

Institut Royal Colonial Belge

SECTION DES SCIENCES NATURELLES
ET MEDICALES

Mémoires. — Collection in-8°.
Tome XIII, fasc. 4

Koninklijk Belgisch Koloniaal Instituut

AFDELING DER NATUUR-
EN GENEESKUNDIGE WETENSCHAPPEN

Verhandelingen — Verzameling
in-8°. — T. XIII, afl. 4

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA
TOXICITÉ DU MANIOC
AU CONGO BELGE

PAR

L. ADRIAENS

DOCTEUR EN SCIENCES CHIMIQUES,
CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES AU LABORATOIRE DE RECHERCHES CHIMIQUES
ET ONILOGIQUES DU CONGO BELGE.

(Mémoire qui a obtenu une mention honorable
au concours annuel de 1940.)



BRUXELLES

Librairie Falk fils.

GEORGES VAN CAMPENHOUT, Successeur,
22, rue des Paroissiens, 22.

BRUSSEL

Boekhandel Falk zoon,

GEORGES VAN CAMPENHOUT, Opvolger,
22, Parochianenstraat, 22.

1946

En vente à la Librairie FALK Fils, G. VAN CAMPENHOUT, Succ^r.

Téléph. : 12.99.70 22, rue des Paroissiens, Bruxelles C. C. P. n^o 142.90

Te koop in den Boekhandel FALK Zoon, G. VAN CAMPENHOUT, Opvolger.

Telef. : 12.99.70 22, Parochianenstraat, te Brussel. Postrekening : 142.90

LISTE DES MÉMOIRES PUBLIÉS AU 1^{er} JANVIER 1946.

COLLECTION IN-8^o

SECTION DES SCIENCES MORALES ET POLITIQUES

Tome I.

PAGES, le R. P., *Au Ruanda, sur les bords du lac Kivu (Congo Belge). Un royaume hamite au centre de l'Afrique* (703 pages, 29 planches, 1 carte, 1933) . . . fr. 375 »

Tome II.

LAMAN, K.-É., *Dictionnaire kikongo-français* (XCIV-1183 pages, 1 carte, 1936) . . . fr. 900 »

Tome III.

1. PLANQUAERT, le R. P. M., *Les Jaga et les Bayaka du Kwango* (184 pages, 18 planches, 1 carte, 1932) . . . fr. 135 »

2. LOUWERS, O., *Le problème financier et le problème économique au Congo Belge en 1932* (69 pages, 1933) . . . fr. 36 »

3. MOTTOULLE, le D^r L., *Contribution à l'étude du déterminisme fonctionnel de l'industrie dans l'éducation de l'indigène congolais* (48 p., 16 pl., 1934) . . . fr. 90 »

Tome IV.

MERTENS, le R. P. J., *Les Ba dzing de la Kamtsha :*

1. Première partie : *Ethnographie* (381 pages, 3 cartes, 42 figures, 16 planches, 1935) . . . fr. 180 »

2. Deuxième partie : *Grammaire de l'Idzing de la Kamtsha* (XXXI-388 pages, 1938) . . . fr. 350 »

3. Troisième partie : *Dictionnaire Idzing-Français suivi d'un aide-mémoire Français-Idzing* (240 pages, 1 carte, 1939) . . . fr. 210 »

Tome V.

1. VAN REETH, de E. P., *De Rol van den moederlijken oom in de inlandsche familie* (Verhandeling bekroond in den jaarlijkschen Wedstrijd voor 1935) (35 blz., 1935) . . . fr. 15 »

2. LOUWERS, O., *Le problème colonial du point de vue international* (130 pages, 1936) . . . fr. 60 »

3. BITTREMIEUX, le R. P. L., *La Société secrète des Bakhtmba au Mayombe* (327 pages, 1 carte, 8 planches, 1936) . . . fr. 165 »

Tome VI.

MOELLER, A., *Les grandes lignes des migrations des Bantous de la Province Orientale du Congo belge* (578 pages, 2 cartes, 6 planches, 1936) . . . fr. 300 »

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA
TOXICITÉ DU MANIOC
AU CONGO BELGE

PAR

L. ADRIAENS

DOCTEUR EN SCIENCES CHIMIQUES,
CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES AU LABORATOIRE DE RECHERCHES CHIMIQUES
ET ONILOGIQUES DU CONGO BELGE.

(Mémoire qui a obtenu une mention honorable
au concours annuel de 1940.)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA
TOXICITÉ DU MANIOC
AU CONGO BELGE

CHAPITRE I.

LA TOXICITE DU MANIOC (1).

A. — Nature du toxique.

La toxicité des carottes de manioc est si peu ignorée, qu'il serait oiseux d'y consacrer de longs développements.

Depuis bien longtemps déjà il est connu que cette plante contient, dans toutes ses parties végétatives, un toxique d'une extrême violence. Pendant pas mal d'années on avait admis que ce principe vénéneux était l'acide cyanhydrique. Cet acide était d'ailleurs considéré par Treub comme « le premier produit reconnaissable de l'assimilation de l'azote, sinon le premier composé organique formé » par la plante.

Or, les progrès de la phytochimie mettant en doute l'hypothèse de l'éminent botaniste hollandais, il devenait de plus en plus invraisemblable que HCN libre soit le toxique du manioc (2).

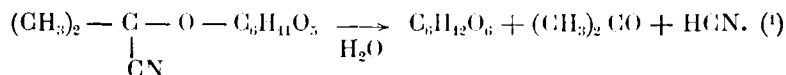
(1) Les chiffres en caractères arabes renvoient à la bibliographie après chaque chapitre.

(2) Le fait que dans de nombreux végétaux on a pu identifier le radical cyanogène ne peut pas être invoqué comme une preuve suffisante. On ne sait pas toujours avec certitude s'il s'agit d'un produit de synthèse ou de désassimilation. D'autre part, pour autant qu'on puisse généraliser, HCN ne se rencontre dans les végétaux qu'à l'état combiné (L. ROSENTHALER, *Biochem. Zeitschrift*, 1922, 134, p. 215).

En 1886, Peckolt découvrit, dans les carottes de manioc, un hétéroside, qu'il nomma la manihotoxine, que quelques années plus tard Dunstan et Henry parvinrent à identifier avec le phaséolunatoside extrait des graines de *Phaseolus lunatus*.

Cet hétéroside répond à la formule $C_{10}H_{17}NO_6$, fond à 141° et possède un pouvoir rotatoire de $-26^\circ 3'$; il est insoluble dans l'alcool absolu et l'éther, peu soluble dans l'acétone, mais complètement dans l'eau.

La manihotoxine, le linamaroside du lin avec le phaséolunatoside sont les seuls hétérosides cyanogénétiques dont l'hydrolyse fournit une aglycone produisant HCN et de la diméthylcétone selon la réaction



Hydrolyse et décomposition de l'oxynitrile se produisent aisément sous l'action d'acides faibles, alors que l'émulsine des amandes est sans effet.

Par contre, la macération aqueuse de la matière libre HCN.

Cette dissociation est principalement le fait de diastases. Dans ces diverses plantes, et à côté de l'hétéroside, il existe une émulsine susceptible de dédoubler celui-ci selon le schéma indiqué ci-dessus. Nous en discuterons plus loin le mécanisme.

Cette constatation est d'un intérêt capital, car, d'une part, l'action diastasique peut — quand elle est poussée à fond — fournir des produits alimentaires absolument inoffensifs, tandis qu'elle permet d'expliquer la présence, dans les organes froissés ou coupés de HCN libre.

(1) A côté de ceux-ci on connaît des hétérosides dont l'hydrolyse donne d'autres cétones comme, par exemple, le lotaustraloside, extrait par FINNEMORE des racines de *Lotus australis*, qui est décomposé en glucose, HCN et méthyléthylcétone (*Zentralblatt*, 1938, II, p. 2754).

En résumé, les carottes de manioc contiennent un hétéroside que les enzymes décomposent en libérant de l'acide cyanhydrique.

Avant de poursuivre notre exposé, en vue d'étudier la toxicité réelle de ces produits, il est indispensable de rechercher préalablement :

- a) les facteurs qui peuvent influencer le mode de formation des hétérosides cyanogénétiques dans les plantes;
- b) les raisons de leur destruction, destruction qui a fait supposer précédemment que certains végétaux pouvaient contenir HCN libre;
- c) le rôle des hétérosides.

a) **FACTEURS POUVANT INFLUENCER L'ÉLABORATION
D'HÉTÉROSIDES CYANOGENÉTIQUES.**

1. On a pu observer (1) que la lumière joue un rôle prépondérant, en ce sens que la quantité de HCN qu'une plante cyanée peut mettre en liberté est plus élevée pendant les périodes ensoleillées que pendant les périodes de pluie.

2. La dose de HCN dans les feuilles varie suivant les heures de la journée : à midi, les folioles sont plus riches que le matin et le soir. Les plantes peuvent même perdre totalement leur CN' après une privation temporaire de lumière; de pareils végétaux le reforment lorsqu'on les remet à la lumière.

Ces constatations tendraient à faire admettre qu'il peut y avoir beaucoup de rapports entre l'assimilation chlorophyllienne et la cyanogénèse, la suppression de l'une amenant la disparition des produits édifiés par l'autre.

