

**Zeitschrift:** Archives des sciences physiques et naturelles  
**Band:** 7 (1925)

**Artikel:** Sur le dosage global des aminoacides formés par hydrolyse des protides  
**Autor:** Cherbuliez, E. / Wahl, R.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-740712>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 07.10.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

moins de quatre qualités différentes. La chiasmotypie est donc visible à la métaphase de réduction. L'individualité de chaque demi-staurososome (ou du monovalent dédoublé) se marque à la télophase par ce fait que chacun de ces groupes, après dilatation et alvéolisation de la masse chromatique, constitue une vacuole individuelle, l'union des sept vacuoles reconstituant le noyau provisoire de l'intercinèse. Sans vouloir, dans cette communication, établir une relation entre cette chiasmotypie observée et la théorie du «crossing-over», je veux insister sur ce fait que, par ce mode de division, qui amène à un transfert de particules maternelles ou paternelles aux chromosomes homologues, mais de signe contraire, on peut imaginer l'origine d'une foule de petites variations (ou de plus importantes) et en raison de l'individualité de chaque staurososome (ou demi-staurososome) et de la distribution des 14 univalents en deux groupes, selon la loi des permutations, chaque groupe de deux spores peut correspondre au minimum à deux possibilités sur 124 théoriques. Par conséquent, par ce chiasma, seraient expliquées les nombreuses petites mutations, inévitables selon nous. Mais dans un type comme l'*Allium ursinum* ces mutations, après croisement des micro- et des mégaspores, ne seraient pas susceptibles d'être remarquées dans les populations, au milieu des fluctuations, dont l'amplitude pourrait être de l'ordre des mutations.

Cependant, il serait facile de montrer que dans ce chiasma, tel qu'il résulte des observations précédentes, relatives à l'*Allium ursinum*, nous avons l'amorce d'une théorie de la mutation généralisée.

E. CHERBULIEZ et R. WAHL. — *Sur le dosage global des aminoacides formés par hydrolyse des protides.*

Pour l'étude chimique des matières protéiques, de nombreux auteurs se sont adressés à l'examen des produits de désagrégation hydrolytique de ces corps. Cette méthode s'est révélée très fertile. Ses résultats ont montré en particulier que les produits d'hydrolyse profonde de toutes les matières protéiques typiques sont formés essentiellement d'acides  $\alpha$ -aminés. On

pourrait s'étonner du peu de précision des termes employés dans l'énoncé de ce fait. Cette imprécision est due aux difficultés considérables que l'on rencontre dans la séparation des différentes substances formées au cours de l'hydrolyse des protides. Les méthodes générales de leur séparation sont au nombre de deux. Dans la première, introduite par E. Fischer, l'éthérisation des amino-acides, suivie de la distillation fractionnée des éthers libres dans le vide permet de réaliser une première séparation approximative en 3 ou 4 fractions; la cristallisation des acides libres obtenus par saponification de leurs éthers conduit au but. Mais le nombre considérable des opérations entraîne une conséquence fâcheuse: les rendements en substances pures ne dépassent guère 60 à 70 %, même lorsqu'on part d'un mélange ne renfermant qu'un petit nombre de constituants. La seconde méthode, due à M. Dakin, repose sur l'extraction systématique d'une solution neutre des produits d'hydrolyse par l'alcool butylique. Les solubilités, dans les deux dissolvants employés, des différentes substances recherchées, varient dans de larges limites, et cette extraction permet d'isoler en fractions successives des mélanges relativement peu complexes. Là encore, la séparation est achevée par des cristallisations appropriées. On conçoit aisément que la séparation complète des amino-acides est encore une opération de longue haleine, et les rendements de la seconde méthode ne sont pas non plus satisfaisants.

On peut mentionner finalement les méthodes de dosage global utilisées pour la détermination des amino-acides. Ces méthodes, soit le titrage au formol de Sørensen, soit le dosage à l'acide nitreux d'après van Slyke, sont à proprement parler des méthodes de dosage de l'azote *amino primaire*, et non des méthodes de dosage des *amino-acides*. On les considère comme telles dans le cas particulier qui nous occupe parce qu'on admet sans autre qu'on n'a affaire, dans les produits d'hydrolyse de matières protéiques, qu'à des amino-acides à côté de l'ammoniaque. Cette présomption est appuyée sur des arguments indirects: on constate d'abord qu'il a été impossible d'isoler de ces mélanges complexes autre chose que des amino-acides; puis dans certains cas, les rendements en azote dosé sous forme

d'ammoniaque et d'amino-acides sont très élevés (quelques protamines, à peu près 100 %; gélatine d'après Dakin, 83,8 %).

Dans cet état des choses, il nous a semblé intéressant de rechercher une méthode permettant de doser globalement l'azote présent sous forme d'amino-acides, méthode qui fût plus rapide et plus précise que les méthodes actuelles.

A cet effet, nous avons commencé l'étude du dosage global des acides aminés par leur séparation sous forme de leurs dérivés benzoylés.

