verrons qu'elle se produit dans d'autres circonstances.

Si dès maintenant nous considérons que la plus grande partie du granule de féculé de pomme de terre, ainsi que cela résulte de l'action de la potasse, contient une substance insoluble qui se transforme en totalité en cette *Fécule* β , il y a avantage à regarder cette substance insoluble comme étant la matière amyliacée type et de la désigner sous le nom de *Fécule* α .

Et en disant que la plus grande partie de la matière amyliacée du granule du féculé est constitué par cette *Fécule* α , je ne veux pas dire que le reste est la substance que la potasse détruit, non, car il y a dans le granule un autre état allotropique de la matière amyliacée : c'est le corps que M. Naegeli a considéré comme étant la cellulose.

VIII. *Action de la diastase et de la sialozymase sur les granules de féculé de pomme de terre, d'amidon, etc. Démonstration que la substance considérée comme étant de la cellulose dans ces granules est un état allotropique particulier de la matière amyliacée.* — La diastase et la sialozymase (1) agissent autrement sur la féculé et sur l'amidon en granules naturels, n'ayant subi aucun traitement, que sur l'empois. Lorsque celui-ci est récent, la diastase et la sialozymase le fluidifient instantanément ; à une quantité insignifiante de matière insoluble près, tout entre en solu-

(1) La *sialozymase* est la substance active de la salive humaine isolée et étudiée par M. Mialhe sous le nom de *diastase salivaire*. On l'obtient en précipitant la salive filtrée par un grand excès d'alcool à 90° c. Le précipité étant recueilli et essoré, est repris par l'eau : la partie soluble est la sialozymase ; elle n'est pas identique à la diastase, mais elle est de même fonction ; j'ai démontré, en effet, que le pouvoir rotatoire de la sialozymase est beaucoup plus petit que celui de la diastase de l'orge germée.

tion. Les granules naturels sont, au contraire, dissous avec une extrême lenteur, ce dont s'étaient assurés les savants qui s'étaient occupés de la digestion, M. Mialhe, et M. Bouchardat et Sandras, par exemple. C'est de cette étude spéciale dont se sont occupés successivement M. Melsens et M. Naegeli; ces savants ont observé que la fécule de pomme de terre naturelle, non cuite, n'était jamais totalement dissoute ou transformée par la diastase, etc. La partie restée insoluble, M. Melsens, plus prudent, l'a regardée comme plus ou moins analogue à la cellulose, M. Naegeli l'a tenue pour de la *cellulose* nommant *granulose* la partie du granule que la diastase dissout. Le nom de granulose était inutile et je vais démontrer que la prétendue cellulose de ce savant n'est que l'état isallotropique non colorable par l'iode de la matière amylacée, état que l'on peut produire à volonté avec certains états moléculaires de la matière amylacée. Il résultera de cette étude que la structure n'est pas absolument la même dans certaines féculés et amidons.

A. *Action de la salive sur les granules de fécule de pomme de terre.* — J'ai opéré de la manière suivante : La salive buccale humaine a été étendue de son volume d'eau et soigneusement filtrée. Pour 40^{cc} de fécule on employait 20^{cc} de salive ainsi préparée. Au mélange on ajoutait une goutte de créosote ou d'acide phénique. Cette addition était faite pour empêcher l'apparition de bactéries ou d'autres formes organisées, des expériences antérieures m'ayant appris que ces agents, à dose non coagulante, empêchent l'apparition de toute espèce de ferments figurés dans de semblables mélanges. La fiole bouchée était alors placée dans une étuve dont la température était maintenue à 50-55°. La solution créosotée de salive était renouvelée tous les 5 à 6 jours, après avoir décanté la précédente, qui contenait les parties dissoutes et transformées de la substance des granules. De temps en temps la fécule était examinée au microscope : si l'on apercevait encore quelque point colorable en bleu par l'iode, on continuait de laisser agir la salive. Lorsque toutes les parties

inataquées des granules ne subissent plus la coloration bleue, l'opération est terminée; on jette sur un filtre taré le produit insoluble et après lavage à l'eau on le fait sécher.

J'ai déterminé dans quel rapport la partie attaquable et l'inattaquée existent dans le granule de fécule. Dans ce but, j'ai opéré sur 50 grammes de fécule très pure, séchée à 140°; la quantité de matière inattaquée et absolument non colorable en bleu par l'iode, après dessiccation à 140°, a été de 1^{gr},04. Dans les conditions de cette expérience, un peu plus de deux pour cent de la matière du globule ne sont pas dissous par la salive. Mais dans quelques expériences, en opérant sur des quantités moindres de fécule, la durée étant moindre, le résidu non colorable en bleu par l'iode a atteint environ trois pour cent. Il semble donc qu'à la longue la salive agit également sur cette matière.

B. Action de la salive sur l'empois. — Il m'a paru intéressant de déterminer le poids du résidu insoluble que fourniraient 50 gr. de la même fécule, prise dans la même masse, après sa réduction en empois à la température de 90°. Le volume de l'empois étant d'environ 1000^{cc}, et sa température étant abaissée à 70°, on y a ajouté 40^{cc} de la même salive filtrée. La fluidification a été complète et instantanée. Après avoir laissé réagir à environ 60° pendant vingt minutes, on a laissé déposer le produit floconneux insoluble et on l'a recueilli sur un filtre taré où il a été bien lavé; la matière séchée à 140° pesait 0^{gr},12.

La même fécule à l'état d'empois laisse donc moins d'un quart pour cent de produit inattaqué, huit fois moins que dans l'expérience avec les granules entiers.

Il résulte de ce fait que la matière non colorable en bleu, que laisse le granule normal traité par la salive, est elle-même dissoute et transformée par la salive lorsqu'elle a subi l'hydratation à une température suffisamment élevée.

Payen avait déjà constaté que la diastase dissolvait la fécule

cuite à 0,001 ou même 0,0005 près : et il rapporte que ce fut Beudant qui « ayant remarqué le très petit volume du résidu de la réaction en grand de la diastase, prévint que la fécule n'avait pas de tégument. »

On verra plus loin que certaines féculs laissent une plus grande quantité de matière inattaquée.

C. *Phénomènes physiques de l'action de la salive sur diverses féculs et amidons.* — Il m'a paru intéressant de suivre les diverses phases du phénomène, afin d'en tirer quelques renseignements sur la structure intime de divers granules amylicés.

1. *Granule de fécule de pomme de terre.* — Dix grammes de fécule sont mis dans 40^{cc} de salive dans les conditions indiquées. Soixante-douze heures après, les granules non attaqués sont recueillis sur un filtre, lavés etc., séchés et pesés ; la partie dissoute évaporée, a été séchée à 100°.

Granules non attaqués	6 ^{gr} ,2
Partie dissoute	4,0
	<hr/>
	10,2

Les granules lavés, avant la dessiccation, sont examinés microscopiquement. Ils paraissent entiers ; les lignes d'accroissement sont encore disposées autour du hile. Observés entre deux nicols, la croix noire se dessine admirablement et après l'interposition de la lame sensible de quartz, les phénomènes colorés se manifestent avec une remarquable intensité. Vient-on à ajouter de l'eau d'iode à la préparation, on voit très nettement, autour de la portion bleuie, la zone non colorée. Les choses se sont passées comme si la salive avait rongé à peu près concentriquement le granule de fécule sans pénétrer dans sa masse, ce qui est d'accord avec l'observation de Dutrochet, rapportée par Payen, que la fécule ne jouit pas d'un pouvoir d'endosmose sensible. Il est clair que ce fait ruine abso-

lument l'hypothèse de Leeuwenhœck et de Raspail ; car une substance liquide ou soluble aurait disparu dans la salive aussitôt que la première couche aurait été dissoute.

Enfin les 6^{es}, 2 de la fécule inattaquée ont fourni avec 100^{es} d'eau un empois aussi épais qu'avant l'action de la salive. Il en résulte que les granules qui ont perdu plus du tiers de leur substance possèdent encore leurs propriétés intactes. La salive n'y pénètre donc pas comme dans une éponge ou comme dans une vésicule. Les parties centrales du granule ne sont pas plus solubles et plus attaquables par la diastase que les périphériques. Le granule est donc compact et les couches dont il est formé sont aussi intimement unies que les lames de clivage d'un cristal ; aussi l'action de la salive s'exerce sur lui de la même manière que l'eau sur un cristal qu'elle dissout.

J'ai poursuivi ainsi l'étude du phénomène sur un autre échantillon de la même fécule, jusqu'au moment où l'eau d'iode, même en s'aidant du microscope ne décelait plus aucune parcelle colorable en bleu ; on constate ainsi que *les phénomènes de polarisation ne s'aperçoivent absolument que dans les parties du granule que l'iode bleuit*, quelque petites que celles-ci soient devenues, ce qui témoigne que la structure lamellaire est *localement fixe en chaque point du granule*.

Mais à mesure que l'action de la salive pénètre plus profondément, son influence ne se manifeste plus, sur tous les granules au moins, régulièrement et concentriquement. L'iode permet d'apercevoir nettement que dans certains granules la matière amylacée disparaît par une sorte de corrosion qui débute aux extrémités du grand diamètre et notamment vers le hile, de façon que la limite de la masse bleuie apparaît en ce point comme un ménisque concave. Vers la fin, dans quelques granules, les portions encore bleuissables sont réduites en molécules irrégulières, disséminées dans les régions non colorables ; c'est-à-dire que l'on constate chez certains granules *des régions de moindre résis-*

tance, tantôt régulièrement situées aux extrémités du grand diamètre et notamment du côté du hile, tantôt irrégulièrement dans toute la masse.

A mesure que la zone non colorable augmente, elle n'en dessine pas moins la forme du granule, on a sous les yeux l'apparence d'une vésicule plissée, dont les plis représentent exactement et plus nettement les couches normales du granule; le hile apparaît alors comme un point brillant. Tant qu'une parcelle colorable par l'iode persiste dans cette espèce de vésicule, elle est également décelée, si ce n'est par la croix noire de polarisation, au moins par les phénomènes de coloration après l'interposition de la lame sensible; si bien que tout phénomène de coloration optique ayant disparu, l'iode ne décèle plus de matière bleussable; mais l'apparence vésiculaire n'en persiste pas moins et n'était la pâleur, on a vraiment sous les yeux les formes des granules de fécule avec toutes leurs variétés et leurs grandeurs.

Le fait que les stries qui dessinent les couches d'accroissement persistent sur cette sorte de vésicule, est une preuve que la substance qui les forme préexistait dans le granule. Mais ces stries sont-elles superficielles, comme les ondulations d'une membrane? ou représentent-elles les traces de sortes de cloisons entre lesquelles était disposée la substance que la salive a dissoute? Dans le premier cas ce serait une sorte de vérification de l'hypothèse de Raspail, le granule serait enveloppé d'une couche perméable de matière non bleussable; dans le second cas il serait prouvé que la matière non bleussable et l'autre se déposent en même temps. L'étude du phénomène dans des granules de fécules et d'amidon d'espèces différentes semble prouver que la seconde alternative est la vraie.

2. *Granules de fécule arrow-root.* — Je crois avoir eu affaire à l'arrow-root des Antilles, provenant du *Maranta arundinacea*. Quoiqu'il en soit, cette espèce de fécule a été traitée comme la précédente. Pendant l'action de la salive on constate aisément la même

série d'apparences. Les phénomènes que présentent les grains vus entre deux nicols et l'interposition de la lame sensible sont aussi brillants. Après l'action ultime de la salive le granule ayant conservé sa forme est également très pâle. J'ai pourtant constaté une particularité : dans plusieurs granules la matière colorable disparaît par couches dont les sections sont perpendiculaires au grand axe des granules dont la forme est plus ou moins ellipsoïdale ; il arrive ainsi qu'à un moment donné, après le traitement par l'eau d'iode, on voit des strates bleues alternant avec des strates non colorées ; et cette disposition, entre deux nicols, après l'interposition de la lame sensible, donne une apparence extrêmement belle à ces granules. Le fait que, l'apparence stratifiée persiste après que le granule a perdu toute trace de substance colorable, oblige bien de regarder les stries comme la trace de sortes de cloisons reliées les unes aux autres, plutôt que comme le résultat du plissement d'une membrane ou d'un tégument perméable qui envelopperait les granules.

La quantité de résidu inattaqué et non colorable en bleu fourni par la fécule d'arrow-root est, comme pour la fécule de pomme de terre, de 2 à 3 pour cent.

3. *Amidons de blé, de maïs et d'orge* — Les granules de ces amidons ne sont pas construits sur le type de la fécule de pomme de terre. Ils sont, sans doute, attaqués avec la même lenteur par la salive, ils laissent également un résidu insoluble et non colorable par l'iode, mais il n'affecte en aucun cas la forme du granule : il reste à l'état de fines granulations libres ou avec l'apparence de flocons granuleux. Et il est remarquable que cela coïncide avec le fait que les granules normaux de ces amidons, entre deux nicols, avec interposition de la lame sensible, ne présentent la croix que très pâle et les couleurs peu vives.

Pour l'*amidon de blé*, la portion non attaqué par la salive ne représente que 0,4 à 0,7 pour cent des granules normaux ; elle était sous forme de flocons granuleux sans action sur la lumière polarisée.

Pour l'*amidon de maïs*, le poids du résidu inattaqué atteint à peine 1 pour cent. L'amidon de maïs sur lequel j'ai expérimenté provenait de maïs non arrivé à maturité. Les granules ont présenté une particularité : dans les premiers temps de l'action de la salive, la température étant de 50 degrés, les granules se sont trouvés fendillés et néanmoins présentaient les phénomènes de polarisation. L'examen microscopique le plus attentif n'a jamais permis de voir que la partie inattaquée conservât la forme du granule : elle était à l'état de fines granulations absolument dépourvues d'action sur la lumière polarisée.

L'*amidon d'orge* ne laisse également que de fines granulations et jamais la partie inattaquée ne se présente sous la forme de granules. La quantité de matière non colorable en bleu par l'iode a variée de 4,4 à 4,6 pour cent.