3. Plusieurs expérimentateurs ont noté que la dose de HCN diminue dans les feuilles à mesure qu'elles vieillissent, pour disparaître au moment de la chute. D'autre part, au moment de la floraison, il y a augmentation, et

au moment de la fructification, abaissement de HCN foliaire.

Ceci peut s'expliquer par la transpiration. Il est connu que ce phénomène est moins actif dans les vieilles feuilles que dans les jeunes; ces dernières attirent à elles la plus grande partie de la sève ascendante. Or, cette dernière apporte la quantité d'azote nécessaire à la synthèse des hétérosides.

L'importance de ce métalloïde est montrée par les études de R. Salgues (3). Dans le cas du laurier-cerise, par exemple, l'addition de 100 gr de sulfate ammonique par pied se traduit par une augmentation du taux de HCN foliaire.

4. Rosenthaler (2) admet que, dans certains cas au moins, la formation des hétérosides peut se faire aux dépens des acides aminés. En effet, la synthèse des matières albuminoïdes se réalise à partir de ces acides. Mais comme le végétal ne produit pas toujours ces derniers dans des proportions rigoureusement exactes pour la synthèse, l'excès pourrait être transformé, en totalité ou en partie, en composés cyanés.

b) **DESTRUCTION DES HÉTÉROSIDES.**

Toute cellule végétale renferme nécessairement des ferments.

A côté de cellules normales, contenant une petite quantité d'enzymes, on trouve dans le végétal des cellules spécialisées sécrétrices de diastases.

1. Guignard a démontré que, dans certaines Crucifères, le ferment se trouve dans des cellules parfaitement distinctes de celles contenant l'hétéroside.

L'émulsine, dédoublant l'amygdalosite de l'amande amère et des feuilles de laurier-cerise, ne se trouve que dans des cellules spéciales appartenant à l'endoderme et au péricycle qui entoure les faisceaux. L'amygdalosite,

au contraire, occupe le parenchyme tant dans les amandes amères que dans la feuille de laurier-cerise.

Dans la racine du manioc, la quantité de HCN identifiable dans la partie corticale est voisine de 0,03 gr %; dans la partie centrale, 0,007 gr % seulement (4).

On en conclura que l'hétéroside doit se trouver séparé de la diastase et qu'il est localisé, en grande partie, dans les régions corticales. Théoriquement, il ne peut guère être hydrolysé dans les tissus vivants.

Tels sont les fruits de l'expérience. Nous n'irons cependant pas plus loin, bien qu'on soit tenté de se demander quel peut bien être le rôle de la diastase dans pareil cas.

2. Pour libérer HCN il est donc indispensable de froisser les tissus, afin de mettre en contact ferment et hétéroside.

C'est ce que d'ailleurs Tremb faisait quand, en vue de localiser HCN dans les feuilles, il frappait, à petits coups secs et répétés, le limbe avec une brosse à cheveux, avant de procéder à l'immersion des préparations dans les bains de réactif.

Que se passe-t-il maintenant quand on arrache une partie de la plante à ses connexions naturelles, ou, dans le cas qui nous occupe, quand on procède à l'arrachage des carottes de manioc ?

Cette opération conduit fatalement à la mort des tissus.

« Dès la mort des cellules on assiste à une série de phénomènes qu'on désigne sous le nom d'autolyse et qui consistent en une autodigestion du protoplasme sous l'action des diastases protéolytiques intracellulaires.

» Ces diastases, dont l'action n'est plus inhibée, amènent dans les cellules des modifications caractéristiques de la dégénérescence ou nécrobiose cellulaire, qui consistent essentiellement en une autolyse, c'est-à-dire en une digestion partie de l'intérieur même de la cellule et déclanchée par les diastases qui existent pendant la vie.

mais qui, en raison d'un mécanisme qu'on ignore encore, n'agissent pas sur la matière vivante de la cellule (6) ».

On peut prévoir que, continuant leur action autolytique, les cellules diastasiques en arriveront fatalement à détruire l'hétéroside cyanogénétique.

Seulement, cette destruction, qui est graduelle, peut être assez lente et, dans certains cas, être fortement contrariée.

3. Il importe encore d'attirer l'attention sur le rôle destructeur que peuvent jouer certaines radiations solaires.

L.-J. Heidt (7), par une note préliminaire, vient de signaler que les rayons ultra-violetts, absorbés par des fructosides et des glucosides, décomposent ces derniers avec mise en liberté de sucres réducteurs.

Quand on expose des solutions aqueuses de ces produits à l'action des radiations ultra-violettes, dans des tubes en quartz, on constate, après un nombre réduit de minutes déjà, la formation de réducteurs, formation qui est influencée par l'intensité de l'éclairement et le pH de la solution (1).

Cette constatation est du plus haut intérêt dans la préparation de produits commerciaux; aussi y reviendrons-nous plus loin.

c) **ROLE DES HÉTÉROSIDES.**

Quand dans la plante le glucose se combine à cette partie qui constituera plus tard l'aglycone, le complexe ainsi édifié se dirige vers les parties externes du végétal. C'est là qu'on a pu l'identifier dans plusieurs végétaux.

A quelle nécessité répondent les hétérosides ?

(1) Signalons aussi, à titre documentaire, que les recherches de H. D. WRIGHT ont montré que des *Streptococcus* ont une action fermentante et hydrolysante sur certains hétérosides (*Zentralblatt*, 1939, II, p. 2935).

Plusieurs explications ont été proposées; il est vraisemblable qu'aucune ne correspond exactement à la réalité.

1. SUBSTANCES DE RÉSERVE. — Certains auteurs (5) ont admis que les hétérosides ne sont pas appelés à être détruits et peuvent servir à la nutrition cellulaire des organes soumis à la dessiccation. Ces organes conservent leur vitalité pendant quelque temps et continuent à se nourrir aux dépens des matières nutritives fournies par l'hétéroside. Hypothèse plausible, mais qui, selon A. Goris, « ne s'impose pas d'emblée ».

Rosenthaler, après avoir étudié la teneur en amygdaloside des amandes amères, est amené à dire que l'hétéroside ne peut être mis sur le même pied que les matières de réserve organiques typiques des végétaux. L'auteur croit même pouvoir conclure que cet hétéroside ne paraît pas être une substance indispensable (8).

De nombreux dosages ont permis de constater que les teneurs en amygdaloside des amandes amères varient entre 0 et 8,5 %. On serait dès lors tenté d'admettre que ces substances, dont la dose varie dans de si fortes proportions, ne peuvent présenter une importance capitale dans la vie d'un végétal, surtout quand on y oppose la régularité avec laquelle d'autres substances, jugées indispensables, se présentent dans la nature.

Nous verrons dans un instant que certains hétérosides — peut-être à cause de leur existence à l'état de traces — paraissent devoir jouer un rôle important dans le métabolisme des plantes.

2. MATIÈRES DE DÉFENSE. — On a pu constater que des végétaux, mis en présence de dérivés chlorés, fixent une partie du chlore sous forme de β -hétérosides (9).

Cette réaction constituerait une forme de défense passive de la plante contre l'intoxication, par fixation d'halogène sous une forme moins nocive.

D'autres cas encore ont pu être observés, et Armstrong conclut que les hétérosides servent à éliminer de la circulation des produits nuisibles, tant accidentels et extérieurs, que ceux provenant de la désassimilation.

Mais il faut encore tenir compte du fait que beaucoup d'aglycones sont des antiseptiques et des bactéricides énergiques qui, combinés au glucose, sont solubilisés et transportés par osmose dans les différentes parties de la plante.

Comme, d'autre part, à côté de l'hétéroside, il existe dans la plante une diastase propre, on peut admettre que le végétal utilise, quand le danger se fait sentir, les éléments toxiques de l'aglycone pour se défendre contre un ennemi venant du dehors.

Un argument plaidant en faveur de cette hypothèse peut se trouver dans les recherches de R. Salgues (3).

Les plantes attaquées par un champignon, le *Phyllosticta Matthiolana* (Sacc. et Matt) Mc ALP., voient leur teneur en HCN libérable diminuer considérablement. Cette action du parasite paraît constante et l'auteur a pu la vérifier chez bon nombre de végétaux.

D'une part, la plante neutralise l'effet toxique de certains corps en les fixant au glucose; elle détruit, d'autre part, cette combinaison quand son organisme est en danger, utilisant ces mêmes toxiques pour se défendre contre les résultats nuisibles d'un traumatisme.

On est donc tenté de conclure que le système glucoside-enzyme constitue un mécanisme de contrôle extrêmement délicat pour le métabolisme du végétal.

3. MATIÈRES DE RÉSERVE TEMPORAIRES ET STIMULANTS.

— La fonction des hétérosides résiderait aussi dans leur propriété de conserver à l'état léthargique et inchangé, jusqu'au moment précis de leur utilisation, des substances de grande importance pour le métabolisme de la plante.

Les recherches d'Armstrong (10) tendraient à attribuer

à certains glucosides une action primordiale pour la croissance des végétaux.

Parmi les substances connues sous le nom d'« hormones végétales » se trouvent l'acide cyanhydrique, des alcools, des phénols, des esters, des éthers, des aldéhydes, qui sont des produits normaux de l'hydrolyse des hétérosides.