On procède à l'hydrolyse chlorhydrique du protide selon la méthode classique. La liqueur d'hydrolyse est débarrassée de l'excès d'acide chlorhydrique par distillation dans le vide. Après élimination des matières humiques insolubles par filtration, on dose l'ammoniaque par distillation dans le vide en présence de magnésie ou de chaux. La liqueur filtrée est portée à 250 cm<sup>3</sup> pour 5 gr. de substance mis en œuvre. Par addition de carbonate de sodium, la solution est débarrassée du magnésium ou du calcium qui peuvent se trouver dissous. La benzoylation est effectuée par addition d'un grand excès de chlorure de benzoyle qu'on introduit goutte à goutte, en présence de bicarbonate de sodium. Au cours de cette opération, il se forme une certaine quantité de substances pâteuses insolubles dans l'alcali. On les élimine par filtration, ou plus rapidement par extraction à l'éther. Par acidulation, on précipite ensuite la majeure partie des amino-acides benzoylés et de l'acide benzoïque. Comme la benzoylation n'est pas quantitative, on concentre les eaux-mères par distillation dans le vide jusqu'à un petit volume. Les amino-acides benzoylés qui étaient restés en solution dans les eaux-mères primitives se séparent avec une grande quantité de sels minéraux. Par un lavage à la soude diluée, on débarrasse le précipité filtré de la substance organique qu'il renferme. La solution alcaline obtenue est acidulée à son tour, le précipité formé (acides benzoylés et acide benzoïque) est réuni au premier précipité acide, et toutes les eaux-mères réunies sont soumises à une nouvelle benzoylation. Après trois benzoylations, la quantité d'azote récupérée par une répétition de cette opération est négligeable.

Les précipités insolubles dans l'alcali, formés à chaque

benzoylation, sont azotés. Ils pourraient renfermer des dérivés benzoylés de substances ne possédant pas de fonction acide (bases, phénols, alcools, hydrates de carbone). En réalité, ils sont formés essentiellement d'anhydrides mixtes d'acide benzoïque et d'acides aminés benzoylés. Un simple traitement à l'éthylate de sodium en solution alcoolique, prolongé pendant quelques minutes à la température ordinaire, les transforme en sels sodiques solubles dans l'eau. Des expériences appropriées nous ont montré que ce traitement peu prolongé à l'éthylate respectait les groupes benzoylé fixés à l'azote, qui peuvent se trouver dans les produits insolubles dans l'alcali. Les acides benzoylés sont précipités de cette solution par acidulation, les eaux-mères sont réunies aux autres et soumises à une nouvelle benzoylation.

Nous réalisons ainsi la transformation à peu près intégrale des acides aminés en dérivés benzoylés. Comme tout ce qui est attribué à cette fraction est obtenu par précipitation d'une solution alcaline, et comme d'autre part toutes ces substances ne sont devenues insolubles dans les acides que par la benzoylation, on peut considérer que cette fraction ne renferme, à côté de l'acide benzoïque, que des substances possédant à la fois un groupement basique et un groupement acide, soit des acides aminés. Le dosage de l'azote de cette fraction donne la mesure de la proportion de l'azote qui, après l'hydrolyse, se trouve dans les acides aminés.

En groupant convenablement les différentes opérations de benzoylation et de récupération, on peut faire ce dosage global dans l'espace d'environ une semaine.

Appliquée à la caséine, la méthode indiquée nous a donné les résultats suivants:

azote amide + azote amino-acide .	90,3 %
azote humique . . . . .	1,9 %
pertes . . . . .	7,8 %
	100,0 %

Ces chiffres établissent avec plus de précision que l'on n'avait

pu le faire jusqu'à présent qu'à l'hydrolyse, la caséine fournit essentiellement des acides aminés.

Il va de soi que l'on peut combiner cette méthode de dosage avec la précipitation des bases hexoniques par l'acide phosphotungstique. C'est ce que nous nous proposons de faire dans nos prochaines analyses.

Parmi tous les corps connus, formés au cours de l'hydrolyse, il y en a deux dont le sort au cours de cette benzoylation est encore douteux: la proline et l'oxyproline. Ces deux substances se distinguent des autres acides aminés par la particularité que leur molécule ne renferme pas de groupe amino primaire; et seules des expériences directes permettront d'établir si leur atome d'azote secondaire est benzoylé dans nos conditions de travail. Les résultats obtenus dans le cas de la caséine ne permettent pas encore de trancher cette question car l'azote des proline et oxyproline de ce protide n'atteint pas les 7,8 % de pertes que nous avons enregistrées.

P. BALAVOINE. — *Le chiffre d'éthers des eaux-de-vie de vin (cognacs).*

Le chiffre d'éthers de cette sorte d'eaux-de-vie, soit la teneur en éthers exprimée en éther éthylacétique (gr. par litre d'alcool absolu) apparaît de plus en plus insuffisant pour leur appréciation analytique. C'est un chiffre trop variable, et, au surplus, modifiable artificiellement au point qu'en observant les limites que lui prescrivent actuellement encore les traités spéciaux, on n'obtient d'autre résultat que de risquer de condamner maints produits parfaitement authentiques et, par contre, de faire accepter comme réels des produits de fabrication artificielle mais bien conditionnés. La solution du problème est donc ailleurs que dans un dosage global quantitatif, dont l'idée première fut de trouver une relation analytique entre le parfum du cognac et la quantité d'éthers. Les recherches doivent, à notre avis, porter de préférence sur la sorte des divers éthers ou d'autres parfums non saponifiables, et sur leur fractionnement. Micko a indiqué qu'en distillant par lent