4. *Partie insoluble dans l'eau de la fécule de pomme de terre triturée.* — Les lambeaux insolubles de la fécule triturée de l'une des expériences précédentes ont été traités par la salive dans les mêmes conditions que la fécule elle-même. Lorsque la matière inattaquée ne se colorait plus par l'eau d'iode, elle a été observée au microscope : elle se présentait à l'état de petites plaques granuleuses dont l'abondance répondait à celle de la fécule elle-même. Après le broiement les lambeaux sont donc formés des mêmes substances que le granule entier.

5. *Fécule de pomme de terre chauffée à 200°.* — Il m'a paru intéressant de savoir si la salive attaque plus facilement les granules de fécule qui ont subi l'action de la chaleur au degré indiqué. L'attaque est évidemment plus rapide ; pendant tout le temps que dure l'action de la salive les parties encore bleuissables par l'eau d'iode manifestent les phénomènes de polarisation. La chaleur s'exerçant sur le granule, nous l'avons vu, a modifié sa solubilité, mais la modification ne se propage pas également dans

toutes les parties, car il y a évidemment, dans le granule chauffé comme dans celui qui ne l'a pas été, des parties qui résistent davantage à l'action de la salive.

On arrive à la même conclusion si l'on examine, sous le microscope, l'action de l'eau chaude seule sur ces granules chauffés : il arrive souvent que la moitié seulement d'un granule se dissout ; on le voit se creuser de plus en plus par l'action dissolvante, non pas régulièrement et en tous les points, mais dans une seule direction ou par zones.

En résumé, M. Naegeli, comme M. Melsens, a noté que la salive ou la diastase ne transforment pas la totalité du granule amylicé naturel en produits solubles. Le fait est exact. Mais M. Naegeli et M. Melsens ont conclu de leurs essais que la structure anatomique des granules était conservée après la soustraction des parties dissoutes ; il est vrai que la forme, si ce n'est la structure, est conservée quand il s'agit de la fécule de pomme de terre et de l'arrow-root, et sans doute d'autres espèces ; mais il n'est pas permis de généraliser, car les granules de plusieurs autres espèces se désagrègent pour ne laisser que des lambeaux finement granuleux ou même seulement une fine poussière. Même quand la forme parait conservée, ce n'est là qu'un squelette dont le poids représente seulement une petite fraction du poids du granule détruit ; et ce squelette peut lui-même être réduit en fines grannulations, il suffit de porter la matière à l'ébullition et de la mettre ensuite dans la salive : la forme disparaît pour ne laisser qu'une masse informe, granuleuse comme celle des amidons de blé, d'orge et de maïs. Ce squelette est d'ailleurs très fragile, puisqu'il se réduit en poussière lorsqu'on le comprime simplement entre le porte-objet et la lame mince du microscope.

Payen avait très justement soutenu que la substance des granules amylicés était formée d'un seul principe immédiat ternaire ; cette conclusion, il la tirait de l'analyse élémentaire. Mais l'analyse ne suffit pas pour trancher la difficulté soulevée par M. Melsens et par

M. Naegeli, puisqu'un mélange, en proportion quelconque, de matière amylacée et de cellulose aurait la même composition centésimale que l'amidon ou la cellulose.

Il n'y a qu'un moyen de résoudre la difficulté : c'est de démontrer que la substance inattaquable par la salive est un état allotropique de la matière amylacée dont le pouvoir rotatoire est le même que celui de la *Fécule* α , c'est-à-dire de la substance essentielle des granules de fécule ; et comme la matière amylacée essentielle et naturelle est colorable en bleu par l'iode sans aucun auxiliaire, il faudra rechercher si l'on ne peut pas rendre à cet état allotropique actuellement non colorable, la propriété de se colorer en bleu par l'iode comme la *Fécule* α .

Cette remarque nous conduit à essayer de déterminer les caractères essentiels qui définissent une substance comme matière amylacée et à la distinguer de la cellulose.

IX. *Des caractères essentiels de la matière amylacée ; son pouvoir rotatoire et sa distinction d'avec la cellulose.* — L'analyse élémentaire ne suffit plus à caractériser la matière amylacée. La propriété de former l'empois ne peut pas être invoquée non plus, puisque certains de ses êtres moléculaires n'en forment point. L'insolubilité est un caractère caduc qui lui est commun avec la cellulose ordinaire, — sans doute, mais il y a des états solubles de la matière amylacée comme de la cellulose.

La propriété de se teindre en bleu par la teinture d'iode ne constitue plus non plus un caractère d'une valeur absolue, s'il est vrai qu'il existe des états non colorables de la matière amylacée et que, d'ailleurs, la cellulose, sous certaines influences, se colore pareillement en bleu par le même réactif, si bien que Schleiden et certains savants ont cru que la cellulose était transformée en matière amylacée par ces influences.

Le pouvoir rotatoire à lui tout seul est aussi insuffisant, depuis que j'ai démontré que la *viscose*, la matière gommeuse dans

laquelle certains ferments transforment le sucre de canne, a un pouvoir rotatoire voisin du sien.

Enfin la propriété de se transformer en dextrine et de produire le glucose ne caractérisent pas absolument la matière amylacée, puisque la cellulose donne des substances très analogues aux dextrines et finalement le même glucose que la fécule.

Quelle est donc la caractéristique de la matière amylacée. Elle résulte de deux propriétés.

Le pouvoir rotatoire.

La colorabilité en bleu par l'iode sans le secours d'un agent quelconque, pourvu que l'on sache toujours produire l'état moléculaire qui possède cette colorabilité.

A moins de faire des confusions qui compliquent l'histoire de la matière amylacée, il faut absolument s'en tenir à cette caractéristique. Toute substance ou tout corps qui ne possède pas ces deux propriétés à la fois, n'est pas de la matière amylacée.

La cellulose est dénuée de pouvoir rotatoire et, quels que soient ses états moléculaires, elle n'est pas colorable en bleu par l'iode, à moins de quelque artifice, c'est-à-dire sous l'influence de certains agents; mais seule, et libre, elle ne subit jamais la coloration bleue. Certainement, si M. Melsens et M. Naegeli y avaient regardé de près, ils n'auraient pas pu se tromper.

Pouvoir rotatoire de la matière amylacée. — Biot et Persoz avaient appelé dextrine toute modification soluble de la fécule obtenue sous l'influence des acides et de la diastase. En 1856 j'ai distingué parmi les modifications de la fécule les dextrines proprement dites et le corps que j'ai appelé fécule soluble parce qu'il était soluble comme les dextrines et colorable en bleu comme la fécule dans l'empois. J'ai distingué, alors déjà, la fécule soluble des états transitoirement solubles de la matière amylacée. Or le pouvoir rotatoire de cette matière dans ses modifications définitivement ou transitoirement solubles est compris entre :

$$[\alpha]_D = 210^{\circ} \rightarrow \text{ et } [\alpha]_D = 213^{\circ} \rightarrow$$

La moyenne d'un grand nombre de déterminations est de

$$[\alpha]_D = 211^{\circ}$$

Il m'est arrivé de prendre le pouvoir rotatoire d'une fécule de pomme de terre obtenue, d'une certaine manière, de la pulpe qui reste après l'extraction de la fécule ordinaire; or, ce pouvoir était de 216 et même, une fois, de 218°. Je parlerai plus loin de cette substance.

Le pouvoir rotatoire moléculaire des modifications solubles est aisé à déterminer. Mais comment prendre le pouvoir rotatoire d'une substance insoluble qui n'est pas transparente? C'est à l'aide d'un artifice.

Du pouvoir rotatoire de la matière amyliacée en solution dans la potasse caustique. — On sait que la potasse ne transforme pas la matière amyliacée en produits solubles. La solution alcaline contient une substance devenant insoluble par la dessiccation; c'est donc de cette matière qu'on prend le pouvoir rotatoire dans la solution alcaline de fécule.

1. 1^{gr},6 de fécule séchée à 140° dans le vide sec, c'est-à-dire ramenée à la formule $C^{12} H^{10} O^{10}$, sont introduits dans une fiole avec 30 cent. cub. d'eau distillée; d'autre part 0^{gr},7 de potasse caustique (un peu plus d'un équivalent) sont dissous dans le même volume d'eau. La solution alcaline est ajoutée à la fécule en agitant sans cesse afin d'éviter la formation de grumeaux. L'empois alcalin étant formé, on le chauffe au bain de chlorure de calcium à l'ébullition jusqu'à fluidification complète, pour obtenir une solution limpide. Après refroidissement, la solution est versée dans un tube gradué; le ballon est exactement rincé et l'eau de lavage ajouté à la solution; le volume est exactement mesuré et la solution étant filtrée, on l'observe au polarimètre; trouvé :

$$a_j = 8^{\circ}, 7, \nu = 70^{\text{cc}}, \rho = 1^{\text{gr}}6, l = 2, [\alpha]_D = 190^{\circ}, 3$$

Le poids p est un peu trop fort, car la fécule la plus pure contient des traces de cendres et un peu de la substance azotée dont il a été parlé plus haut.

2. Un autre échantillon de fécule de pomme de terre, 1^{er}, 866, ramené à la formule $C^{12} H^{10} O^{10}$, cendres déduites (sur une quantité égale de fécule on avait déterminé les cendres par incinération), sont traités par 0^{er}, 7 (sensiblement un équivalent) de potasse caustique, en opérant comme pour 1; seulement on n'a chauffé que juste le temps nécessaire pour obtenir la fluidification complète et limpide, mais sans faire bouillir. Mesuré, filtré et observé.

$$\alpha_j = 9^\circ, 12', v = 78^\circ, p = 1^{er} 866, l = 2, [\alpha]_j = 190^\circ, 6'$$

3. Autre échantillon de la même fécule ramené à la formule $C^{12} H^{10} O^{10}$, 1^{er}, 88; potasse 0^{er}, 7. Ébullition plus prolongée en liqueur plus concentrée, etc. Trouvé :

$$\alpha_j = 10^\circ, 85', v = 66^\circ, p = 1^{er}, 88, l = 2, [\alpha]_j = 190^\circ, 5'$$

Le poids p avait été corrigé des cendres.

4. Même échantillon de fécule, mais non chauffée à 140° . Le poids réel de la matière a été déterminé par la dessiccation à 140° , vide sec et l'incinération d'une égale quantité de la même masse de la fécule dont il s'agit. Fécule à 140° , vide sec, cendres déduites, 3^{er}, 746, potasse 1^{er}, 35 (un peu plus qu'un équivalent). Chauffé le temps strictement nécessaire pour obtenir la fluidification limpide. La solution étant filtrée, trouvé :

$$\alpha_j = 14^\circ, 22', v = 100^\circ, p = 3^{er}, 746, l = 2, [\alpha]_j = 189^\circ, 8'$$

Il résulte de cette observation et des précédentes que la dessiccation préalable à 100° n'a pas d'influence sur la grandeur du pouvoir rotatoire, ni la durée de l'ébullition, ni la quantité de potasse et la concentration; toutefois l'excès de potasse semble l'abaisser, ce qui sera confirmé tout-à-l'heure. En tenant compte de cette observation,

il résulte de ces quatre déterminations que le pouvoir rotatoire moléculaire moyen de la matière amylacée en combinaison et solution potassique est de

$$[\alpha]_D = 190^{\circ},3_{\text{D}}$$

Ce pouvoir est plus petit que celui de la fécule soluble ou transitoirement soluble en solution aqueuse. Cela n'aurait rien d'étonnant dans les circonstances ordinaires, puisque l'on sait qu'une même substance peut avoir des pouvoirs rotatoires différents dans ses combinaisons et dans différents dissolvants, et qu'il peut même changer de sens, c'est-à-dire de lévogyre devenir dextrogyre. Mais dans le cas présent il aurait pu se faire que la grandeur différente tout précisément à la matière non colorable considérée comme cellulose, laquelle étant inactive aurait ainsi diminué proportionnellement le pouvoir de la matière amylacée. Pour la solution du problème que j'ai en vue, il importait de lever cette difficulté.

Si l'abaissement du pouvoir rotatoire est le fait de la potasse, laquelle se combine vraiment avec la matière amylacée, la saturation de cette potasse par l'acide acétique, qui met la fécule transitoirement soluble en liberté, devait avoir pour effet de l'élever et peut-être d'atteindre celui de la fécule libre, soluble ou transitoirement soluble. C'est vraiment ce qui a lieu.

5. J'ai donc pris un certain volume de la solution alcaline de l'expérience n° 2, et je l'ai exactement doublé en y ajoutant de l'acide acétique pur étendu d'eau, de telle sorte que la liqueur devint franchement acide. La nouvelle solution a d'abord louchi, mais bientôt elle est redevenue transparente. Les choses se sont donc passées comme si, le poids de la matière active étant resté le même, on avait doublé le volume de la solution. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^{\circ},1_{\text{D}}, v = 156^{\text{cc}}, p = 1^{\text{gr}},866, l = 2, [\alpha]_D = 213^{\circ}_{\text{D}}$$

c'est-à-dire sensiblement le pouvoir rotatoire de la fécule soluble.

6. Mais si, indépendamment de la combinaison, la potasse a une influence personnelle pour abaisser le pouvoir rotatoire, il pouvait se faire que la simple dilution par l'eau pure eût pour effet d'élever celui-ci. L'expérience suivante a été destinée à vérifier l'hypothèse et à servir de contrôle aux précédentes.