Le dédoublement, dans la cellule, d'une faible partie de ces derniers met les stimulants en liberté. Traversant les parois des cellules voisines, ceux-ci viennent y rompre l'équilibre, ce qui provoque des changements dans la concentration des sucs cellulaires et la mise en liberté d'enzymes hydrolytiques. Il s'ensuit une hydrolyse des hydrates de carbone complexes, des glucosides et des protéines, dont certains produits de dégradation serviront à provoquer des processus analogues. Si aucun changement n'intervient, l'autolyse peut même devenir complète.

Ainsi, les plantes transportent elles-mêmes leurs propres stimulants.

Si, pour une cause quelconque, une infime partie de l'hétéroside est hydrolysée, l'hormone est libérée et un léger stimulant est donné à la cellule pour que celle-ci commence les phénomènes de dégradation envers les hydrates de carbone complexes, tout comme la nuit le catabolisme appauvrit la cellule en substances carbonées. Les hydrates de carbone simples peuvent dès lors affluer vers la partie de la plante où leur présence est nécessaire.

La perte en hétérosides, qui résulte de cette dégradation, peut toujours être compensée par l'élaboration d'une quantité nouvelle de cette substance, car la réversibilité est une des caractéristiques des synthèses dues à des ferments.

Or, il arrive qu'à un certain stade du cycle végétatif, cette élaboration ne compense plus l'hydrolyse [quand les feuilles deviennent trop vieilles (*vide supra*)], ce qui peut amener une raréfaction très grande du produit.

Dans le cas particulier du manioc cette justification de la présence d'un glucoside cyanogénétique est particulièrement engageante. On sait, en effet, qu'au point de vue rendement, la culture du manioc doux est moins intéressante que celle de la variété amère. On serait dès lors tenté de faire un rapprochement entre l'action stimulatrice des produits de décomposition des hétérosides et les récoltes abondantes ⁽¹⁾.

Notons encore, pour terminer, que dans le maïs vert il existe des produits cyanogénétiques qui ont complètement disparu au moment de la maturité. Cet exemple semble montrer toute l'importance des produits cyanés dans la croissance.

4. DÉCHETS. — D'autres auteurs, enfin, considèrent les hétérosides comme des substances de déchet, puisque ces produits ne constituent pas pour la plante une matière nutritive de premier choix et qu'on les trouve parfois dans les parties les plus externes des tiges âgées.

Vraisemblablement, la solution du problème se trouve dans le juste milieu. Nous ne pouvons nous y attarder.

De l'exposé précédent nous retiendrons surtout deux points :

1. Le fait que les hétérosides se logent dans les régions périphériques et que les diastases préfèrent l'intérieur du végétal peut rendre l'hydrolyse diastasique « massive » plus laborieuse;

2. Il semblerait, si l'on admet que synthèse et hydrolyse de l'hétéroside dans la plante peuvent s'exprimer par une équation réversible, que le moment le plus favorable pour la récolte est l'époque de la maturité complète du

(1) Un auteur, ayant cru trouver une relation étroite entre l'accumulation d'amidon et la présence de HCN, avait même établi une méthode de dosage de la toxicité du sorgho d'après la teneur en amidon.

Les recherches de R.-R. BRIESE et J.-F. COUCH (*Chimie et Industrie*, 1939, 42, 107) ont conclu qu'un tel dosage ne donne aucune indication valable pour la toxicité du sorgho.

fruit, l'équilibre se déplaçant vers la décomposition de l'hétéroside.

Revenons au cas concret qui nous occupe.

Lors de l'arrachage de la carotte de manioc, la décomposition de l'hétéroside cyanogénétique est rendue possible sur une assez grande surface de la racine. Puis, les tissus mourant, les cellules sont insensiblement autolysées et, à la longue, une plus ou moins grande partie doit être complètement consommée.

Il va donc de soi qu'il est particulièrement dangereux de consommer les racines à l'état frais, sans avoir favorisé préalablement l'hydrolyse de l'hétéroside ou l'avoir éliminé le plus parfaitement possible.

B. — Effets toxiques et antidotes.

Les indigènes connaissent parfaitement les effets toxiques du manioc frais et ils signalent volontiers le cas de personnes qui sont mortes après avoir consommé des carottes fraîches.

Aussi, ne manquent-ils jamais de procéder au rouissage, à la coction ou au grillage de ces produits, opérations qui doivent favoriser l'élimination ou la destruction des composés nocifs.

Nous discuterons plus loin ces modes de préparation avec leurs avantages et leurs inconvénients.

La préparation des carottes de manioc pour l'exportation ayant été longtemps calquée sur les procédés des Noirs, — quand ce n'est pas du manioc préparé par ces derniers, — il est indispensable qu'on s'en tienne à une fabrication plus rationnelle.

a) EFFETS TOXIQUES.

Nous avons noté plus haut que le principe toxique des carottes de *Manihot* est un hétéroside cyanogénétique susceptible de libérer HCN sous l'action des diastases existant, dans la racine, à côté de l'hétéroside.

La toxicité de ce dernier est surtout connue par l'effet de ses produits d'hydrolyse. Nous avons rappelé, d'autre part, que longtemps même on avait confondu les effets avec la cause.

La nature de l'acide cyanhydrique et ses effets mortels sont connus depuis la plus haute antiquité.

Les prêtres égyptiens, qui furent les titulaires des « laboratoires » de chimie établis dans les temples de Memphis et de Thèbes, étaient liés par un serment terrible. S'ils trahissaient les secrets de leur « art sacré », ils étaient empoisonnés avec « le fruit du pêcher ». Ils avaient donc déjà connaissance des effets foudroyants de l'acide cyanhydrique contenu dans l'amande de certains fruits à noyau et notamment la pêche (11).

HCN est un poison extrêmement rapide. Si la dose ingérée est suffisante, la mort survient en deux ou trois minutes, souvent même plus vite encore (12).

Dans certains cas, l'issue fatale n'intervient qu'après une demi-heure et même plus tard encore.

Il est admis que la guérison devient possible lorsque la mort n'est pas survenue au bout de 30 minutes.

Si le poison est introduit par voie buccale, le seul cas que nous ayons à redouter, surtout sous forme très diluée, l'action, bien que prompte, est un peu moins rapide.

Gettler et Ogden Baine (13), qui ont consacré à la toxicité des cyanures une étude détaillée, admettent que HCN n'existe pas dans l'organisme humain, ou qu'il s'y trouve en quantités tellement réduites qu'il est impossible de l'isoler ou même de déceler sa présence.

Ils ont également pu observer que sur 6 cas d'intoxication humaine par les cyanures, l'acide est distribué assez uniformément dans les organes internes; la plus forte concentration se trouve dans le sang, puis, par ordre de dose décroissante, dans les poumons, le foie, le cerveau, les reins.

Ils concluent que la dose létale, pour un homme nor-

mal, est de 1,4 mgr par kilo. Beaucoup d'auteurs admettent la dose moyenne de 1 mgr, de sorte qu'en général 5 à 7 ctgr suffiront pour provoquer la mort.

Mais quand il s'agit d'organismes sous-alimentés, comme c'est si souvent le cas pour les indigènes des colonies, ou habitués à consommer des aliments à faible dose de produits cyanés, il ne sera pas téméraire d'affirmer que la dose de 50 mgr n'est pas nécessaire pour provoquer, pour le moins, les premiers symptômes de l'intoxication. Car, contrairement à d'autres toxiques, on ne peut guère parler, dans ces cas-ci, d'accoutumance. A en croire A. Clark (14), plus on consomme des aliments cyanés, plus l'organisme devient sensible et n'en supporte plus que des doses de moins en moins fortes.

Pour en revenir au cas qui nous occupe, il est indispensable d'attirer l'attention sur le fait que, malgré tout, les empoisonnements avec des hétérosides cyanogénétiques doivent être assez rares. Pour ressentir les premiers effets du mal, l'organisme doit avoir assimilé *en une fois* des quantités parfois importantes d'aliments ne dosant souvent que des traces de toxique.

D'autre part, dans tous les essais que nous allons relater plus loin, les auteurs se sont servis soit de HCN pur, soit de cyanures alcalins, mais jamais d'hétérosides. Il est donc à prévoir que les symptômes des intoxications avec ces composés seront nécessairement différents.

Enfin, ces expériences sont loin d'avoir été faites dans les mêmes conditions : souvent on met en parallèle des résultats obtenus avec des ions CN' introduits une fois *per os*, l'autre fois par voie nasale.

b) ANTIDOTES (1).

Connaissant depuis toujours les dangers de l'intoxica-

(1) Il ne nous a pas toujours été possible, pour la rédaction de ce paragraphe, de recourir aux articles originaux. Nous avons, dans ces cas, dû nous contenter d'extraits publiés par le *Chemisches Zentralblatt*, le *Bulletin de la Société chimique de France*, *Documentation et Chimie et Industrie*.

tion cyanée, il est à prévoir que depuis toujours aussi, médecins et chimistes se sont efforcés de trouver des antidotes.

Il importe préalablement de connaître le plus exactement possible le mécanisme de l'action de HCN sur l'organisme; on pourra dès lors essayer de combattre plus efficacement ses effets.

La toxicité de HCN est fonction de la relation entre la vitesse d'absorption et la vitesse de désintoxication.

Il en résulte que les antidotes doivent être administrés le plus rapidement possible.

Or, on admet que dès l'apparition de HCN dans le corps humain, les organes luttent contre l'intrus en s'efforçant de le fixer. Pour ce faire un apport d'oxygène est nécessaire.

Il est connu, en effet, que HCN est un des stimulants les plus puissants de la respiration. Toutefois, son action n'est que passagère et, pour obtenir une action durable, il faut procéder à une administration continue (15). Ceci est vrai tant pour l'organisme animal que pour la plante. Sous l'influence de faibles concentrations en HCN la respiration de la pomme de terre augmente jusqu'à un maximum, puis diminue lentement (16).

Mais en dose toxique, HCN entrave notablement la consommation d'oxygène, ce qui provoque un ralentissement de la respiration, ralentissement directement proportionnel à la concentration (17). Les tissus deviennent alors incapables d'utiliser l'oxygène. Des analyses de sangs artériel et veineux ont montré que les teneurs en O_2 et CO_2 sont de même ordre de grandeur. Ross a trouvé également que si à des cultures de *Nitella clavata* on ajoute 10^{-4} mol. de NaCN, il y a un ralentissement marqué de la croissance (18).

L'acide cyanhydrique entrant en contact avec le sang, l'hémoglobine, pour pouvoir réagir, doit être transformée

en méthémoglobine (19). Celle-ci peut fixer équimoléculairement HCN en donnant la cyanométhémoglobine, stable, relativement peu toxique et qui sera éliminée. Toutefois, il est à remarquer qu'il ne s'agit pas d'une mesure curative, mais plutôt préventive, qui retarde l'intoxication (20).

On obtient ce résultat avec NaNO_2 . Celui-ci transforme l'hémoglobine en méthémoglobine, à laquelle le cyanure se combine (21). On reproche cependant à NaNO_2 de ne pas ramener un régime normal et d'être lui-même toxique. On a dès lors remplacé NaNO_2 par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, moins nuisible, mais moins efficace.

Hug (22) note à ce sujet que, dans la désintoxication expérimentale, le maximum d'efficacité s'obtient en administrant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 gr par kg), 30 minutes *avant* la première injection de HCN. Si l'on a administré 4 heures à l'avance, le lapin supporte 15 doses mortelles de toxique. Cependant, les moyens employés seront sans effet si l'on observe des signes de ralentissement respiratoire.

On a essayé de pallier ces inconvénients en administrant les deux sels de Na en mélange : 1 gr de NaNO_2 et 1 à 3 gr de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ce mélange permet au mouton de supporter 2,75 fois la dose létale, à condition qu'il soit donné immédiatement *après* l'empoisonnement. Quatre minutes plus tard, ces produits peuvent encore agir contre $1 \frac{1}{2}$ fois la dose mortelle; un temps plus prolongé annihilerait leur action (22).

L'action combinée de NaNO_2 et de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pourrait même contrecarrer l'action de 18 doses létales de KCN (23).

Viana, Cagnoli et Cendan (24) ont utilisé, dans deux cas d'intoxication humaine par 5 et 2 gr de KCN, l'inhalation de nitrite d'amyle suivie d'injections intraveineuses de 1,5 gr et 0,75 gr de NaNO_2 à 2 % et de 18 et 12 gr de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 30 %. Ils ont pu noter qu'après 6 heures, la méthémoglobine et la cyanométhémoglobine avaient disparu.

Notons encore, pour terminer, que l'addition de bleu de méthylène à des cultures de *Nitella clavata*, endommagées par NaCN, provoque une stimulation très importante (18).

Moldenhauer-Brooks (21) a montré récemment qu'en présence de bleu de méthylène il ne se forme que très peu de méthémoglobine; son action se résume à activer l'action et le transport de l'oxygène.

Gettler et Ogden Baine (13) ont pu constater qu'en présence de ce produit, la quantité de HCN absorbée peut dépasser la dose généralement considérée comme létale: par contre, en cas d'empoisonnement, il ne fait que prolonger la vie d'une heure ou deux.

Si le traitement est accompagné de lavages d'estomac, de respiration artificielle et d'injection de stimulants, on peut espérer un rétablissement.

Seulement, il est indispensable que le traitement puisse commencer sitôt après l'intoxication. Or, c'est précisément là le grand écueil; quand le malade se rend compte de son état, il est souvent trop tard et la mort suit assez rapidement.

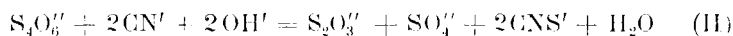
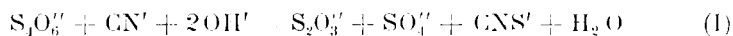
En résumé, les substances antidotes de l'intoxication cyanée expérimentale seraient, par ordre d'efficacité décroissante (25) :

mélange $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_2$;

NaNO_2 + bleu de méthylène + bleu de toluidine;

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + méthémoglobine cristallisée.

D'après Sapienza (26), les meilleurs antidotes seraient les tétra- et pentathionates. Les réactions ioniques seraient les suivantes :



Les divers antidotes préconisés présentent la propriété commune d'être des réducteurs, propriété qui semble jouer un rôle important (27).

On admet, et les réactions (I) et (II) plaident en cette faveur, que la désintoxication s'effectue par transformation de HCN en HCNS, composé normal de l'organisme et qui peut en être éliminé. Le CNS' de la salive n'aurait d'autre origine (28).

En milieu acide, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ donne du soufre colloïdal qui serait le corps intermédiaire de la formation de NaCNS.

Hug, cependant, n'avait reconnu aucune action au S colloïdal (29).

La réaction d'addition $\text{HCN} + \text{S} \rightarrow \text{HCNS}$ est infiniment lente en milieu acide, alors qu'elle se poursuit normalement et même rapidement en milieu alcalin. C'est d'ailleurs un composé qui apparaît au cours du stade alcalin de la putréfaction animale (30), sans toutefois qu'on puisse dire « toujours » (31).

La formation de complexes sulfocyanés, à partir de glucosides cyanogénétiques, a été réalisée expérimentalement au moyen de ferments de l'extrait gastro-intestinal (32).

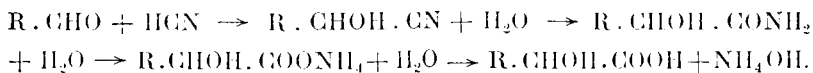
Cependant, les composés sulfurés ne sont pas les seuls antidotes des cyanures. On a attribué une action analogue aux glucides, et plus particulièrement au glucose.

Cette réaction peut être considérée, en principe, comme une réaction d'addition entre HCN et la fonction aldéhydrique ou cétonique des oses, pour donner des cyanhydrines, moins dangereuses, mais dont la toxicité ne peut être considérée comme nulle.

Ce fut Kiliani qui, le premier, en 1885, étudia la réaction d'addition des glucides aux cyanures, réaction qui porte son nom.

S'il lui fut possible d'isoler les cyanhydrines du fructose et du galactose, il ne fut pas aussi heureux dans le cas du glucose. Il en déduit que la réaction ne doit pas s'arrêter au stade de la cyanhydrine. On sait, en effet, qu'en présence d'alcalis, l'hydrolyse fournit le sel alcalin

de l'acide alcool, et l'acide lui-même, correspondant au terme supérieur du sucre employé, selon le schéma suivant :

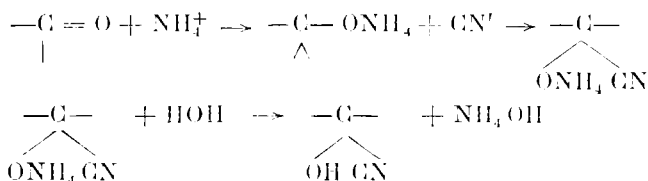


En milieu acide cette série de réactions n'a pas lieu.

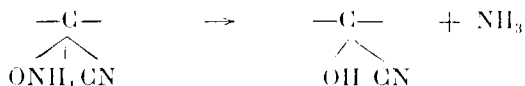
En milieu alcalin, à froid (18°), le processus est très lent, alors qu'à 37° il s'effectue d'une manière assez complète. En milieu très concentré il peut conduire à de bons rendements.

Quand on opère avec des cyanures de K et de Na, l'action du glucide est plus rapide et proportionnelle à la concentration en ose (33).

Stepanow et Stepanenko (34) ont montré que lorsque la réaction se fait en milieu ammoniacal, HCN étant fourni par NH₄CN, le cycle de réactions est différent. En solution de méthanol à 10 % et à 25°, la fixation de HCN est d'autant plus parfaite que la teneur en AmOH augmente. Le stade final de la réaction est cette fois la cyanhydrine, car l'hydrolyse ou la décomposition du composé intermédiaire donne de l'ammoniaque qui fonctionne comme catalyseur et favorise la fixation du groupement cyané. On aurait ainsi



ou bien



En 1911, déjà, Dezani avait signalé la formation d'AmOH à partir de suc de plantes, pouvant contenir jusqu'à 0,3 % d'acidité tartrique, et d'une solution de KCN mis en présence à 40° (35). Cette réaction s'explique très

bien par les schémas ci-dessus. La faible acidité tartrique ne peut guère inhiber fortement le processus d'addition, car les concentrations en KCN, indiquées par l'auteur, laissent un excès suffisant de cyanure pour que le milieu reste alcalin. Si, dès lors, après quelques jours, on soumet ce milieu à la distillation, après avoir préalablement alcalinisé, on provoque une saponification de la cyanhydrine avec mise en liberté d'AmOH.