En opérant comme précédemment, la solution alcaline a été faite avec 4^{gr}.89 de fécule séchée à 140°, vide sec et 0^{gr}.7 de potasse. Trouvé :

$$\alpha_j = 11^{\circ} 58', \quad v = 66^{\text{cc}}, \quad p = 1^{\text{gr}}.89, \quad l = 2, \quad [\alpha]_j = 192^{\circ} 18'.$$

(a) Une partie de la solution a été étendue d'un égal volume d'eau et observée; trouvé :

$$\alpha_j = 5^{\circ} 75', \quad v = 132^{\text{cc}}, \quad p = 1^{\text{gr}}.89, \quad l = 2, \quad [\alpha]_j = 200^{\circ} 8'.$$

(b) une autre partie est étendue d'un égal volume d'acide acétique et d'eau mélangés, de façon que la liqueur devint légèrement acide; trouvé :

$$\alpha_j = 6^{\circ} 08', \quad v = 132^{\text{cc}}, \quad p = 1^{\text{gr}}.89, \quad l = 2, \quad [\alpha]_j = 212^{\circ} 3'.$$

L'hypothèse est vérifiée : la dilution de la solution potassique a pour effet d'élever le pouvoir rotatoire; d'autre part, l'acide acétique en saturant l'alcali élève ce pouvoir jusqu'à celui de la fécule soluble en solution aqueuse. Mais en étendant la solution d'une quantité suffisante d'eau ne pourrait-on pas s'approcher de plus en plus du pouvoir rotatoire normal? C'est pour répondre à cette question que l'expérience suivante a été faite.

7. Une solution alcaline semblable à celle de l'expérience n° 4 ayant été préparée, un certain volume, exactement mesuré, a été additionné successivement de volumes connus et croissants d'eau distillée. Les volumes successifs contenaient de moins en moins de matière amyliacée, et on constata que la rotation du plan de polarisation ne diminuait pas proportionnellement à la diminution de la

matière active et que les pouvoirs rotatoires allaient s'élevant de plus en plus. Voici le tableau des déterminations :

Solution initiale	$\alpha_j = 14^\circ, 11$	$v = 10^{\text{cc}}$	$p = 0^{\text{sr}}, 3746$	$l = 2$	$[\alpha]_j = 188^\circ, 3$
1 ^{re} dilution	$\alpha_j = 11^\circ, 83$		$p = 0^{\text{sr}}, 3122$		$\alpha_j = 189^\circ, 46$
2 ^e	$\alpha_j = 10^\circ, 9$		$p = 0, 28096$		$\alpha_j = 193^\circ, 97$
3 ^e	$\alpha_j = 9^\circ, 7$		$p = 0, 24975$		$\alpha_j = 194^\circ, 2$
4 ^e	$\alpha_j = 8^\circ, 69$		$p = 0, 22136$		$\alpha_j = 196^\circ, 3$
5 ^e	$\alpha_j = 7^\circ, 6$		$p = 0, 18433$		$\alpha_j = 206^\circ, 13$
6 ^e	$\alpha_j = 7^\circ, 05$		$p = 0^{\text{sr}}, 1703$		$\alpha_j = 206^\circ, 98$
7 ^e	$\alpha_j = 6^\circ, 21$		$p = 0^{\text{sr}}, 1492$		$\alpha_j = 208^\circ, 10$

La dilution a donc vraiment pour effet d'élever le pouvoir rotatoire. Ce phénomène n'a d'autre explication que celle-ci : la solution contient une combinaison potassique de matière amylicée que la masse de l'eau a pour effet de décomposer par un phénomène de dissociation, de façon que les dernières liqueurs contiennent la matière amylicée libre et de la potasse libre ; de sorte que le pouvoir rotatoire tend de plus en plus vers celui d'une solution aqueuse.

8. Et pour donner de cette conclusion une démonstration directe, voici une expérience faite sur un état moléculaire connu et constant de la matière amylicée, la fécule soluble ; elle constitue en même temps un contrôle important des précédentes.

On a pris d'abord le pouvoir rotatoire de la fécule soluble employée, on avait :

$$\alpha_j = 30^\circ, v = 23^{\text{cc}}, p = 1^{\text{sr}}, 643, l = 2, [\alpha]_j = 209^\circ, 9$$

Cela posé, on a dissous 1^{sr}, 645 de la même matière et 0^{sr}, 58 de potasse caustique, sous le même volume, dans l'eau distillée. Voici les résultats des dilutions successives :}}

4. Solution initiale :

$$= 27^\circ, 8 \quad v = 23^{\text{cc}}, p = 1^{\text{sr}}, 645, l = 2, [\alpha]_j = 194^\circ, 3$$

2. Première dilution : à un volume de la solution initiale ajouté un égal volume d'eau :

$$\alpha_j = 14^{\circ},5_{\text{g}}, v = 23^{\circ}\text{c}, p = 0^{\text{sr}},8225, l = 2, [\alpha]_j = 202^{\circ},7_{\text{g}}$$

3. Seconde dilution : à un volume de la solution précédente ajouté un égal volume d'eau :

$$\alpha_j = 7^{\circ},34_{\text{g}}, v = 23^{\circ}\text{c}, p = 0^{\text{sr}},4113, l = 2, [\alpha]_j = 205^{\circ},5_{\text{g}}$$

4. Troisième dilution : à la solution précédente ajouté son volume d'eau :

$$\alpha_j = 3^{\circ},74_{\text{g}}, v = 23^{\circ}\text{c}, p = 0^{\text{sr}},20565, l = 2, [\alpha]_j = 209^{\circ},1_{\text{g}}$$

5. Comme contrôle, ajouté à 8^{cc} de la solution initiale assez d'acide acétique pour sursaturer et assez d'eau pour faire 24^{cc}; trouvé :

$$\alpha_j = 11^{\circ},4_{\text{g}}, v = 21^{\circ}\text{c}, p = 0^{\text{sr}},5722, l = 2, [\alpha]_j = 209^{\circ},2_{\text{g}}$$

La fécule soluble s'est donc comportée exactement comme la matière amylicée du granule entier.

Je ne crois pas m'abuser en soutenant que ces expériences témoignent de l'homogénéité substantielle de la matière amylicée qui compose le granule de fécule. Tous les chimistes qui, depuis Payen, ont admis cette homogénéité, étaient donc dans le vrai. Pourtant, il fallait tenir compte de l'opinion d'observateurs aussi distingués que M. Melsens, M. Naegeli et quelques autres, et chercher la cause de leur erreur.

Toutefois, on pourrait soutenir que la substance regardée comme étant la cellulose, est *une cellulose* aisément attaquable par la potasse dans les circonstances où la fécule soluble se produit et que, par suite, les expériences précédentes ne valent que pour un mélange de matière amylicée et de cette cellulose transformée en produit soluble. Il faut donc discuter à fond les preuves données

pour soutenir que la matière non attaquée par la salive, et non colorable par l'iode, est de la cellulose, puis démontrer directement que ces preuves étaient insuffisantes.

Le botaniste allemand Schleiden croyait transformer la cellulose en matière amylacée par un traitement convenable avec l'acide sulfurique, parce que le produit de la réaction se colorait en bleu par l'iode; lorsqu'on eut démontré que la matière ainsi formée n'est qu'un état de désagrégation de la cellulose qui ne se teint qu'en présence de l'acide sulfurique, on appliqua la réaction pour déceler la cellulose elle-même: c'est ainsi que M. Melsens a vu la matière non colorable en bleu de la fécule se colorer en violet sous l'influence d'un traitement ménagé à l'acide sulfurique, etc. Mais la propriété de se colorer en bleu par l'iode ou de ne pas se colorer ne suffit pas pour affirmer qu'on a affaire à la cellulose ou à la fécule; il faut dire en même temps si la substance est optiquement inactive ou active. Dans le mémoire de 1856, j'ai fait voir que la cellulose sous la forme de coton pouvait être transformée en cellulose soluble inactive, c'est-à-dire ne déviant pas le plan de polarisation. Or, je vais faire voir que la substance que M. Naegeli déclare être la cellulose est un mélange qui contient un état moléculaire particulier de la matière amylacée, qu'il est dextrogyre et peut être amené à se colorer en bleu par l'iode lorsqu'il a été isolé, et cela sans intermédiaire.

X. *La matière inattaquable par la salive et non colorable par l'iode des granules de fécule d'amidon, est un mélange qui contient un état moléculaire particulier de la matière amylacée.* — J'ai préparé une certaine quantité de cette substance, soit sous la forme du squelette du granule de fécule, soit sous la forme de granulations isolées d'amidon de blé. L'attaque par la salive était complète, aucune parcelle n'était plus colorable par l'iode. La matière a été soumise à un lavage très prolongé à l'eau afin d'enlever toute la salive adhérente; enfin elle a encore été lavée à l'alcool et à l'éther, puis mise à sécher.

Premièrement, la matière non colorable par l'iode est un mélange. En effet, si on la traite par la potasse concentrée, à chaud, elle dégage beaucoup d'ammoniaque, incomparablement davantage que la fécule dont elle provient. C'est peut-être là la source de l'ammoniaque que dégage la fécule chauffée avec la potasse.

Secondement, elle se dissout dans la potasse caustique d'une concentration suffisante; la solution étendue d'eau et filtrée étant sursaturée par l'acide acétique louchit mais ne précipite pas; l'alcool concentré précipite la substance dissoute; le précipité bien lavé à l'alcool, pour le débarrasser d'acétate de soude, a été desséché à 440°. J'avais ainsi 1^{er},27 de cette matière à ma disposition; pour la dissoudre complètement il a fallu employer 0^{er},9 de potasse caustique dans 40^{cc} d'eau et chauffer doucement, ce qui a fait brunir la solution au point qu'il n'a pas été possible de l'observer dans un tube de 20^{cm}; il a fallu étendre d'eau, puis filtrer, et par le calcul on détermina qu'il y avait 0^{er},9525 de matière dans 30^{cc} de solution; trouvé :

$$\alpha_j = 9^{\circ},85_{\text{D}}, \nu = 30^{\text{cc}}, p = 0^{\text{er}},9525, l = 2, [\alpha]_j = 155^{\circ}_{\text{D}}$$

En doublant le volume :

$$\alpha_j = 5^{\circ},25_{\text{D}}, \nu = 30^{\text{cc}}, p = 0^{\text{er}},4763, l = 2, [\alpha]_j = 165^{\circ},3_{\text{D}}$$

Ainsi la matière est dextrogyre comme la fécule, et la solution alcaline étendue dévie davantage que la concentrée. Il ne s'agit donc pas de cellulose. J'ai essayé de retomber sur le pouvoir rotatoire de la fécule normale en sursaturant la solution par l'acide acétique, mais à peine approchait-on de la saturation, le mélange louchissait et il était impossible d'observer.

Enfin, si à la solution alcaline on ajoute de la teinture d'iode et ensuite, avec précaution, de l'acide nitrique étendu, *la coloration bleue de la matière amylicée se produit, parfaitement caractéristique et stable.*

La substance inattaquable et non colorable par l'iode est un mélange, ai-je dit. On peut mettre ce fait en évidence d'une autre manière. Si au lieu de la traiter par la solution de potasse assez concentrée qui la dissout, on emploie une solution plus étendue, il peut arriver que la totalité ne se dissolve pas; le plus souvent il reste une partie notable qui résiste à la dissolution. Eh! bien, c'est dans la partie insoluble dans la potasse étendue que se trouve la matière qui dégage l'ammoniaque par la potasse et qui brunit quand on vient à chauffer; mais elle contient aussi de la matière amylicée, car si on ajoute à la solution alcaline une quantité convenable de teinture d'iode et ensuite, avec précaution, de l'acide nitrique étendu, la coloration bleue se produit.

Je n'ai pas réussi à séparer la matière étrangère qui est associée à la matière amylicée dans la partie inattaquable par la salive, mais cela n'empêche pas de conclure que le mélange contient un état allotropique particulier de la matière amylicée que je nomme *Fécule* γ ; cet état j'ai appris à le produire artificiellement, comme on le verra plus loin.

En résumé, il paraît certain que le corps qui dégage de l'ammoniaque quand on chauffe les féculs et les amidons avec la potasse caustique est contenu dans la partie de ces féculs et amidons que la salive n'attaque pas et qu'il se concentre dans la modification allotropique la moins soluble, même dans la potasse, de la matière amylicée.

Et il est clair maintenant, qu'il n'y a pas lieu de conserver le nom de *granulose* employé par M. Naegeli pour désigner la partie des granules de fécule que la salive attaque, puis que cette matière est substantiellement la même que celle qu'il a cru être de la cellulose et par suite, il est démontré que les granules ne contiennent qu'une seule matière ternaire, $C^{12}H^{10}O^{10}$, qui est la matière amylicée, souillée seulement d'une petite quantité de la substance qui dégage de l'ammoniaque et d'une trace de matière minérale: seulement les granules contiennent deux états allotropiques, de la même

substance, savoir : beaucoup de *Fécule* α et 1 à 3 centièmes de *Fécule* γ . Peut-être arriverai-je à expliquer comment se produit cette modification dans les parties des végétaux qui sécrètent la matière amylacée.

J'ai dit que l'on pouvait produire artificiellement l'état moléculaire de la matière amylacée non colorable par l'iode et inattaquable par la salive : c'est ce qu'il faut démontrer.

XI. Sur la production artificielle d'un état moléculaire insoluble de la matière amylacée, non colorable par l'iode et inattaquable par la salive. Cette modification se produit dans plusieurs circonstances qu'il importe de faire connaître.

a. Sous l'influence de l'acide sulfurique. Je vais insister sur les conditions dans lesquelles l'acide sulfurique détermine la formation remarquable de cette modification de la matière amylacée, car il en résultera des considérations importantes au point de vue industriel.

Cette modification je l'avais déjà obtenue en 1856. J'extraits du Mémoire publié à cette époque le passage concernant sa production ; le voici :

« Lorsqu'on fait un mélange de 30 grammes de fécule, 15 grammes d'acide sulfurique et 300 grammes d'eau, et que l'on chauffe ce mélange dans un bain d'eau bouillante en agitant sans cesse, il se transforme en empois dès que la température a atteint environ 70 degrés. Cet empois se liquéfie complètement dans l'espace de cinq minutes, lorsque la température s'est élevée à 90 degrés. La liqueur est alors parfaitement mobile, sans trace de viscosité, mais assez peu transparente ; la filtration par un filtre mouillé ne l'éclaircit point et il est impossible de l'observer dans un tube de 200 millimètres. Si en ce moment on arrête l'action de l'acide sulfurique en refroidissant le vase par un courant d'eau froide, on voit, dans l'intervalle d'une heure, le mélange se prendre en gelée, et du soir au matin, en une masse presque solide, exacte-

ment moulée sur les parois du vase et s'en détachant d'un seul bloc. J'ai fait sur cette masse deux expériences ; une partie a été traitée par l'alcool dans le but d'enlever l'acide sulfurique adhérent ; le résidu desséché, non seulement ne se dissout point, mais ne se transforme plus en empois dans l'eau chaude.

« La seconde partie a été soumise à l'action de la chaleur, dans l'intention de la liquéfier de nouveau ; on n'y parvint pas complètement, même par l'application soutenue d'une température de 100 degrés pendant dix heures. Le dixième environ de la fécule avait résisté.

» La portion de fécule qui a résisté dans cette circonstance, présente une particularité qui mérite d'être notée ; ce produit est parfaitement insoluble ; recueilli sur un filtre, il se dessèche en une masse cornée ; traité encore humide par la teinture d'iode, il ne bleuit plus. Il peut cependant reprendre la propriété la plus caractéristique de la fécule, la faculté de bleuir par l'iode ; pour lui rendre cette propriété, il suffit d'y ajouter d'abord un peu de teinture d'iode, de traiter ensuite par une dissolution étendue de potasse caustique et de saturer enfin par l'acide nitrique ordinaire : on verra se produire une belle coloration bleue (1) ».

Voilà bien la substance non colorable par l'iode et insoluble, inattaquable par l'acide sulfurique que M. Melsens a obtenue, ainsi que M. Naegeli. Il y aura lieu de l'étudier de plus près sous cette forme car elle est plus pure que celle que l'on obtient des granules par la salive.

d. L'expérience a été répétée afin de connaître les autres états qui peuvent prendre naissance en même temps. 50 gr. de fécule de pommes de terre, 500 gram. d'eau et 22 gram. d'acide sulfurique ont été chauffés comme plus haut. A 75 degrés l'empois était formé ; la fluidification commença à 85° ; elle était complète à 90 degrés ; alors on a rapidement refroidi. Le mélange resté fluide

(1) A. Déchamp. Annales de chimie et de physique (3) t. XLVIII p. 472.

pendant près d'une heure s'épaissit de plus en plus. Six heures après, sans attendre que la solution se prit en masse, ajouté assez d'alcool pour précipiter toute la fécule; après un lavage à l'alcool, le précipité a été délayé dans l'eau froide et lavé sur le filtre par trois litres d'eau distillée : il se dissout quelque chose et il y a un résidu insoluble abondant.

Examen de la solution. Pour enlever les dernières traces d'acide sulfurique la solution a été saturée par le carbonate du baryte. Alors les liqueurs filtrées ont été concentrées et l'évaporation achevée au bain marie. Le résidu, sauf une petite quantité de matière, est soluble dans l'eau froide; c'est la fécule soluble ou *Fécule ε*, bleuisant par l'iode et possédant le pouvoir rotatoire + 212°; il y en avait 4 gr. 5.

Examen du produit insoluble. Après avoir été lavé à froid jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'acide sulfurique, il ne se colorait pas en bleu par la teinture d'iode, mais en bleu violacé. Il a été mis à bouillir avec 1000^{cc} d'eau distillée. Il se fit une solution et un nouveau résidu insoluble.

La solution bleuisait en bleu pur par la teinture d'iode; elle a été concentrée en consistance de miel. Quelque temps après la liqueur, jusque-là transparente, se troubla et bientôt se trouva prise en masse blanche d'une substance finement granuleuse insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau à 70°, sans former d'empois et que nous connaissons déjà sous le nom de *Fécule δ*. Il y avait environ 18 gr. de cette substance.

Le nouveau résidu insoluble, représentant environ le 1/4 de la quantité de la fécule employée n'était plus colorable qu'en violet douteux par l'iode. Il a été délayé dans 600^{cc} d'eau et 7 grammes d'acide sulfurique concentré et chauffé au bain marie bouillant jusqu'à ce qu'une partie de la liqueur filtrée ne se colorât plus qu'en violet-rougeâtre, alors le liquide étant refroidi le produit non atta-

qué a été recueilli sur un filtre et lavé à l'eau distillée pour le débarrasser de l'acide sulfurique : il a l'aspect d'une gelée de silice et n'est coloré ni en bleu, ni en violet par la teinture d'iode ; la matière séchée à 100 degrés est une masse cassante : il y en a 6^g,5, c'est-à-dire environ le huitième de la féculé employée. C'est donc un fait constant, on peut à volonté produire la matière amylicée sous l'état insoluble et non colorable par l'iode, c'est-à-dire la féculé γ .

Il importe de remarquer que la formation de cette modification est accompagnée de celle de la féculé ϵ , de la féculé δ et d'un état insoluble transitoire que l'acide sulfurique transforme en produits solubles et en féculé γ .

On remarquera aussi que dans les deux expériences précédentes la féculé a été transformée en empois en présence de l'acide sulfurique, de telle façon que, dès le début, la matière amylicée a subi l'influence de cet acide en présence d'une quantité relativement faible d'eau.

Qu'arriverait-il si l'on opérât autrement, c'est-à-dire si l'on commençait par former l'empois en présence d'une plus grande quantité d'eau ?

a''. L'expérience suivante, complément nécessaire de la précédente, répond à la question. 60 gr. de féculé sont transformés en empois avec 1800^{cc} d'eau à l'ébullition, afin de bien l'hydrater. L'empois étant refroidi à 80° on y ajoute 15 gr. d'acide sulfurique, les 2/3 de la quantité employée dans la dernière expérience pour 1/5 de féculé en plus. Dès que la fluidification est opérée on fait rapidement refroidir ; vingt-quatre heures après, le mélange est encore liquide. Une quantité suffisante de la solution est saturée par la carbonate de baryte et le liquide filtré sur du noir animal pour l'obtenir limpide ; trouvé :

$$a_D = 3^{\circ}, 56_{\text{D}}, \nu = 10^{\text{cc}}, p = 0^{\text{gr}}, 084, l = 2, [\alpha]_D = 211^{\circ}, 9_{\text{D}}$$

c'est le pouvoir rotatoire de la fécule soluble ; il n'y a donc pas eu de transformation profonde, ni dextrine, ni glucose en quantité notable.

Le reste, la plus grande partie de la solution est placée dans un mélange réfrigérant : elle reste liquide. Abandonnée encore pendant deux jours au froid, elle ne se trouble point ; alors, par une addition suffisante d'alcool toute la matière dissoute a été précipitée. Le précipité volumineux a été lavé avec beaucoup d'alcool afin d'éliminer tout ce que celui-ci pouvait dissoudre en même temps que l'acide sulfurique. Il est alors traité par l'alcool à 90° qui le réduit en poudre sèche d'une blancheur éclatante dont on achève la dessiccation à l'étuve.

Les liqueurs alcooliques ont été distillées sur du carbonate de chaux, pour saturer en même temps l'acide sulfurique. Le résidu aqueux de la distillation, filtré, a été concentré au bain marie ; la matière restante est reprise par l'alcool faible pour séparer le sulfate de chaux. Une nouvelle évaporation fournit un résidu, formé de dextrine et d'une trace de glucose, pesant 4 gr., 75. Donc à peine 1/30 de la fécule employée, après cette longue action à froid, s'était transformé en produits solubles dans l'alcool ; résultat important dans une discussion concernant la grandeur de la molécule de la matière amyliacée.

La matière blanche séchée à l'étuve a été traitée par l'eau froide aussi longtemps que quelque chose se dissolvait. Les liqueurs concentrées ont laissé 4 gr. 2 de produit, entièrement soluble à froid, sauf un léger résidu de fécule δ . La solution observée a donné :

$$a_D = 18^{\circ}, 6_{\phi}, \nu = 5^{\circ}, p = 0^{\circ}, 22, l = 2, [\alpha]_D = 211^{\circ}, 3_{\phi}$$

c'était de la fécule ϵ , c'est-à-dire la modification définitivement soluble de la matière amyliacée.

La partie non dissoute à froid est presque entièrement soluble à 70 ou 80 degrés sans former d'empois et la solution concentrée se prend bientôt en une masse blanche, insoluble à froid, de fécule δ .

Donc lorsque l'empois est d'abord formé dans une assez grande quantité d'eau l'addition d'une moindre quantité d'acide sulfurique, les autres conditions restant les mêmes que pour l'expérience *a'*, la modification insoluble à chaud et la *fécule* γ ne se produisent pas mais les *fécules* ϵ et δ ; les produits d'une transformation plus avancée, dextrine et glucose, n'apparaissent qu'en proportion relative fort minime.

a''. Dans l'expérience suivante, contre partie de la précédente, la quantité d'eau, a été diminuée et la réaction accompagnée à plus basse température. 50 gr. de fécule ont été transformés en empois dans 400^{cc} d'eau. L'empois est très épais; sa température étant abaissée à 68 degrés, on y ajoute 12 gr. d'acide sulfurique concentré préalablement étendu de son poids d'eau. Le mélange se fluidifie sensiblement mais incomplètement. Laissé refroidir: sept heures après il était pris en gelée; mis à l'étuve, à 50 degrés, pendant douze heures, puis au froid pendant douze jours. Le mélange d'abord opalin est devenu de plus en plus épais et blanc mat. Jeté sur filtre et lavé à l'eau pour enlever tout l'acide sulfurique.

Les solutions ont été saturées par le carbonate de baryte; les liqueurs filtrées ont été concentrées: le résidu de l'évaporation a été épuisé par l'alcool à 80 degrés, il a cédé 0 gr. 60 d'un mélange de dextrine et d'un peu de glucose et a laissé un mélange contenant 6 gr. de *fécule* δ et 2 gr. 5 de *fécule* ϵ .

La *partie insoluble* dans l'eau froide, colorable en violet-mauve, a été mise à l'étuve avec 60^{cc} de salive étendue de son volume d'eau et filtrée. Bientôt la partie non dissoute bien lavée à l'eau ne se colorait plus en bleu par l'iode. Il y avait 5 gr. 6 de cette *fécule* γ , c'est-à-dire 1/9 de la fécule employée.

b. Sous l'influence de la salive. La dernière expérience montrait que la salive, comme l'acide sulfurique, pouvait déterminer la production de la *fécule* γ avec l'état insoluble de la matière amylicée provenant du mode d'action (*a*) de l'acide sulfurique sur

la fécule. Les expériences suivantes prouvent que d'autres modifications de la matière amylicée peuvent subir la même influence de la salive.

U. Le produit blanc de lait, insoluble, de l'empois congelé dont il a été question plus haut est bien lavé à l'eau ; il y en a 6 gr. ; la matière est colorable en bleu pur par l'iode ; elle est mise avec 20^{cc} de salive étendue comme ci-dessus et filtrée ; la température de l'étuve étant de 50 degrés, vingt-quatre heures après la partie inattaquée ne bleuissait plus par l'iode. Après un lavage suffisant et dessiccation on trouve 4 gr. 05 de ce produit ; soit 17 pour cent de la matière employée.

U'. L'empois préparé avec 7^{gr.} de fécule est conservé à l'abri de l'air pendant 4 ans. Il est contracté ; il ne cède à l'eau froide que 0^{gr.} 46 de matériaux solubles. Tout ce qui est insoluble est mis à l'étuve avec 40^{cc} de salive étendue et filtrée. Après 72 heures l'iode cesse de colorer. Il y avait 4^{gr.} de cette fécule γ , plus de 50 %.

U''. Le résidu insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante d'un empois conservé pendant 13 ans, dont il a été question plus haut, a été mis à l'étude avec 20^{cc} de la salive étendue et filtrée. Après 72 heures, la matière ne bleuit plus par l'iode ; il y a 0^{gr.} 52 de ce produit, soit 16 %.

U'''. La matière absolument insoluble de l'action de la potasse sur la fécule a été délayée dans l'eau et une quantité de salive quatre fois supérieure à celle qui est nécessaire pour saccharifier une égale quantité de fécule à l'état d'empois récent. On laisse réagir pendant huit jours à l'étuve : au bout de ce temps plus du dixième de la matière employée était devenue fécule non colorable en bleu fécule γ .

U''''. La fécule δ est la modification soluble à chaud ; une certaine quantité de cette substance, récente, bien lavée à l'eau et encore humide est mise à digérer avec une quantité de salive filtrée capable de saccharifier presque instantanément l'empois du même poids de

fécule. Après 24 heures, à la température ordinaire, l'action paraît nulle. A l'étuve (50-55°), après quatre jours la matière n'est pas dissoute. Je recueille sur un filtre la matière insoluble ne bleuisant pas par l'iode : il y en a environ 2 %. Ce fait est capital, car la *fécule* δ est une substance légèrement soluble à froid, puisque, à la température de 16 degrés une partie est soluble dans 160 parties d'eau. Toutefois, la substance non colorable que l'on obtient par ce moyen n'est pas tout-à-fait identique avec la *fécule* γ des opérations précédentes, car elle est soluble dans l'eau à 80-90°, sans toutefois former d'empois.

Telles sont les circonstances dans lesquelles il m'a été donné de constater la formation de l'état moléculaire qui constitue la matière amylicée insoluble non colorable en bleu par l'iode. Cet état, à la pureté plus grande près, est le même que la partie des granules inattaquable par la salive, c'est-à-dire la *fécule* γ ; comme à celle-ci on peut lui rendre la propriété de se colorer en bleu par l'iode, sans intermédiaire. (1)

Il s'agit maintenant de bien établir que la substance ainsi produite est vraiment douée des deux propriétés essentielles qui caractérisent la matière amylicée.

La *fécule* γ artificielle est absolument insoluble dans l'eau froide ou bouillante; elle ne forme pas d'empois, elle est sensiblement inattaquable par la salive et par l'acide sulfurique étendu même à chaud, enfin elle n'est pas bleuisable par l'iode. Elle possède donc bien les propriétés que M. Melsens et M. Nageli attribuent à la substance considérée comme la cellulose du globule de fécule ou d'amidon.