Du pur point de vue chimique le glucose montre donc une propriété « destructive » envers HCN, propriété que le lactose ne partage pas dans des proportions aussi importantes, mais que, par contre, le lait possède fortement (36).

Devant cet ensemble de faits, on peut se demander si, du point de vue toxicologique, le glucose possède un pouvoir antidote réel par la destruction de HCN qu'il peut opérer.

L'histoire relate certains faits troublants que nous n'avons pas à discuter ici.

Depuis plusieurs années de nombreux auteurs se sont occupés de ces questions; ils sont cependant loin d'être d'accord sur l'efficacité des hexoses et du glucose en particulier.

Ainsi, Turner et Hulpieu (37) affirment que le glucose n'a aucun effet antidote.

Domenezi a montré expérimentalement que le glucose a une action préventive et protectrice contre de faibles quantités de KCN. L'injection sous-cutanée de fortes quantités de glucose a uniquement pour effet de retarder la mort de l'animal qui a reçu une dose mortelle minimum de cyanure, *sans le sauver* (40).

R. Schwab (41), par contre, prétend que le glucose (traubenzucker) a une action favorable pour certains animaux, alors que Ionad et Bors le considèrent uniquement comme antidote des empoisonnements par les hétérosides cyanogénétiques (42).

In vitro, cependant, le glucose neutralise l'action de KCN (7, 12); le galactose, le lévulose, le maltose et le lactose se conduisent d'une façon analogue, alors que le saccharose est sans action (45).

On admet, par contre, que certaines cétones sont particulièrement actives. C'est notamment le cas de la dioxyacétone, dont, malheureusement, l'action est fort passagère. Elle permet d'assurer une survie assez longue et d'amener ainsi l'élimination du poison de l'organisme (37). L'association dioxyacétone + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, injectée 2 minutes après avoir administré aux pigeons la dose maximum de KCN tolérée, neutralise jusqu'à 8 doses mortelles (38).

L'action combinée de la dioxyacétone et du glucose supprime dans les cellules du foie *in vitro* le ralentissement de la respiration dû à KCN (39).

On a également employé avec succès des injections de bleu de méthylène + sucre ou glucose, produit connu sous le nom de *chromosmon* (43). Ce produit montre une spécificité assez poussée, car il peut protéger l'animal contre une dose de 4,31 mgr de KCN.

Le *chromosmon* ne donne pour ainsi dire pas de méthémoglobine; le mécanisme de son action antitoxique repose donc sur un processus autre que la formation de Met Hb (44).

La réaction de Kiliani a parfois été invoquée par les toxicologues pour expliquer la faible présence de HCN dans le sang des victimes de ce toxique.

En effet, Kohn-Abrest et Lupu ont montré que le sang de porc, additionné de 300 mgr de glucose et de 32 mgr de HCN par 200 cc, a perdu, après 7 jours, 21,8 % de HCN; à 37°, cette perte s'élevait à 82,7 %. Le sang dépourvu de glucose n'a perdu que 10,8 % à 20° et 28,2 % à 37° (33).

L'influence du glucose normal du sang ne se fait sentir notablement qu'à 37°, mais trop lentement toutefois pour

justifier, à elle seule, la disparition si souvent observée de HCN dans les cadavres.

Klaassen, de son côté, a pu observer qu'une grande partie de HCN, ajoutée à du sang défibriné, passe sous forme de HCNS; mais, précise l'auteur, il ne s'agit en aucune façon d'une *addition quantitative*.

Des essais sur de la viande et sur des animaux ont d'ailleurs montré que c'est dans les parties les plus riches en sang que la réaction se poursuit le plus favorablement (36).

Kohn-Abrest et Lupu ont soumis des cobayes à l'action de vapeurs de HCN. L'animal glucosé a résisté un peu plus longtemps que l'animal témoin.

Ces expériences ne confirment ni n'infirment l'action immunisante ou préventive du glucose.

L'action antidote des aldéhydes et des cétones est nécessairement proportionnelle à la vitesse de formation des cyanhydrines. Or, la réaction de Kiliani, dans les meilleures conditions, demanderait au moins trente minutes pour être complète. D'autre part, dans ces cas où l'on ne peut invoquer la réaction de Kiliani, l'effet protecteur contre l'action toxique de HCN sera d'autant plus considérable que la constante de dissociation de la cyanhydrine formée sera plus faible (46).

F. Schoofs a pu remarquer, à ce sujet, que les préparations pharmaceutiques contenant du glucose abandonnent moins facilement leur HCN que celles qui contiennent uniquement du saccharose (47).

J. F. Couch et R. R. Briese, après avoir confirmé l'action de la prunase sur la mise en liberté de HCN de ses combinaisons glucidiques, constatent que lorsqu'on ajoute du glucose ou du saccharose à ces préparations, l'hydrolyse est fortement retardée. Expériences qui confirment celles de ter Meulen, dont nous aurons à reparler. La décomposition totale de l'hétéroside nécessiterait 65 jours.

En présence de glucose, ce n'est qu'après 17 jours que les auteurs ont pu observer la mise en liberté de produits d'hydrolyse (48).

Il résulte de l'exposé que nous venons de faire que les antidotes de l'intoxication cyanée peuvent se grouper en :

1. Dérivés sulfurés : ils transforment CN' en CNS' ; leur action est assez lente;

2. Méthémoglobinisants, qui bloquent sur la méthémoglobine, formée par leur intermédiaire, HCN sous forme de cyanméthémoglobine; leur action est très rapide;

3. Glucides : ils additionnent HCN pour donner des composés moins toxiques, mais ultérieurement hydrolysables; leur activité est fort discutée.

Quasi tous les antidotes sont des réducteurs; il semble bien que jusqu'ici $Na_2S_2O_3$ soit le remède le plus efficace (1).

BIBLIOGRAPHIE.

1. A. GORIS, *Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides chez les végétaux* (Paris, Lechevalier, 1914).
2. I. ROSENTHALER, *Biochemische Zeitschrift*, 1922, 134, 223.
3. R. SAIGUES, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 1938, 37, 339.
4. E. KOHN-ABREST et RICARDONI, *C. R. Acad. Sc.*, 1923, 177, 771.
5. N. WATTIEZ et F. STERNON, *Eléments de Chimie végétale* (Paris, Masson, 1935).
6. A. GUILLIERMOND, G. MANGENOT et L. PLANTEFOL, *Traité de Cytologie végétale* (Paris, F. Le François, 1933).
7. L. J. HEIDT, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2981.
8. L. ROSENTHALER, *Berichte der deutsch. Pharm. Ges.*, 1920, 30; 1921, 31.
9. L.-P. MÜLLER, *Chimie et Industrie*, 1939, 41, 771.
10. E. F. ARMSTRONG et K. F. ARMSTRONG, *The Glycosides* (Longmans, Green, Londres, 1931).
11. A. DE RASSENOSSE et G. GUÉBEN, *Des Alchimistes aux Briseurs d'atomes* (Liège, G. Thone, 1936).

(1) Signalons encore que, selon KJELL ANGER, des injections de chlorure de cuivre prémunissent des cobayes contre l'intoxication cyanée (*Zentralblatt*, 1939, II, 1332). Malheureusement, R. WALTHER et K. BEYER (*Zentralblatt*, 1939, II, 2256) n'ont pu confirmer les données précédentes. L'injection de chlorure de cuivre, avant l'inhalation de HCN, a pour seul résultat de retarder l'intoxication: le rétablissement n'est guère favorisé.