J'ai déjà dit comment on peut déterminer son bleuissement par l'iode en la traitant successivement par la teinture d'iode, par la potasse et par l'acide nitrique; mais il y a là des intermédiaires;

(1) Th. de Saussure, par l'exposition de l'empois à l'air avait déjà obtenu une substance qu'il rapprochait de la cellulose sous le nom de *ligneux amylicé* à cause de son insolubilité dans l'eau bouillante et dans les acides.

il faut prouver qu'elle peut acquérir cette propriété d'une manière permanente.

Lorsqu'on se propose de la dissoudre dans la potasse, il faut employer celle-ci en solution assez concentrée. La dissolution étant faite, on l'étend d'eau pour la filtrer afin de séparer un peu le produit insoluble. La solution alcaline étant saturée par l'acide acétique en léger excès, un peu de matière tend à se précipiter, comme il arrive pour la substance obtenue des granules de fécule; mais par une addition d'alcool toute la matière se sépare en un volumineux précipité blanc, qui ne s'agglomère pas, ainsi qu'il arrive pour les modifications qui sont solubles, même transitoirement. Le précipité étant lavé à l'alcool pour enlever l'acétate de potasse est rapidement séché dans le vide sec. La matière s'obtient ainsi à l'état pulvérulent. Dans ce dernier état, elle se colore mal par la teinture d'iode, mais tant qu'elle est humide elle se colore en bleu ou en violet foncé.

Il s'agit de démontrer maintenant qu'elle possède aussi le pouvoir rotatoire de la matière amylicée initiale. Pour cela il faut nécessairement opérer comme pour toute modification insoluble de la matière amylicée. Voici le détail d'une expérience :

La matière purifiée par dissolution dans la potasse, saturation par l'acide acétique et précipitation par l'alcool, etc., a été séchée à 140° . Pour en dissoudre $2^{\text{gr}},81$ il faut plus d'un équivalent de potasse ($0,82$) quantité suffisante pour dissoudre la *Fécule* α ; il en a fallu $1^{\text{gr}},2$ pour obtenir une solution complète, dans un volume de 50^{cc} ; avec cette concentration la liqueur est un peu jaune, mais facile à filtrer et à observer à l'aide de l'appareil à pénombre. Trouvé :

$$\alpha_D = 19^{\circ},5 \text{ } ^{\wedge}(1), \nu = 50^{\text{cc}} \rho = 2^{\text{gr}},81, l = 2, [\alpha]_D = 173^{\circ},5 \text{ } ^{\wedge}$$

(1) Par le calcul on a ramené la déviation obtenue avec l'appareil à pénombre à ce qu'elle serait pour la teinte sensible ou de passage.

1. A un volume de la solution on a ajouté, comme plus haut, un volume d'eau :

$$\alpha_j = 9^{\circ}, 9_{\text{g}}^{\text{g}}, v = 50^{\text{cc}}, p = 1^{\text{er}}405, l = 2, [\alpha]_j = 176^{\circ}, 2_{\text{g}}^{\text{g}}$$

2. A un volume de la première dilution ajouté un volume d'eau :

$$\alpha_j = 5^{\circ}, 43_{\text{g}}^{\text{g}}, v = 50^{\text{cc}}, p = 0^{\text{er}}7025, l = 2, [\alpha]_j = 193^{\circ}, 2_{\text{g}}^{\text{g}}$$

3. A un volume de la seconde dilution ajouté un volume d'eau :

$$\alpha_j = 2^{\circ}, 82_{\text{g}}^{\text{g}}, v = 50^{\text{cc}}, p = 0^{\text{er}}3513, l = 2, [\alpha]_j = 200^{\circ}, 6_{\text{g}}^{\text{g}}$$

Le pouvoir rotatoire augmente donc avec la dilution. Comme vérification on a ajouté à la solution initiale assez d'acide acétique pour saturer les deux tiers de la potasse et ajouté de l'eau pour doubler le volume.

$$\alpha_j = 10^{\circ}, 96_{\text{g}}^{\text{g}}, v = 50^{\text{cc}}, p = 1^{\text{er}}405, l = 2, [\alpha]_j = 195^{\circ}_{\text{g}}^{\text{g}}$$

La saturation des 2/3 de la potasse en doublant le volume élève le pouvoir rotatoire un peu plus haut que pour la seconde dilution.

Enfin, pour faire une autre vérification on a ajouté à 17^{cc} de la solution initiale assez d'acide acétique pour la rendre légèrement acide et ajouté de l'eau pour amener le volume à 22^{cc}, il n'y a pas de précipité et la solution reste limpide. Par le calcul, on connaissait p . Trouvé :

$$\alpha_j = 18^{\circ}, 02_{\text{g}}^{\text{g}}, v = 22^{\text{cc}}, p = 0^{\text{er}}9554, l = 2, [\alpha]_j = 207^{\circ}, 5_{\text{g}}^{\text{g}}$$

ce qui est sensiblement le pouvoir rotatoire de la matière amyliacée normale.

L'on peut donc obtenir artificiellement un état moléculaire de la matière amyliacée insoluble, non colorable par l'iode, identique au produit que M. Naegeli considérait comme étant de la cellulose dans les granules de fécule.

Puisqu'il en est ainsi, la question de savoir si cette prétendue cellulose, c'est-à-dire la substance non colorable par l'iode que laissent les granules amylicés traités pour la diastase, la salive ou l'acide sulfurique étendu, préexiste vraiment dans ces granules, se pose nécessairement; en effet, on a le droit, maintenant de se demander si elle n'est pas le résultat de l'influence des réactifs sur la matière amylicée essentielle des granules. Voici quelques expériences qui tendent à fournir une réponse affirmative :

XII. *Des produits qui prennent naissance dans le premier temps de l'action de la sialozymase et de la diastase sur l'empois.* L'activité transformatrice de la diastase et de la sialozymase surtout, est plus grande que celle de l'acide sulfurique dans les expériences qui précèdent et dans les mêmes conditions. Il faut donc prendre certaines précautions quand on veut saisir les premiers produits de leur activité.

Les expériences que je vais rapporter permettront, en outre de résoudre quelques difficultés qui ont embarrassé les savants, même de nos jours.

a. *Expérience déterminant le premier terme de l'action de la sialozymase sur la fécule.* Fécule séchée à 140°, vide sec, 1^{er} 868, transformée en empois avec 35^{cc} d'eau. Laisse refroidir à 40 degrés et ajouté 2^{cc} de salive étendue de son volume d'eau et filtrée, contenant 0^{gr} 005 de matière fixe. La fluidification n'a été bien complète qu'après trois minutes, la température étant abaissée à 35°. Porté aussitôt à l'ébullition et, après le refroidissement, ajouté de l'eau pour faire exactement 50^{cc}. Il y a un peu de matière insoluble; elle a été recueillie sur un filtre taré et séchée à 140°. Des dosages effectués après la réaction ont permis de connaître exactement la quantité des divers corps formés et de déterminer s'il y avait eu de l'eau fixée.

Avant la réaction :		Après la réaction :	
Fécule employée.....	1 ^{er} ,868	Matière soluble.....	1 ^{er} ,840
Matière de la salive...	0 ^{gr} ,005	Matière insoluble.....	0 ^{gr} ,041
	<hr/> 1 ^{er} ,873		<hr/> 1 ^{er} ,881

La différence $4,881 - 4,873 = 0,008$ indique une augmentation de huit milligrammes dont nous rechercherons l'origine.

Le pouvoir rotatoire de la matière dissoute est donné par les nombres suivants :

$$\alpha_D = 15^{\circ},56, \nu = 50^{\text{cc}}, p = 1^{\text{er}},84, l = 2, [\alpha]_D = 211^{\circ},4$$

c'est celui de la fécule soluble. La solution, d'ailleurs, bleuit par l'iode.

Remarquons d'abord que la quantité de matière insoluble rapportée à 100 parties de la fécule employée est représentée par le nombre 2,19, à peu près autant qu'auraient laissé la même quantité de granules.

Mais dans cette circonstance particulière quelle est, ou quelles sont les modifications subies par la fécule ?

La solution ayant été évaporée et le résidu desséché à 140° , il se trouva que la matière n'était pas totalement soluble dans l'eau froide : plus de la moitié refusa de se dissoudre ; c'était de la fécule δ , soluble, entièrement, à $70-80$ degrés.

La partie soluble dans l'eau froide est évaporée à son tour et le résidu desséché. Ce résidu étant épuisé par l'alcool, cède à celui-ci une trace de matière formée de glucose et de dextrine réduisant le réactif cupropotassique ; c'est la formation de ce peu de glucose qui explique l'augmentation de $0^{\text{er}} 008$, par la fixation d'une semblable quantité d'eau. Quant à la matière épuisée par l'alcool, elle était soluble dans l'eau froide ; c'était de la fécule soluble ou fécule ϵ .

Dans les conditions de cette expérience les premiers termes de la transformation de la matière amylacée sont donc deux états moléculaires différents ; le corps insoluble était sans doute la fécule γ .

α' . La même expérience avec salive a été répétée dans d'autres conditions, $27^{\text{er}},84$ de fécule séchée à 140 degrés sont transformés en empois avec 500^{cc} d'eau, sans dépasser 85 degrés ; laissé refroidir à 40° et ajouté une quantité de salive filtrée contenant $0^{\text{er}},012$ de matière fixe, proportionnellement beaucoup

moins que dans la précédente expérience. La fluidification ne s'est pas fait attendre, mais sans que la liqueur devint limpide, comme lorsque l'empois est préparé à l'ébullition et la quantité de salive plus grande. Sans la faire bouillir, la liqueur est abandonnée au refroidissement. Peu à peu la liqueur se trouble et quatorze heures après elle était prise comme en une gelée fluide. Jeté sur un filtre; la matière insoluble y a été lavée à grande eau.

Je néglige ici les parties solubles : elles contenaient un mélange de 16^{gr.} de dextrine et de 10^{gr.} de glucose.

Mais le *produit insoluble* est intéressant : il *n'est pas colorable en bleu par l'iode*; au microscope il se résout en fines granulations qui, observées dans la lumière polarisée entre deux nicols et l'interposition de la lame sensible de quartz, ne manifeste aucun phénomène lamellaire. Ce produit ne représente donc pas des lambeaux de féculo désagrégés. Il y en a environ 2^{gr.},6 soit 1/10 de la fécule employée.

La matière se dissout en grande partie dans l'eau bouillante; et ce qui ne se dissout pas est encore amylicé. La solution aussitôt observée que refroidie a donné :

$$\alpha_D = 6^\circ,94, \nu = 10^{\text{cc}}, p = 0^{\text{gr}},164, l = 2, [\alpha]_D = 211^\circ,5$$

C'est encore le pouvoir rotatoire de la fécule soluble; la solution se colore en bleu avec une nuance violette par la teinture d'iode. Cette solution convenablement concentrée se trouble bientôt par le refroidissement et dépose les fines granulations de la *fécule δ* , solubles dans l'eau à 70-80.

La partie insoluble dans l'eau bouillante étant bien lavée à l'eau se colore en violet douteux par l'eau d'iode; elle se dissout dans la potasse, et si, à la solution alcaline, on ajoute de la teinture d'iode et ensuite avec précaution de l'acide nitrique étendu, la coloration bleue apparaît : c'est la fécule γ .

a'. Ceci est la répétition de l'expérience a dans laquelle

la sialozymase est remplacée par la diastase. 20^{gr},5 de fécule séchée à 140°, sont transformés en empois par 450^{cc} d'eau ; la température étant abaissée à 70°, ajouté 25^{cc} d'une solution contenant 0^{gr}.09, de diastase. La fluidification complète et limpide ne se fait pas attendre : on porte aussitôt la solution à l'ébullition, on laisse refroidir et on fait par une addition d'eau distillée 500^{cc} de liqueur. La matière dissoute a donné .

$$\alpha_j = 17^\circ,6_{\phi}, \nu = 10^{\text{cc}}, p = 0^{\text{gr}},4142, l = 2, [\alpha]_j = 212^\circ,4_{\phi}$$

Encore le pouvoir rotatoire de la fécule soluble. La solution colore en bleu pur par l'iode. Le pouvoir rotatoire est celui du mélange total, car ici la quantité de matière insoluble était négligeable eu égard à la masse de la fécule employée. Ce pouvoir est trop faible de même que celui de l'expérience avec salive à cause de la matière ajoutée et parce que celle-ci est lévogyre ; mais à cause des petites quantités qui en ont été employées, le sens du phénomène n'est pas changé. La grandeur de ce pouvoir rotatoire portait à penser que la différence entre les matières réagissantes avant et après la réaction serait minime : en effet

Avant la réaction :		Après la réaction :	
Fécule employée	20 ^{gr} ,50	Produits entrés en solution	20 ^{gr} ,71
Diastase ajoutée	0 ^{gr} ,09	Produit insoluble	négligeable
	<hr/> 20 ^{gr} ,59		<hr/> 20 ^{gr} ,71

La différence 20,71 — 20,59 = 0,12 indique une augmentation et par suite une fixation d'eau qui répond à un peu de glucose

En effet, la solution évaporée presque à siccité étant épuisée par l'alcool abandonne à celui-ci une trace de glucose et de dextrine. Quand au produit insoluble dans l'alcool il constitue un mélange de fécule δ et de fécule ϵ , la première insoluble dans l'eau froide plus abondante que la seconde qui est soluble à froid.

b. J'ai essayé de vérifier sur l'amidon d'orge les faits précédents ; à cet effet 8^{gr},8 de cet amidon très pur et séchés à 140

degrés, sont transformés en empois avec 480^{cc} d'eau. Cet empois est encore moins épais que celui de l'amidon de blé. Lorsqu'il eût été convenablement refroidi, ajouté une quantité de salive filtrée contenant 0^{gr}.05 de matière fixe. La fluidification se fit mal, le mélange resta trouble; ajouté une nouvelle quantité de salive contenant 0^{gr}.025 de matière fixe et laissé réagir pendant 84 heures à l'étuve, à 50 — 60 degrés. Le mélange ne devint point limpide. La matière inattaquée, étant recueillie sur un filtre taré, lavée à l'eau, et séchée à 140° pesait 0^{gr}.126, soit 1,43 pour cent.