12. J. OGIER, E. KOHN-ABREST, *Traité de Toxicologie* (Paris, Doin, 1924).
13. A. O. GETTLER and J. OGDEN-BAINE, *Ann. Journ. of Med. Sciences*, 1938, 195, 182.
14. A. CLARK, *Journ. Tropical Med. and Hygiene*, 1939, 42, 65.
15. E. MARSHALL et M. ROSENFELD, *Chimie et Industrie*, 1935, II, 389; *Zentralblatt*, 1935, I, 2699.
16. HANES et BARKER, *Bull. Soc. Chim. France, Docum.*, 1934, 1405.
17. H. I. ALT, *Zentralblatt*, 1930, II, 3166.
18. E. ROSS, *Zentralblatt*, 1939, I, 698.
19. HUG et MARENZI, *Bull. Soc. Chim. France, Docum.*, 1934, 112.
20. HUG, *ibidem*, 1933, 2095.
21. M. MOLDENHAUER-BROOKS, *Zentralblatt*, 1940, I, 409.
22. HUG, *Chimie et Industrie*, 1933, I, 631; *Zentralblatt*, 1935, I, 3449.
23. A. BUZZO et R. L. CARRATALA, *Zentralblatt*, 1933, II, 2161.
24. VIANA, CAGNOLLI et CENDAN, *Bull. Soc. Chim. France, Docum.*, 1934, 603.
25. P. J. NANZLICK et RICHARDSON, *ibidem*, 1934, 604.
26. SAPIENZA, *Chimie et Industrie*, 1934, II, 629.
27. C. SANNIE, *Bull. Soc. Chim. biolog.*, 1934, 562.
28. EMBE et HORNEMAN, *Chimie et Industrie*, 1932, I, 370.
29. HUG, *Chimie et Industrie*, 1933, I, 633.
30. GERIN, *Bull. Soc. Chim. France, Docum.*, 1935, 561.
31. SENSI et REVELLO, *Bull. Soc. Chim. France, Docum.*, 1927, 410.
32. S. RANGANTHAN, *Zentralblatt*, 1933, II, 3865.
33. E.-R. LUPU, *Contribution à l'étude du glucose sur HCN et les cyanures du point de vue chimique et toxicologique* (thèse, Paris, 1928).
34. A. W. STEPANOW et B. N. STEPANENKO, *Zentralblatt*, 1938, II, 1241.
35. L. ROSENTHALER, *Schweizerische Apotheker-Zeitung*, 1919, 57.
36. J. A. KLAASSEN, *Bijdrage tot de opsporing van het blauwzuur bij het toxicologisch onderzoek* (dissertation, Leyden, 1931).
37. TURNER et HULPIEU, *Chimie et Industrie*, 1934, I, 128.
38. HEYMANS et HANDOVSKY, *Bull. Soc. Chim. France, Docum.*, 1935, 219; *Chimie et Industrie*, 1935, I, 411.
39. CHR. WIEGAND, *Zentralblatt*, 1930, I, 2276.
40. DOMENECI, *Chimie et Industrie*, 1937, II, 729.
41. R. SCHWAB, *Zentralblatt*, 1930, I, 2276.
42. N. INIOANID et G. BORS, *Bull. Soc. Chim. France, Docum.*, 1939, 264.
43. F. DEUTSCH et E. WEISS, *Zentralblatt*, 1934, II, 278.
44. A. STURM, H. WOULEFRATH, K. PAUZOT, W. FRANCKE, *Bull. Soc. Chim. France, Docum.*, 1938, 404.
45. MORETTI et MUSCOLINO, *Zentralblatt*, 1931, 1478.
46. E. MARSHALL et M. ROSENFELD, *Chimie et Industrie*, 1935, II, 389; *Zentralblatt*, 1935, I, 3699.
47. F. SCHOOF, *Bull. Acad. Méd. de Belgique* (séance du 26 novembre 1938). Voir aussi, *Journ. de Pharm. de Belgique*, 1939, n° 40, 800.
48. J. F. COUCH et R. R. BRIESE, *Zentralblatt*, 1939, II, 2084.

CHAPITRE II.

PREPARATION DU MANIOC.

Nous avons noté plus haut que le principe toxique du manioc se transporte en grandes quantités vers les régions corticales.

Aussi, s'efforce-t-on toujours, même avant de le faire disparaître de la carotte entière, de peler celle-ci.

Plusieurs modes de préparation ont la faveur des indigènes : rouissage à froid, ébullition dans l'eau, grillage.

a) ROUISSAGE.

Au Congo belge, selon la région ou la peuplade, l'écorçage de la racine se fait avant ou après le rouissage.

D'après le R. P. J. Mertens (1), les femmes Ba-dzing « arrachent la plante en prenant le bois par la base », puis, après en avoir fait des bottes, elles « déposent leur manioc dans l'eau des puits de rouissage. Trois jours après elles l'enlèvent, le lavent en le pressant légèrement dans l'eau courante. Le premier travail à faire au village est d'enlever la pelure ». Puis, au moyen d'un dispositif assez ingénieux, le manioc est cuit à la vapeur d'eau. La cuisson dure une demi-heure. La femme pilonne et triture de la main la matière ainsi préparée.

Dans le Sankuru, « le manioc, avant d'être mis à l'eau pour la fermentation, est débarrassé de son épiderme noir à l'aide d'un couteau. Il séjourne ensuite dans l'eau pendant 3 à 5 jours, puis en est retiré » (2). Ensuite, les noirs font sécher les racines imbibées d'eau, soit au soleil, sur le toit des cases, soit sur une claie sous laquelle ils entretiennent un feu de bois.

Bien entendu, ce manioc étant enfumé, doit être raelé avant l'emploi, surtout quand on tient à en extraire la farine.

« En Afrique occidentale, les indigènes, après avoir récolté les racines, les lavent, les pèlent et les coupent par moitié dans le sens longitudinal. La partie centrale, qui est plus fibreuse, est enlevée et ce qui reste est coupé en morceaux de 8 à 10 cm de longueur. Ces morceaux sont étalés au soleil jusqu'à ce qu'ils soient tout à fait secs (3). »

Selon Bois (4), les racines sont pelées et écrasées; on les rape ensuite pour les réduire à l'état de pulpe molle qui est lavée à grande eau en vue d'éliminer le « suc vénéneux ».

Dans les Indes néerlandaises, les racines sont pelées, puis coupées en quatre morceaux dans le sens de la longueur de la carotte. Chaque quartier est encore débité en morceaux plus petits (5).

Souvent aussi, les racines sont débitées en cossettes. Les produits sont rincés dans l'eau claire, puis séchés au soleil.

Au Congo belge, en vue de préparer la marchandise d'exportation, les carottes sont coupées en morceaux. Les consommateurs européens exigent des racines pelées avant séchage. D'autre part, on évite de rouir selon le mode indigène, cette opération donnant à la farine une odeur désagréable qui la déprécie (6).

Jusqu'ici tous les lots de cossettes du Congo arrivés sur le marché d'Anvers étaient moisis. Vraisemblablement, faut-il en incriminer un séchage défectueux.

b) GRILLAGE OU EBULLITION.

On a défendu l'opinion qu'en soumettant une pâte de manioc à la cuisson on assure au produit une innocuité parfaite, le peu d'hétéroside qu'il peut encore contenir étant ainsi volatilisé.

Rien n'est plus téméraire.

En effet, dans la plante, HCN est combiné sous forme

d'hétéroside; ce sont, entre autres, les enzymes qui libèrent le toxique.

Or, le chauffage dans l'eau à 100° tue les enzymes, alors que l'épaississement dû à la formation d'empois empêche la diffusion complète de l'hétéroside soluble dans l'eau; les carottes n'auront donc été débarrassées que très partiellement des composés toxiques.

Nijholt a montré qu'après une demi-heure d'ébullition, des carottes toxiques, débitées en tranches, pouvaient encore contenir de 27 à 60 et même 80 % de leur HCN primitivement libérable (7) (1).

Les produits de boulangerie, obtenus à partir de farine non préparée, pouvaient encore libérer, après cuisson au four, 30 à 80 % de l'HCN qu'ils dosaient avant cuisson (2).

Un chauffage à 125° n'influence pas la teneur en HCN des fèves de Limah; seul le ferment est tué. Ce fait rend plus laborieuse la détermination de HCN (8).

En ingérant ces produits, il est parfaitement possible que les sucs acides de l'estomac peuvent hydrolyser l'hétéroside restant, avec mise en liberté de HCN. Si une quantité importante en est consommée par un homme affaibli, l'issue fatale ne sera pas longue à se faire attendre; l'individu sain et bien portant ressentira nécessairement des troubles.

On a cru pouvoir se contenter de peler les carottes avant de les livrer à la consommation. S'il est vrai qu'une quantité importante d'hétéroside est logée dans l'épiderme, ce

(1) Dans les produits qui ne sont pas riches en matière amylacée, comme les tourteaux de lin, une longue ébullition peut conduire à l'élimination de la plus grande partie de l'héroside et donc de HCN.

(2) La température des pâtes au cours de la cuisson est généralement celle de l'eau bouillante. Quand la mie est molle et spongieuse, la température n'a pas été atteinte. Quand, au contraire, les gâteaux sont croustillants, il est à prévoir que la température a été largement dépassée (R.-A. BARACKMAN et R.-N. BELL, *Chimie et Industrie*, 1939, 42, 158).

dernier ne contient pas nécessairement la totalité de la quantité contenue dans la racine.

Pelée et fraîche, la teneur en HCN de la carotte peut, selon la variété, osciller entre 40 et 150, même 200 mgr par kilo.

Si nous tablons sur ce dernier chiffre, il suffirait à peine d'un quart de kilo de racine pelée pour occasionner des troubles graves, sinon l'intoxication.

BIBLIOGRAPHIE.

1. J. MERTENS, *Les Ba-dzing de la Kamtsha* (Publications de l'Institut Royal Colonial Belge, section des Sciences morales et politiques, 1938).
2. *Bull. Agric. du Congo belge*, 1912, III, 657.
3. L. PYNAERT, *Le Manioc* (Publications du Ministère des Colonies, Bruxelles, 1928).
4. D. BOIS, *Les Plantes alimentaires* (Paris, Lechevalier, 1927).
5. PRINSEN-GEERLINGS, *Oost-Indische Cultures*, II (Amsterdam, De Bussy, 1917).
6. *Études sur le marché de certains produits congolais*, 1937, 1938 (Publications de la Société Coloniale Anversoise).
7. J. A. NIJHOLT, *Landbouw*, 1932, 7, 859.
8. S. KUHNEL HAGEN, *Zentralblatt*, 1930, II, 612.