C mme contrôle de cette expérience, 10^{gr}.71 de la même masse d'amidon d'orge, séchés à 440°, sont traités directement par la salive, à la température de 50°. L'opération a été arrêtée lorsque la partie non attaquée ne bleussait plus par l'iode. Recueilli la matière inattaquée sur filtre taré, etc. Poids de cette matière 0^{gr}.138 et 1,48 pour cent, la même quantité que pour l'amidon préalablement réduit à l'état d'empois.

L'un et l'autre résidus traités par la potasse et par la teinture d'iode et ensuite par l'acide nitrique, donnent la coloration bleue de la matière amyliacée (1).

Cette dernière expérience rend plausible la manière de voir que je faisais pressentir; la matière insoluble, non colorable par l'iode, ne préexiste pas dans les granules: elle est le résultat de l'influence des réactifs sur un certain état moléculaire de la matière amyliacée; seulement cette matière insoluble et non colorable par l'iode, reste

(1) Proust avait déjà remarqué que l'amidon d'orge se comportait autrement que la fécula de pomme de terre; il avait trouvé qu'après la dissolution de l'amidon d'orge dans l'eau aiguillée d'acide » il reste une matière insoluble; Proust la nommait *hordéine* (in *Traité de Chimie de Berzelius*, t. VI, p. 129, édition française de 1832). Cette matière ne donnait pas d'ammoniaque à la distillation sèche et fournissait de l'acide oxalique par l'acide nitrique. Selon Proust l'hordéine se transforme en amidon pendant la végétation.

Il est clair que l'hordéine de Proust n'est que l'état moléculaire de la matière amyliacée que je nomme *Fécule* γ , qui existe dans tous les amidons ou féculés et que j'ai appris à produire artificiellement. Je dis qu'elle existe dans tous les amidons ou qu'elle s'y produit dans les réactions que l'on fait subir aux granules.

unie à une substance qui dans le granule d'amidon dégage de l'ammoniaque. Pour l'obtenir pure il faut la préparer en traitant par la salive ou par la diastase la modification de la matière amylacée que l'on obtient sous l'influence de la potasse, etc.

XIII. *Remarques historiques et critiques concernant les modifications insolubles que subit la matière amylacée après la fluidification de l'empois par la diastase, la salive ou l'acide sulfurique.* — J'ai dit que les expériences du paragraphe XII auraient pour résultat de résoudre quelques difficultés qui ont embarrassé les savants, même de nos jours

Payen en arrêtant l'action de la diastase sur l'empois « aussitôt que la fluidité s'opère » a remarqué des phénomènes semblables à ceux que je viens de signaler. Il a eu entre les mains la fécule δ et peut-être la modification insoluble non colorable ou fécule γ . Mais il appelait les produits insolubles ainsi formés du nom d'« amidon à demi désagrégé (1) ». C'était une dénomination conforme aux vues de Biot, qui niait que la fécule put devenir soluble sans se transformer en dextrine. On trouve, dans un ouvrage de chimie industrielle de Persoz un passage remarquable, écrit sous l'influence des idées de Raspail, concernant la constitution du granule de fécule, où se trouve également mentionnée la formation d'un produit insoluble. « On s'est servi, dit le savant chimiste, de l'action que l'orge germée exerce sur la fécule pour déchirer les vésicules de celles-ci et préparer la dextrine. A cet effet on chauffe au bain-marie, à une température qui ne doit pas dépasser 75 à 80 degrés, 100 parties de fécule et 400 parties d'eau, jusqu'à liquéfaction complète de la fécule, qui s'opère en quelques minutes; on se hâte alors de porter le tout à l'ébullition pour arrêter l'action de la diastase et prévenir la transformation de la dextrine en sucre, et l'on obtient par la filtration une solution de dextrine qui, évaporée et séchée, laisse un résidu offrant tous les caractères physiques de la gomme, et qui

(1) Annales des Sc. nat. Bot. (2), t. X, p. 173.

n est en réalité que de la dextrine desséchée : mais ce produit, qui joint de la propriété de passer à l'état isomérique où il est *insoluble dans l'eau froide*, ne peut, comme nous l'avions d'abord avancé avec M. Payen, remplacer la gomme, etc. » (1).

Ceci demande une explication.

Persoz appelait *dextrine* le produit soluble provenant de la rupture des prétendues vésicules de fécule, dont la substance n'avait subi aucune autre transformation. Biot appelait du même nom le produit de la liquéfaction de la fécule ; ceci résulte du passage suivant : l'illustre physicien ayant *désagrégé* un poids connu de fécule pure par un poids connu d'acide sulfurique étendu, en évitant qu'il se formât du sucre, a pu déterminer le pouvoir rotatoire de la solution, sans saturer au préalable l'acide sulfurique, et il ajoute : « Ceci conduit inévitablement à conclure que la matière de la fécule complètement liquéfiée sous l'influence des acides est dès lors identique en poids et en constitution moléculaire à la dextrine pure, séparée de tout acide ou même obtenue par des procédés dans lesquels nul acide n'est intervenu (2). » Or, le pouvoir rotatoire ainsi trouvé par Biot était $+ 212^{\circ}$.

Et Payen à son tour s'exprime comme ceci : « Les expériences de M. Biot, dit-il, ont prouvé que la dextrine obtenue par la diastase exerce une déviation à droite sur le plan de polarisation de la lumière, au même degré pour des masses égales, que l'amidon à l'état normal. » Et plus loin il ajoute : « ayant remis à M. Biot un échantillon de dextrine (séparée du glucose par des précipitations répétées à l'alcool), ce savant voulut bien observer son pouvoir rotatoire, et il le trouva égal à celui de l'amidon, récemment mis en dissolution par l'eau bouillante ou par d'autres agents (3). » Cette assertion répétée est vraiment étrange. Sans doute il existe des dextrines d'un pouvoir rotatoire assez voisin de celui de la fécule

(1) Persoz : *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*, t. I, p. 296.

(2) *L'Institut*, t. III, p. 44.

(3) *Annales des Sc. nat. Bot.* (2), t. X, p. 480.

soluble pour que Biot ait pu être abusé. Mais il est impossible de confondre une dextrine (je l'ai prouvé dans mon Mémoire de 1856 et j'y reviendrai dans une prochaine publication) avec la matière amylicée sous quelque modification que ce soit ; car une dextrine pure a toujours un pouvoir rotatoire inférieur à $+ 212^{\circ}$ et ne se colore jamais en bleu ou en violet, ni même en rouge vineux par la teinture d'iode ; il faut ajouter de plus que jamais une dextrine, eût-elle un pouvoir rotatoire voisin de $+ 212^{\circ}$, ne devient insoluble pour la dessiccation, ou, dans ses dissolutions concentrées par une sorte de cristallisation.

De ces observations il résulte que Payen et Persoz, dans les circonstances où ils ont vu les solutions se troubler, ou la matière desséchée devenir insoluble, avaient entre les mains la *fécule* δ ou même la *fécule* γ . C'est donc pour n'avoir pas su distinguer les véritables dextrines des modifications transitoirement solubles de la matière amylicée que Biot et Persoz ont fait les confusions que je viens de rappeler.

C'est dans mon Mémoire de 1856 que, pour la première fois, j'ai distingué la *fécule* ϵ , sous le nom de *fécule soluble*, des véritables dextrines. C'est là aussi que l'on trouvera les premières indications concernant les autres modifications moléculaires de la matière amylicée et la pluralité des dextrines. Ces indications, et les distinctions fort précises que j'ai établies expérimentalement entre les modifications de la matière amylicée, entre celles-ci et les dextrines, n'ont pas empêché certains chimistes, notamment M. Musculus, de tomber dans les erreurs de Persoz, de Biot et de Payen. C'est ainsi que M. Musculus en répétant certaines de mes expériences, sans dire qu'il les répétait, a décrit comme *dextrine insoluble* un produit qui n'est autre chose que la *fécule* δ (1). Mais ce chimiste a commis bien d'autres erreurs et beaucoup embrouillé une question que Payen et mon Mémoire avaient contribué à simplifier.

(1) M. Musculus : *De la dextrine insoluble dans l'eau*, Comptes-rendus des séances hebdomadaires de l'Académie des Sciences, t. LXX, p. 857 (1870).

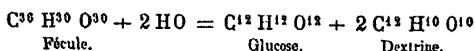
Comme Payen j'avais conclu de mes recherches et démontré trois propositions ainsi conçues :

1° « La fécule se modifie insensiblement sans changer de nature, pour passer de l'état insoluble à un état particulier où elle est capable de se dissoudre dans l'eau ;

2° « La fécule soluble est un principe particulier qui possède toutes les propriétés de la fécule, moins l'insolubilité ; la fécule soluble diffère de la dextrine de la plupart des auteurs ;

3° « Lorsque la fécule a été transformée en dextrine de la plupart des auteurs, celle-ci subit à son tour des modifications insensibles pour se transformer finalement en glucose. »

M. Musculus a prétendu démontrer que la fécule ne peut produire de la dextrine que par une sorte de dédoublement de sa molécule, avec fixation d'eau ; ce qui l'a obligé de tripler la formule de la matière amylacée ; car suivant lui pour une molécule de glucose il se formerait deux molécules de dextrine d'après l'équation :



Ce qui infirmerait absolument la troisième proposition ci-dessus. En outre, M. Musculus, par des expériences où il y a beaucoup de préconçu et qui laissent énormément à désirer, a prétendu que la dextrine ne pouvait pas être transformée en glucose par la diastase. Il y a longtemps déjà j'ai contesté les conclusions de M. Musculus en montrant leur inexactitude (2). J'y reviendrai dans un prochain travail déjà depuis bien longtemps terminé.

Sans sortir de mon sujet et pour préparer le paragraphe relatif aux conditions où se forme la *fécule* ϵ , ou fécule soluble, je veux prouver que la dextrine peut se former sans le concours de l'eau et sans que se produise du glucose.

(2) Compte-rendu du Congrès de l'Association française. Nantes.

XIV. *La fécule de pommes de terre peut être transformée par la chaleur seule en fécule δ , en fécule ϵ et en dextrine.* — Ceci est la répétition d'une expérience déjà faite à un autre point de vue. De la fécule pure est chauffée graduellement jusqu'à 140° et maintenue longtemps à cette température pour la déshydrater ; elle est ensuite maintenue pendant quelques heures au bain d'huile entre 200 et 220 degrés. Le poids de la matière après cette longue action de la chaleur était de 31^{gr.}. Je constate que les granules entiers offrent, dans la lumière polarisée, les phénomènes connus. Traitée par l'eau la matière se dissout, entre 80 à 90 degrés, sauf quelques lambeaux, sans former d'empois. Filtré sur-filtre taré pour doser les lambeaux insolubles.

La solution limpide, réduite à 60°c par l'évaporation, laisse déposer toute la *fécule δ* dans l'espace de 24 à 36 heures ; les granulations insolubles dans l'eau froide sont recueillies sur un filtre taré. Les liqueurs et les eaux de lavage sont évaporées à siccité pour être reprises par l'eau et séparer encore un peu de *fécule δ* . Les nouvelles liqueurs et les eaux de lavage sont encore évaporées à siccité : la matière est intégralement soluble dans l'eau froide. La solution est analysée par l'eau de baryte qui précipite la *fécule ϵ* à l'état de féculate de baryte ; la dextrine n'est pas précipitée. Je décrirai plus loin en détail ce procédé d'analyse ; disons seulement que par l'acide carbonique on isole la *fécule ϵ* du précipité et sépare la baryte mêlée à la dextrine.

La solution séparée du précipité barytique se colore en bleu par l'iode ; la matière dissoute a donné :

$$\alpha_j = 23^{\circ}, 6_{\text{D}}, \quad v = 5^{\circ}, \quad p = 0^{\text{gr}}, 28, \quad l = 2, \quad [\alpha]_j = 210^{\circ}, 6_{\text{D}}.$$

c'est la fécule soluble.

La solution de dextrine étant convenablement concentrée a donné :

$$\alpha_j = 32^{\circ}, 25_{\text{D}}, \quad v = 5^{\circ}, \quad p = 0^{\text{gr}}, 42, \quad l = 2, \quad [\alpha]_j = 191^{\circ}, 9_{\text{D}}.$$

C'est une dextrine à pouvoir rotatoire élevé ; la solution ne se colore qu'en brun jaunâtre par la teinture d'iode.

Voici les dosages :

Résidu insoluble. — Lambeaux.....	0 ^{rs} ,16
Fécule δ	18 ,00
Fécule ϵ	2 ,80
Dextrine, + 192 ^o	10 ,00
	<hr/>
	30 ,96

Le glucose ne s'était pas formé, car la dextrine étant traitée par l'alcool concentré, ne céda à celui-ci rien de fermentescible par la levûre de bière.

Maintenant nous pouvons utilement parler de la fécule soluble.

XV. *De la fécule soluble ou fécule ϵ .* Dans le Mémoire de 1856 je disais : « Il y a dans la transformation de la fécule des états intermédiaires, des nuances de solubilité excessivement remarquables, et ces nuances se remarquent jusqu'au moment où la fécule cesse d'être colorée en bleu par la teinture d'iode... C'est ainsi que j'ai obtenu des dissolutions qui, restées limpides pendant plusieurs jours, se troublaient peu à peu en laissant déposer des granules excessivement petits; des dissolutions qui se troublaient par l'addition d'une solution saturée de sulfate de soude et d'autres qui ne se troublaient point. Cependant j'appellerai *fécule soluble* ces produits à solubilité variable, pour les distinguer de la fécule ordinaire et des autres produits de cette transformation, connus sous le nom de *dextrine*, qui ne bleussent point par la teinture d'iode, etc. »

Aujourd'hui je nomme *fécule soluble* ou *fécule ϵ* , la modification dont la solubilité dans l'eau froide est permanente, quel que soit le procédé de préparation, la durée de la dessiccation; la précipitation par l'alcool ne modifie pas non plus la solubilité d'un tel produit.

Nous avons déjà constaté plusieurs circonstances où la fécule

soluble prend naissance. Dans le mémoire de 1856, j'en ai indiqué d'autres : sa production non-seulement par l'acide acétique, mais par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique concentré, par le chlorure de zinc. Dans toutes les réactions dont il s'agit, il se forme presque toujours de la *fécule* δ . La séparation de cette dernière est toujours facile, puisque dès que les liqueurs sont suffisamment concentrées, elle se sépare sous forme de granulations blanches. Le mieux est d'évaporer à siccité les solutions ou de reprendre par l'eau froide les mélanges desséchés : la *fécule* soluble se dissout ; on la précipite de sa solution par l'alcool.

Lorsqu'on veut la préparer à l'état de pureté il vaut mieux opérer comme ceci. L'empois est traité par la diastase, par la sialozymase ou par l'acide sulfurique comme lorsqu'on veut opérer une saccharification ; mais on arrête l'action transformatrice de la diastase ou de l'acide lorsque la liqueur, qui jusque-là se colorait en bleu pur par la teinture d'iode, ne se colore plus manifestement qu'en violet. S'il s'agit de diastase ou de sialozymase, la liqueur est rapidement portée à l'ébullition ; si c'est d'acide sulfurique on sature par le carbonate de baryte. Les solutions filtrées sont alors concentrées en consistance d'un sirop clair et précipitées par l'alcool à 80° c. Le précipité desséché doit être intégralement soluble dans l'eau froide, s'il y a de la *fécule* δ , elle se sépare à l'aide du filtre.

La solution de la *fécule* soluble pure se colore en bleu franc ou en bleu indigo par l'iode ; dans ce cas son pouvoir rotatoire est celui que nous connaissons.

Si la solution aqueuse se colore en bleu plus ou moins violet, c'est qu'elle contient de la dextrine. On peut les séparer par des précipitations à l'alcool ; les dextrines sont précipitées les dernières. Mais ce moyen est toujours insuffisant quand on veut se procurer des produits purs. Il faut alors opérer la séparation par la baryte.

Payen avait observé que la dextrine vraie, celle dont les solutions ne sont pas colorées en bleu ou en violet par l'iode, n'est pas précipitée par l'eau de baryte. J'ai mis cette indication à profit pour opérer la séparation de la *fécule* soluble et des dextrines.

Lorsqu'à une solution de fécule soluble pure, moyennement concentrée, on ajoute de l'eau de baryte, il peut ne pas se former d'abord de précipité; celui-ci n'apparaît que par l'addition d'un grand excès d'eau de baryte. Il en est de même s'il s'agit d'un mélange de fécule soluble et de dextrine. Pour que toute la fécule soit précipitée, il faut nécessairement que l'eau de baryte soit suffisamment saturée et en excès. Le précipité de féculate de baryte est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau de baryte. La séparation est si complète que la solution séparée du précipité étant saturée par l'acide acétique, ne se colore plus qu'en jaune brun par l'iode; bre elle ne contient plus que la dextrine et l'eau de baryte exédante.

Le précipité de féculate de baryte et la solution barytique contenant la dextrine sont décomposables par l'acide carbonique. On les traite donc par un courant de ce gaz de façon à enlever toute la baryte à l'état de carbonate. Lorsque la décomposition est complète on porte les liqueurs à l'ébullition pour détruire le bicarbonate de baryte et l'on filtre. Les liqueurs filtrées sont concentrées au bain marie en consistance sirupeuse et précipitées par l'alcool. La précipité de dextrine se rassemble en une masse poisseuse que l'on fait sécher à l'étuve; celui de fécule soluble est bien moins poisseux et peut être réduit en poudre sèche si on le broie avec de l'alcool un peu concentré; la matière obtenue est également mise à sécher à l'étuve.

La fécule soluble ainsi préparée se dissout intégralement dans l'eau froide. Si elle contenait de la fécule δ , celle-ci ne se dissoudrait pas. Sa dissolution, encore une fois, est colorable en bleu pur ou en bleu indigo par la teinture d'iode et son pouvoir rotatoire — 214°.

Quant à la dextrine dont cette fécule a été séparée par la baryte, sa solution ne se colore qu'en jaune ou en jaune brun par l'iode. Dans un autre mémoire je ferai connaître qu'il existe plusieurs dextrines distinctes, caractérisées par leurs pouvoirs rotatoires.

Résumons maintenant dans un paragraphe spécial, l'histoire des diverses modifications moléculaires de la matière amylacée.

XVI. *Des caractères différentiels et des propriétés des modifications moléculaires de la matière amylacée.* Ainsi que cela a été fait dans ce qui précède, je désigne par α , β , γ , δ , ϵ , les modifications définies de la matière amylacée.

FÉCULE α , OU FÉCULE NORMALE, TYPE.

C'est la matière amylacée telle qu'elle existe dans les fécules et amidons à l'état naturel, c'est en quelque sorte l'état physiologique, c'est-à-dire tel que le végétal le produit.

La fécule α forme la plus grande partie de la substance des granules; elle y est mêlée avec plus ou moins de fécule γ ou d'un état particulier qui se transforme en cette modification dans les circonstances que j'ai indiquées. Jusqu'ici on ne connaît aucun moyen de l'isoler à l'état de pureté; elle est toujours mêlée à 1 à 3 centièmes de la modification γ ou de celle qui produit celle-ci, et à de la matière azotée.

Elle est caractérisée par son insolubilité, par la propriété de se gonfler dans l'eau pour former l'empois et, dans cet état, de se colorer directement en bleu pur par l'iode. Son pouvoir rotatoire tel qu'on peut le déterminer directement en faisant des dissolutions aqueuses à l'ébullition est :

$$[\alpha]_D = 211^{\circ}$$

Ce pouvoir rotatoire est celui d'un mélange de Fécule α et de la matière azotée qui l'accompagne dans les granules.

Toutefois, il y a des états variables de la Fécule α , puisque, toutes choses égales d'ailleurs, les divers amidons ne produisent pas des empois de même consistance.

La fécule α , telle qu'elle existe dans le granule possède en outre la propriété de ne pas se convertir en fécule γ sous l'influence de la salive, de la diastase ou de l'acide sulfurique étendu entre 50 et 60°.

La matière amylicée α des granules étant transformée en empois est immédiatement et rapidement rendue soluble, transformable en dextrine et enfin en glucose par la diastase, la salive et l'acide sulfurique.

Avec la potasse elle forme une combinaison qui prend l'aspect de l'empois, et se liquéfie à chaud.

La féculé γ , ou la substance qui dans les granules se transforme en cette modification sous les influences indiquées, subit dans l'empois les mêmes transformations rapides que la féculé α .

La féculé α à l'état d'empois est aisément transformée même à froid par la diastase et la sialozymase; elle n'est transformée par l'acide sulfurique étendu, que grâce à l'influence simultanée de la chaleur.

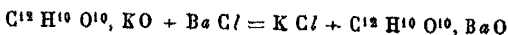
Dans l'empois la féculé α constitue un état instable, particulier, de la matière amylicée; cet état est caractérisé par la propriété de se convertir en une modification insoluble désormais incapable de former de l'empois et d'être difficilement attaqué par l'acide sulfurique étendu et par la diastase ou la sialozymase. Cet état pourrait s'appeler *Féculé α'* .

FÉCULE β OU FÉCULE TRANSITOIREMENT SOLUBLE.

C'est la substance qui se forme dans l'action de la potasse ou de la soude sur la féculé α des granules; elle se produit également dans le premier temps de l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'empois; dans l'action de l'acide nitrique et même de l'acide sulfurique concentré sur les granules.

Pour la préparer à l'état de pureté, le meilleur moyen consiste à faire bouillir la féculé avec la potasse dans les conditions indiquées et, la fluidification étant opérée, de traiter la solution alcaline par un équivalent de chlorure de calcium ou de baryum. Si l'on a pris pour un équivalent de féculé un peu plus d'un équivalent de potasse,

il faudra un équivalent de l'un ou de l'autre de ces chlorures, à peu près dans le rapport de l'équation



Les féculates de chaux ou de baryte insolubles sont recueillis sur le filtre et rapidement lavés avec de l'eau de chaux ou de baryte. Les liqueurs filtrées sont ordinairement assez fortement colorées par les produits de l'altération de la matière azotée des granules. Le féculaté délayé dans l'eau est décomposé par l'acide carbonique en grand excès. Le carbonate de baryte ou de chaux est précipité. La liqueur trouble est portée à l'ébullition pendant quelques minutes dans un ballon pour décomposer les bicarbonates et jetée sur un filtre. Bientôt la solution de la matière amylacée passe limpide,

Si on veut l'extraire du produit de la liquéfaction de l'empois par l'acide sulfurique, il faut saturer presque aussitôt par le carbonate de baryte, etc. Mais tout en possédant à peu près les mêmes propriétés, le produit est moins pur que par le procédé précédent.

On peut aussi, comme on l'a vu, saturer la solution potassique par l'acide acétique et précipiter par l'alcool; mais par le fait de la précipitation le produit est déjà devenu partiellement insoluble. Je considère comme le type de la modification β le produit obtenu par l'action de la potasse et la précipitation par le chlorure de calcium, ou le chlorure de baryum, etc.

Obtenu par ce dernier moyen, qui permet d'éliminer toutes les impuretés de la fécule naturelle, la *fécule* β possède le pouvoir rotatoire le plus élevé que j'aie obtenu jusqu'ici pour la matière amylacée. Voici deux déterminations du pouvoir rotatoire de la substance ainsi obtenue :

Féculé β par la potasse, isolée du féculaté de chaux :

$$\alpha_d = 6^{\circ},06_{\phi}, v = 10^{cc}, p = 0^{gr},14, = 2, [\alpha]_d = 216^{\circ},4_{\phi}$$

Fécule β par la potasse, isolée du féculate de baryte :

$$\alpha_D = 6^{\circ},66, \nu = 10^{\circ}, p = 0^{\text{er}},155, l = 2, [\alpha]_D = 214^{\circ},8 \curvearrowright$$

La solution peut être concentrée à la condition que pendant l'évaporation il ne se forme pas de pellicule à la surface du liquide ; il faut concentrer dans une fiole et non dans une capsule ; dans ces conditions la fécule β peut former des solutions presque sirupeuses qui se prennent en une sorte de gelée sans perte sensible de solubilité. La solution d'ailleurs ne dépose pas de granules.

Si l'évaporation se fait dans une capsule, au bain marie, la solution se recouvre d'une pellicule à la manière du lait : les pellicules sont insolubles.

Si la dissolution est précipitée par l'alcool, le précipité desséché devenu insoluble, ne forme plus d'empois et ne cède que fort peu de chose à l'eau bouillante.

Il est remarquable que les dissolutions même concentrées de fécule β restent limpides, ne déposent à l'état insoluble aucune trace de matière même après plusieurs jours.

Même devenu insoluble, elle se dissout avec facilité dans la potasse, ne formant pas d'empois, c'est-à-dire de liquide visqueux comme le fait la *fécule* α .

Enfin, traitée sèche ou humide par la salive, elle se transforme aisément dans la modification γ .

Bien entendu, celle qui a été isolée du féculate de baryte comme il a été dit plus haut, ne dégage pas d'ammoniaque quand on la chauffe avec la potasse : il est probable que la grandeur de son pouvoir rotatoire tient à la plus grande pureté.

Ses dissolutions sont colorables en bleu pur par l'iode.

FÉCULE γ , OU FÉCULE INSOLUBLE NON COLORABLE EN BLEU PAR L'IODE.

C'est la substance que M. Naegeli a regardée comme étant la cellulose dans le granule de fécule. Telle qu'on l'isole du granule par

L'influence de la salive elle n'est point pure ; elle dégage beaucoup d'ammoniaque quand on la traite par la potasse ; dans cet état on peut admettre qu'elle est intimement unie à la matière azotée des granules naturels.

Les différentes circonstances de sa production artificielle ont été décrites précédemment ; il est inutile d'y revenir ; mais il est bon d'ajouter que sous l'influence de la salive toutes les modifications de la matière amylacée, sauf la *fécule soluble* ou *fécule ϵ* et la *fécule α* , la produisent en plus ou moins grande quantité.

Elle est caractérisée par son insolubilité dans l'eau froide ou chaude et par la propriété de ne pas se colorer en bleu par la teinture ou par l'eau d'iode soit pendant qu'elle est humide, au moment où elle vient d'être préparée, soit après avoir été desséchée ; bien entendu, étant insoluble, elle ne peut pas former d'empois.

Récente et encore humide, elle se dissout assez facilement dans les solutions assez concentrées de potasse, mais sans former de liqueurs visqueuses ; desséchée et ancienne elle se dissout assez difficilement et nous avons vu qu'une partie peut être précipitée à l'état insoluble de la solution alcaline par l'acide acétique.

Elle est difficilement attaquée par la salive ou la diastase, ou par l'acide sulfurique étendu, et cela se conçoit puisqu'elle se forme sous l'influence de ces agents. Il est certes fort remarquable qu'elle prenne naissance précisément sous les influences qui transforment le plus aisément la *fécule α* en dextrine et en glucose. C'est un phénomène analogue à celui qui se présente lorsque l'oxygène est transformé en ozone au moment où des oxydations se produisent.

On a vu plus haut que son pouvoir rotatoire est le même que celui de la matière amylacée en général.

On a vu également qu'on peut lui rendre la propriété de se colorer en bleu par l'iode. Mais le phénomène peut présenter quelques particularités.

Pour obtenir la coloration bleue, il faut procéder comme ceci : la substance sèche ou humide doit être dissoute dans la potasse de façon

que la solution soit totale et limpide ; au besoin il faut attendre, car le temps est un facteur de la dissolution ; alors on ajoute de l'eau d'iode et ensuite de l'acide nitrique étendu, peu à peu, pour saturer la potasse : au moment où l'acide commence à être en minime excès la coloration bleue se manifeste. Mais si la solution est incomplète, le même traitement ne procurera qu'une coloration violette ou même seulement mauve.

FÉCULE δ , OU FÉCULE INSOLUBLE A FROID, SOLUBLE A 60-80°.