CHAPITRE III.

EXPOSE DE LA QUESTION.

Nous avons insisté, dans les paragraphes précédents, sur la toxicité des carottes de manioc et sur l'influence que peut avoir le milieu sur la dose de toxique. De là la nécessité d'une préparation soignée des produits destinés à l'alimentation immédiate.

On a parfois affirmé que des carottes entières, non pelées et non rouies, arrivant sur les marchés européens, ont provoqué la mort du bétail auquel elles avaient été présentées.

Nous ne contesterons pas ces dires, auxquels on peut, à la rigueur, trouver une explication rationnelle.

Il est, en effet, parfaitement possible que ces racines puissent encore contenir suffisamment d'hétéroside cyanogénétique pour que les ferments de l'intestin, sinon le milieu stomacal, l'ayant décomposé, la quantité de HCN libérée se rapproche de la dose létale.

Déjà en 1909, L. Vuafflart a eu à s'occuper de la même question (1). Nous ne pouvons nous empêcher de rapporter ses conclusions : « Aussi, HCN n'a-t-il jamais été signalé en Europe dans les produits à base de manioc destinés à l'alimentation humaine ».

Quant aux manioes destinés à l'industrie, ils « arrivent en Europe à l'état de racines entières ou de fragments plus ou moins volumineux, qui n'ont pas subi de lavages éliminateurs des composés toxiques ».

Même sur des produits de ce genre, « c'est sans résultats que j'ai recherché en 1908 HCN dans un rebulet de manioc ».

Un seul lot a fait exception, « une farine destinée à l'alimentation du bétail, très grossière et renfermant des débris d'écorce ».

Cette farine dosait, selon l'auteur, près de 4 mgr de HCN pour 100 gr.

Administrée à des porcs pendant plusieurs semaines, *elle n'a cependant pas provoqué le moindre accident.*

Cela ne doit pas étonner.

Comme on ne présente guère au bétail plus de 1 kgr de farine à la fois, la dose de HCN éventuellement libérée dépassera à peine 40 mgr.

Des recherches effectuées au cours des dernières années conduisent à des conclusions identiques. De nombreux échantillons de carottes de manioc, originaires du Congo belge et examinés en Europe, furent trouvés exempts de HCN libre et d'hétérosides, mais ils dosaient des quantités importantes d'émulsine; les hétérosides avaient été complètement hydrolysés par ces dernières (2).

Autre fait : M. B., agronome au Congo belge, nous a affirmé avoir distribué, dix mois durant, des carottes de manioc tout venant *fraîches*, non pelées et non rouies, à deux vaches laitières, au régime de 10 kgr par jour et par tête, *sans que le moindre accident ait été à déplorer*. Ce manioc provenait des cultures indigènes voisines et les racines avaient été simplement hachées au coupe-racines, tout comme les cultivateurs belges préparent habituellement les betteraves, puis saupoudrées de sel pour augmenter la dose d'éléments minéraux.

Ces deux séries d'observations, les unes sur du manioc séché au cours du transport, l'autre sur du produit frais, sont des arguments qui apportent une contribution sérieuse à l'étude de cette question.

Si l'on envisage uniquement le côté économique : produit destiné à l'exportation en Europe et devant y être consommé dans l'alimentation ou dans les arts, des expériences de ce genre pourraient être jugées suffisantes, à condition que l'on contrôle la toxicité de chaque envoi sur un échantillon moyen.

Nous ne voulons cependant pas nous contenter de ces résultats.

Le problème est beaucoup plus complexe et revêt plusieurs aspects dont nous en examinerons deux : le point de vue agricole et le point de vue chimique.

A. — Agricole.

Au début de ce travail nous avons touché un mot du fait que certains facteurs peuvent favoriser l'élaboration d'hétérosides par les plantes.

Dans le cas qui nous occupe, ces facteurs semblent être plus nombreux qu'on pourrait le croire à première vue.

Selon Amman, des plantes de même variété, cultivées dans des conditions identiques, présentent des différences individuelles notables.

D'autre part, Jumelle (3) signale que lorsque, sur un même terrain, on a fait des plantations successives de manioc doux, avec des boutures provenant de ces récoltes, on en arrive à obtenir des carottes vénéneuses.

Le même auteur note que l'amertume croît sur des sols calcaireux ou sur des terres couvertes précédemment de Légumineuses (ce qui paraît logique, puisque le sol peut avoir été enrichi en azote). Si l'altitude dépasse 500 m les manioes doux risquent, dès la première plantation, de devenir vénéneux.

Toujours d'après Jumelle, c'est à la suite de sécheresses prolongées, accompagnées de fortes chaleurs, que des manioes doux acquièrent de l'amertume, ce qui semble également être un phénomène normal. Des feuilles de *Triglochin maritima* L. développées en période sèche sont très toxiques; quand la plante passe une grande partie de sa vie dans l'eau, la toxicité des feuilles descend au 1/5 de celle des premières. La toxicité devient très faible pour les feuilles des plantes ayant passé leur vie dans l'eau stagnante (4).

Ce sera le rôle de l'agronome de chercher des variétés moins toxiques et des conditions de culture optimales.

B. — Chimique.

Seul ce point de vue pourra retenir notre attention.

A notre avis la question peut se résumer comme suit :

1. Combien de temps l'hétéroside continuera-t-il à exister à côté de l'émulsine dans les carottes récoltées, ce qui revient, en somme, à mesurer le temps nécessaire à l'enzyme pour hydrolyser l'hétéroside ? Connaissant cette limite, on pourra présumer du moment où les racines peuvent être consommées sans danger grave d'intoxication. Il importe évidemment d'être fort prudent dans la généralisation et la mise en pratique de ces résultats, car la dose d'hétéroside présente dans le végétal dépendant de

nombreux facteurs, la durée de son hydrolyse sera loin d'être constante d'une récolte à l'autre.

2. Si, malgré tout, des quantités plus ou moins importantes d'hétéroside ou de produits de décomposition peuvent exister dans les aliments à base de carottes de manioc, quels antidotes, inoffensifs pour l'organisme humain, pourront éventuellement être ajoutés aux aliments pour que la dose d'acide libre ou libérable soit neutralisée ?

a) **RECHERCHES SUR DES PRODUITS NATURELS.**

Pour le chimiste travaillant en Europe, la réalisation d'essais de ce genre se heurte à de graves difficultés.

Il est en effet élémentaire, pour mener à bien pareilles recherches, d'avoir à sa disposition les deux produits de la réaction.

S'il est relativement facile de se procurer de l'émulsine, nous avons noté que de nombreux échantillons de carottes de manioc venant des colonies pouvaient encore en contenir d'assez fortes quantités, il n'en est pas de même du linamaroside-phaséolumatoside.

Les phytochimistes ont bien souvent appris à leurs dépens que l'extraction des hétérosides et des composés cyanés des végétaux est particulièrement délicate, pour ne pas dire illusoire. Ce n'est que quand on a à sa disposition de grandes quantités de matière, *stabilisée immédiatement après la récolte*, qu'on peut arriver à isoler quelques grammes de ces composés.

Les hétérosides, en effet, n'existent bien souvent dans les végétaux qu'à l'état de traces; leur hydrolyse commence immédiatement après que les tissus ont été arrachés à leurs connexions naturelles et que hétéroside, diastase et acides organiques ont pu arriver en contact dans le végétal.

Des recherches anciennes ont appris que la vitesse de décomposition des produits cyanogénétiques est rapide au

début de l'hydrolyse; elle diminue après quelques heures et se poursuit lentement pendant une période indéterminée.

Déjà en 1921, R. Willstätter et W. Csányi (5) ont mesuré le temps qu'il faut à 1 mgr d'émulsine, ou à la quantité correspondante de produit naturel contenant cette dose de diastase, pour mettre en liberté la moitié des monoses contenus dans le poids moléculaire d'hétéroside, dans des conditions bien déterminées de température et de pH.

Ce temps est relativement court : pour l'amygdaleside il est aux environs de 40 minutes; pour le prunasoside, de 30 minutes.

Un travail récent de R.-R. Briese et J.-F. Couch (6) résume des observations faites sur l'amygdaleside, dont l'hydrolyse diastasique est rarement totale : 93,3 % en seraient décomposés en 22 heures; 98,2 % en 67 heures et 98,5 % seulement en 90 heures, chiffres que certains considèrent comme trop élevés.

Le sorgho voit son hétéroside complètement détruit en 72 heures.

En général, concluent les deux auteurs américains, conservées à la température ordinaire, perdent de 13 à 83 % de leur HCN libérable entre le premier et le sixième jour qui suivent la récolte.

Les carottes de manioc n'échapperont nullement à cette règle générale.

Nijholt affirme que l'hydrolyse diastasique est complète après 6 heures quand les carottes sont pelées, débitées en cossettes, exprimées, puis séchées au soleil, ou simplement pressées, ou bien encore uniquement exposées au soleil, débarrassées de leur épiderme (7).