Cette modification de la matière amylacée est la plus anciennement connue, celle qui a donné lieu au plus grand nombre de méprises. Elle a d'abord été obtenue par M. Jacquelin (1) dans les circonstances suivantes :

Une partie de fécula et cinq parties d'eau ont été chauffées, pendant deux heures, à 150°, dans la marmite de Papin. La fécula se trouva dissoute et formait un liquide non visqueux et transparent, qui, par le refroidissement, laissa déposer une grande quantité de petites granulations à contour circulaire de deux millièmes de millimètre de diamètre. Les granulations se redissolvaient dans l'eau à 70° et surtout à 100 degrés ; la solution se colorait en bleu par l'iode.

M. Jacquelin n'a pas considéré ces granulations comme constituant un état moléculaire particulier de la matière amylacée, mais comme les particules en lesquelles peuvent se résoudre tous les granules de féculas ou d'amidon, dont ils seraient les éléments figurés constituants.

J'ai indiqué précédemment que la *fécula* δ , dont j'ai parlé dans le Mémoire de 1856 sous le nom de granules de Jacquelin, se formait dans un grand nombre de circonstances et j'ai dit comment on pouvait l'isoler.

(1) Annales de chimie et de physique : t. LXXIII, p. 167.

Sa formation à 150° en présence de l'eau seule, par le fait de la destruction de l'empois, pourrait s'expliquer par une réaction; mais sa formation par la chaleur seule sur les granules de fécule, par l'influence combinée de la chaleur et de l'acide sulfurique en présence de l'alcool sur les mêmes granules, leur forme et leur action sur la lumière polarisée étant conservées, prouve que c'est bien la *fécule* α qui se modifie pour la produire, de même que la chaleur seule peut transformer le phosphore ordinaire, cristallisable et incolore, en phosphore rouge, amorphe et incristallisable.

On peut donc admettre que dans les autres circonstances où elle se produit — influence de l'acide acétique et de la chaleur, de l'acide sulfurique concentré, de l'acide nitrique ordinaire sur les granules de fécule; influence de l'acide sulfurique étendu, de la diastase, sur l'empois — c'est également la *fécule* α ou la *fécule* β qui se transforment en fécule δ .

J'ai déjà dit que cette modification se dissolvait dans l'eau à 70-80 degrés; dans certaines circonstances il m'est arrivé d'en obtenir qui se dissolvait à 60 et même à 50 degrés.

Les granulations observées par M. Jacquelain avaient $\frac{2}{1000}$ de millimètre de diamètre; j'en ai mesurées qui avaient moins de $\frac{1}{1000}$ de millimètre. Dans mon mémoire de 1856, j'ai signalé au milieu de la masse de ces granulations un assez grand nombre de vésicules transparentes ayant environ $\frac{1}{400}$ de millimètre de diamètre. Quoi qu'il en soit, la grandeur de la granulation ne fait rien à l'affaire, elle dépend sans doute des conditions dans lesquelles la substance se sépare, de même qu'une substance cristallisable peut donner des cristaux de plusieurs dimensions.

Voici maintenant les caractères chimiques de la *fécule* δ .

Elle n'est pas absolument insoluble dans l'eau froide: à la température de 16°, une partie se dissout dans 180 parties d'eau environ. Mais avant de laisser déposer la substance par une sorte de cristallisation, les solutions faites à chaud peuvent rester limpides

pendant longtemps après qu'elles sont refroidies ; c'est ce qui permet d'en prendre aisément le pouvoir rotatoire ; ce pouvoir est le même que celui de la fécula soluble. Cependant, deux fois en prenant le pouvoir rotatoire d'une *fécula* δ préparée en traitant la fécula par l'acide nitrique ordinaire, la dissolvant et la laissant se précipiter un grand nombre de fois pour l'obtenir plus pure, j'ai trouvé un nombre plus fort : voici l'une de ces déterminations :

$$\alpha_D = 15^{\circ}, 8_{\text{D}}, \nu = 5^{\text{cc}}, p = 0^{\text{er}}, 182, i = 2, [\alpha]_D = 217^{\circ}_{\text{D}}$$

Sa dissolution dans l'eau est colorable en bleu par l'iode ; mais la coloration peut être d'un bleu plus ou moins franc, sans que le pouvoir rotatoire soit notablement moindre que $+ 211^{\circ}$.

Il n'en est pas de même de la matière sèche ou de celle qui, étant humide, a été bien lavée à l'eau froide ; dans ce cas elle peut ne passer en bleu, mais seulement en violet-mauve ou même en rouge brun. Ces phénomènes de coloration par l'eau d'iode ou par la teinture d'iode ne caractérisent pas des substances différentes, mais des accidents momentanés, car en usant de l'artifice dont j'ai parlé, c'est-à-dire l'addition successive de la potasse, de la teinture d'iode et de l'acide nitrique, on obtient presque à coup sûr la coloration bleue.

Ces variations ont fait illusion à M. Musculus. Ce savant en répétant mes expériences de 1856 concernant l'action de l'acide acétique cristallisable et de la chaleur sur la fécula, ainsi que celle de l'acide sulfurique, sans dire qu'il les répétait, est arrivé sur un point à la même conclusion : il a obtenu la *fécula* δ . Il a obtenu la même substance en traitant la fécula par la diastase, dans les conditions déjà anciennement connues. Il a noté comme moi que dans certaines circonstances ces granulations peuvent devenir plus volumineuses que ne les avait vues M. Jacquelin. Mais, M. Musculus, reproduisant l'erreur de Persoz, désigne le produit granuleux par le nom de *dextrine insoluble*. Son mémoire, en effet, est intitulé : « *Sur la dex-*

trine insoluble dans l'eau » (1). Il est vrai, plus tard, M. Musculus s'est ravisé; dans une brochure que j'ai sous les yeux (2) il a osé écrire : « J'ai préparé *pour la première fois* l'amidon soluble cristallisable en 1870 »; et il renvoie, en effet, le lecteur au Mémoire de 1870 où il n'est question que de dextrine insoluble. Il faut croire, pour l'excuse de M. Musculus, qu'il ne connaissait ni le Mémoire de M. Jacquelin, ni le mien, ni le *Traité de chimie appliqué aux arts* de M. Dumas où l'histoire de sa *dextrine insoluble* et plus tard « son amidon soluble cristallisable » est faite complètement.

La même brochure de M. Musculus nous apprend que M. Naegeli, faisant les mêmes confusions, a donné le nom d'*amylodextrine* aux granules de Jacquelin ou *Fécule δ*.

Du reste, dans la susdite brochure, M. Musculus reconnaît aujourd'hui que sa prétendue *dextrine insoluble* se colore en bleu ou en rouge selon les circonstances de concentration et de pureté.

La *fécule δ* ne constitue pas autre chose qu'une modification de la matière amyliacée, ce dont témoigne la colorabilité par l'iode et le pouvoir rotatoire; ce à quoi M. Musculus n'a pas fait attention, puisque lui-même, dans le Mémoire de 1870 lui attribue un pouvoir très voisin de celui de la *fécule soluble*.

La *fécule δ* est soluble dans la potasse à froid, sans former de solution visqueuse.

L'action de la salive ou de la diastase s'y exerce plus lentement, même en solution, que sur l'empois, et ne paraît pas pouvoir se transformer en *fécule soluble* à froid. Enfin, nous avons vu qu'elle est transformée par la salive en *fécule γ*, non colorable par l'iode, lorsque l'action s'exerce sur les granulations.

(1) Comptes rendus, t. LXX, p. 857 (1870).

(2) Observations sur un travail de M. F. Salomon, etc., Strasbourg, typ. G. Fischbach (1883 ou 1884).

FÉCULE ϵ , OU FÉCULE SOLUBLE A FROID NE SE RÉSOUVANT PAS
EN GRANULATIONS.

Jusqu'en 1854 ou 1856 on ne connaissait des transformations de la matière amylicée en glucose que la dextrine et le glucose ; on ne savait pas distinguer les modifications de la matière amylicée qui précèdent la formation de la dextrine non colorable par l'iode que Payen avait fait connaître ; bref, on ne savait pas qu'il existât des états moléculaires divers entre la féculé insoluble et la vraie dextrine, puisque M. Jacquelin croyait que les granulations qui constituent la *féculé* δ n'étaient que le résultat de la désagrégation du granule de féculé.

C'est dans mon mémoire de 1856 que ces distinctions ont été faites, et que la féculé soluble dans l'eau froide, ne devenant insoluble dans l'eau dans aucune circonstance, a été nettement distinguée comme modification moléculaire de la matière amylicée différente de la dextrine et j'ajoute que, du même coup, j'ai fait connaître que la dextrine différait, par un pouvoir rotatoire moindre, de la féculé soluble ; en outre je démontrerais que si la féculé soluble constitue une espèce particulière, il y avait plusieurs dextrines différentes par leur solubilité et par leurs pouvoirs rotatoires.

Le fait a été confirmé depuis, mais de même qu'il a cru avoir découvert les granules de Jacquelin ou *féculé* δ , M. Musculus laisse croire volontiers qu'il a également découvert la *féculé soluble*. Ses efforts ne prévaudront pas contre les droits de l'histoire.

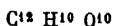
On a beaucoup embrouillé l'étude de la féculé soluble parce qu'on s'est appuyé sur les faits par trop contingents de la coloration par l'iode. On peut, en effet, obtenir des mélanges, qui simulent des composés définis, lesquels contiennent quelque'une des autres modifications de la matière amylicée et des dextrines.

On ne doit considérer comme féculé soluble pure que celle qui a

été séparée des dextrines par la précipitation à l'aide de l'eau de baryte ; le fécule de baryte précipité doit être bien lavé à l'eau de baryte avant de le décomposer par l'acide carbonique. La solution bouillie pour détruire le bicarbonate et filtrée doit être convenablement concentrée pour être précipitée par l'alcool ; la matière se précipite alors sous la forme d'une masse visqueuse, et filante que l'on fait sécher ; il faut que la substance sèche soit intégralement soluble dans l'eau froide ; s'il reste de la fécule δ , il faut de nouveau dessécher et reprendre par l'eau, jusqu'à ce que aucune trace de substance ne reste insoluble.

La fécule soluble est une substance blanche, aisément pulvérisable, n'attirant pas l'humidité comme certaines dextrines ; lorsqu'on la précipite par l'alcool et qu'on chauffe le précipité dans ce liquide, il durcit au lieu de paraître se fondre comme le font les dextrines.

J'en ai fait l'analyse élémentaire. Sa composition répond à la formule :



Sa dissolution est colorable en bleu par l'eau d'iode, ou en bleu indigo à peine violacé.

La salive, les acides et la diastase ne la convertissent pas en modification insoluble ; elle se transforme avec la plus grande facilité en dextrine, puis en glucose.

La fécule ϵ constitue réellement la transformation moléculaire de la matière amyliacée la plus avancée, celle qui précède immédiatement la dextrine. Son pouvoir rotatoire est de $+ 244^{\circ}$; mais je l'ai obtenu quelquefois à $+ 213^{\circ}$.

Maintenant il est évident que la fécule α se trouvant constituer la plus grande partie de la matière des granules naturels, si ce n'est la totalité, il est évident, dis je que c'est elle qui se transforme moléculairement dans les divers états que je viens de spécifier ; existe-t-il encore d'autres modifications analogues ? C'est possible ! Mais ce sont les seuls que je sois parvenu à produire à volonté et toujours identiques. Je crois bien que chacun de ces états moléculaires peut

présenter dans telle ou telle circonstance des particularités qui peuvent faire illusion ; il se peut aussi que l'un des états se trouve quelquefois si intimement allié à un autre que c'est là une autre cause d'illusion, comme aussi de retenir avec plus ou moins de force quelqueune des dextrines, ce que j'essayerai d'éclaircir dans un prochain mémoire sur ces dernières substances.

Dans le titre du présent Mémoire j'ai désigné les modifications moléculaires de la fécule comme étant autant d'états *isallotropiques*. Ceci demande explication, car le mot que je viens d'employer n'est pas dans la science. Voici ce qu'il doit présenter à l'esprit.

Les divers états moléculaires de la matière amylicée ont la même composition élémentaire : *ils sont donc isomères*.

De plus ils sont *allotropes*, c'est-à-dire qu'ils sont substantiellement la même matière, comme le phosphore rouge ou amorphe, insoluble dans divers dissolvants, incristallisable, infusible, non volatil, difficilement oxydable est la même matière que le phosphore blanc, cristallisable, soluble dans divers dissolvants, fusible à basse température, volatil, éminemment oxydable ; comme les diverses modifications du soufre sont le même soufre. Or, Berzélius appelait *allotropes, états allotropiques*, les diverses modifications, avec changement de quelque propriété, du même corps. Le caractère des corps allotropes est de pouvoir être ramenés, par de nouvelles modifications, dans des conditions déterminées et connues, à un type toujours le même : ainsi le phosphore amorphe peut être transformé par la chaleur seule en phosphore cristallisable. Les corps allotropes sont nécessairement isomères et quand il s'agit des corps simples on peut dire que leur allotropie se confond avec l'isométrie.

Les diverses modifications moléculaires de la matière amylicée sont bien *allotropes*, puisqu'elles sont la même chose que la matière amylicée, possédant avec le même pouvoir rotatoire, la propriété de se colorer en bleu par l'iode, quand on les place dans les mêmes

conditions, mais en différant par quelque propriété. Ils sont d'ailleurs tous transformables dans le même glucose. Mais en quoi ils ne sont pas allotropes à la manière du phosphore, c'est que nous ne pouvons pas les transformer en la modification type, la *fécule* α , dont ils proviennent. C'est donc un nouveau genre d'allotropie que présentent les modifications moléculaires de la matière amylicée. Par conséquent, comme ils sont isomères et allotropes, je nomme ce genre d'allotropie *isoméralotropie* ou, par abréviation, *isallotropie*.

L'*isallotropie* désigne donc les états moléculaires des corps substantiellement identiques que l'on ne peut pas ramener au même type, et dont les modifications de la matière amylicée constituent un des exemples les plus frappants.