D'autres auteurs reportent le temps d'hydrolyse à 36 heures.

A la suite de ces observations, nous pouvons résumer comme suit les données du problème qui nous occupe :

Pour étudier la toxicité des carottes de manioc au moment de leur débarquement en Europe, il est indispensable que celles-ci contiennent de l'hétéroside.

Or l'hétéroside, après avoir été synthétisé au cours du cycle végétatif, est détruit rapidement dans la plante.

Il est donc probable qu'il ne soit guère possible d'étudier l'action du phaséolunatoside en partant du produit naturel séché.

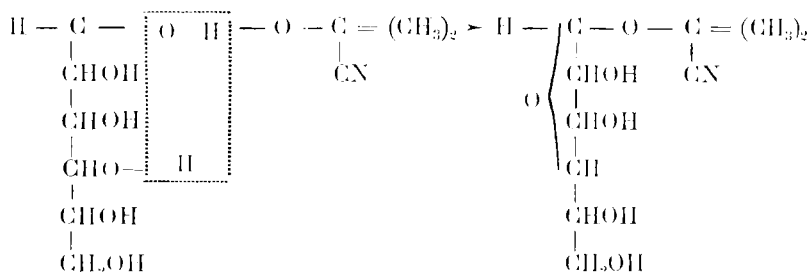
Force nous est de trouver d'autres solutions.

b) RECHERCHES SUR DES PRODUITS DE SYNTHÈSE.

On est tout naturellement enclin à essayer de remplacer dans les essais les produits naturels par des produits synthétiques.

Lebeau considère les glucosides comme des acétals provenant de l'action de la fonction aldéhydique du glucose sur une fonction alcool de la même molécule, en position γ , et sur l'alcool d'éthérisation (8).

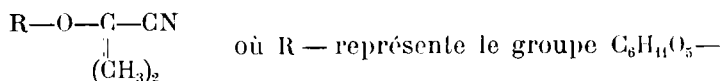
Dans le cas présent nous aurions donc



Fischer a d'ailleurs synthétisé le phaséolunatoside à partir de l'acétobromoglucose et de l'éther éthylique de l'acide α -oxy-iso-butyrique par une série d'opérations délicates aux rendements très faibles.

Au point de vue chimique, nous pouvons considérer ce

composé comme le dérivé glucosé du nitrile α -oxy-iso-butyrrique :



L'aglycone de l'hétéroside serait donc tout simplement le nitrile α -oxy-iso-butyrrique, diméthylecyanhydrine, ou acétoncyanhydrine.

Or, ce qui importe dans notre travail, ce n'est pas tant de mesurer la toxicité du dérivé glucosé (hétéroside entier), mais surtout celle de la fonction $-\text{O}-\underset{\substack{| \\ (\text{CH}_3)_2}}{\text{C}}-\text{CN}$;

c'est en effet la partie « hétéro » qui contient le radical toxique du glucoside.

On peut admettre qu'au cours du cycle de réactions qui conduit à la destruction de l'hétéroside, ce radical peut exister dans la plante.

En-effet, les acides minéraux dilués et chauds détruisent le complexe en régénérant le glucose; mais leur action se poursuit également sur l'aglycone.

Les ferments, par contre, peuvent ne pas pousser si loin leur action hydrolysante.

Il a été montré que la décomposition de l'amgdaloside s'effectue en trois stades :

1. Hydrolyse de l'amgdaloside, par l'intermédiaire de l'amgdalase, en prunasoside et α glucose;

2. Hydrolyse du prunasoside, par la prunase (amgdalinase selon H. Colin), en β glucose et d-benzaldéhyd-cyanhydrine;

3. Dissociation de l'aglycone, par la d-oxy-nitrilase, en aldéhyde benzoïque et HCN.

L. Rosenthaler avait désigné le groupe d'enzymes hydrolysants sous le nom de δ -émulsine, pour établir une distinction avec la σ -émulsine (d-oxy-nitrilase), dont

L'auteur a pu expérimenter les propriétés synthétisantes envers l'aldéhyde benzoïque et HCN.

Il pourrait dès lors être intéressant, dans un travail sur le manioc, d'étudier les propriétés de l'aglycone envers le groupe d'émulsines présent dans la carotte et les conditions optimales d'hydrolyse de ce composé cyané.

Et c'est ici, encore une fois, que nous aurons à recourir aux produits de laboratoire.

L'aglycone, la diméthylecyanhydrine, peut être synthétisée assez facilement selon la méthode d'Ullée.

Au point de vue chimique, ce produit de synthèse est stable en milieu acide; en présence de traces d'alcalis il est dissocié en ses constituants.

Il est en outre facilement soluble dans l'eau et les dissolvants organiques, à l'exception de l'éther de pétrole.

Mais il importe, avant de nous engager dans cette voie, de faire les plus expresses réserves.

Les composés issus de laborieuses combinaisons chimiques ne sont nullement identiques dans toutes leurs propriétés avec ceux isolés des végétaux. La question des produits naturels et synthétiques a déjà suscité bien des discussions, et personnellement nous restons partisan de ceux élaborés par les plantes.

En outre, on ne peut imputer à la seule émulsine que l'on retrouve dans les produits séchés la décomposition de l'hétéroside.

Dans les cellules végétales existent des produits dont la fonction acide peut avoir une action plus ou moins poussée sur le dédoublement et la mise en liberté de HCN.

Des essais faits en Europe sur la vitesse d'hydrolyse de l'hétéroside synthétique ne donneront jamais que des valeurs fort approximatives et qui ne renseignent qu'imparfaitement sur ce qui se passe en réalité quand le glucoside est attaqué dans les tissus végétaux. Aussi, serait-il téméraire de vouloir généraliser.

Ces réserves étant faites, nous examinerons, avant de pousser plus loin nos investigations, l'état des connaissances sur ce sujet.

c) **ACTION DES ÉMULSINES ET DE PRODUITS DE SYNTHÈSE.**

L. Rosenthaler a consacré plusieurs années d'études aux émulsines synthétisantes et hydrolysantes (9).

L'hydrolyse de l'amgdaloside par l'enzyme, que l'on désigne habituellement sous le nom d'émulsine, donne lieu à la formation de benzaldéhydecyanhydrine, qui sera ultérieurement dédoublée en aldéhyde benzoïque et HCN.

On sait, d'ailleurs, que c'est une des propriétés spécifiques des aldéhydes et des cétones de fixer HCN pour donner la cyanhydrine correspondante.

Mais dans un milieu contenant de l'émulsine, la synthèse aldéhyde benzoïque+HCN est fortement catalysée.

Rosenthaler, qui étudia les conditions les plus favorables à la formation de benzaldéhydecyanhydrine et d'autres cyanhydrines, en partant de plusieurs aldéhydes et cétones, constata qu'en présence d'émulsine les pourcentages de HCN fixés dans la réaction sont parfois extrêmement importants par rapport à la dose utilisée par la même synthèse dans les conditions habituelles.

L'auteur conclut que l'émulsine des amandes doit contenir, comme nous l'avons dit plus haut, deux enzymes différents par leur action :

1. Celui qui favorise la synthèse, et qui réagit encore après chauffage à 80° : ce serait la σ -émulsine ou d-oxynitrilase;

2. Celui qui dédouble la cyanhydrine, et qui fait encore sentir son action après chauffage à 75°, mais est tué quand on le porte à 80° : ce serait la λ -émulsine ou d-oxynitrilase.

Rosenthaler a cru pouvoir montrer que ce sont deux

complexes différents, qu'il est possible de séparer partiellement en inactivant l'un d'eux.

La synthèse de la benzaldéhydecyanhydrine semble se faire dans les meilleures conditions quand on laisse en présence, pendant 3 heures à 25°, un poids d'aldéhyde — *supérieure à la quantité moléculaire* — ajouté graduellement à une solution riche en émulsine contenant une dose de HCN *inférieure à la quantité moléculaire*.

La réaction est inhibée par de nombreuses substances tant minérales qu'organiques. Elle est catalysée par toutes celles qui provoquent une augmentation de la concentration en ions CN' , sans toutefois diminuer la concentration en ions H^+ indispensables à la réaction. Des sels alcalins ou alcalino-terreux d'acides faibles, ou des alcalis caustiques pourraient servir à cette fin. L'auteur a pu observer que la synthèse a lieu principalement en présence de sels de Mg, de Ca et de K, qui semblent fonctionner comme producteurs d'ions CN' .

Ces constatations permettraient de supposer que c'est par des processus voisins que la plante réalise les complexes asymétriques.

Mais les cellules végétales sont des édifices infiniment perfectionnés qui peuvent, notamment, se prémunir contre des accidents ou des inhibiteurs. Ainsi, il a été montré qu'en général les ions H^+ et OH' , s'ils n'empêchent pas la formation de cyanhydrines, ne favorisent guère la synthèse. Or, les matières albuminoïdes, qu'on rencontre assez abondamment dans les cellules riches en émulsine, sont en mesure d'opposer, pendant quelque temps au moins, une résistance à l'action nuisible des ions.

Nous n'avons jusqu'ici parlé que de la « resynthèse » de la d-cyanhydrine.

Les cyanhydrines racémiques peuvent également être transformées en l-cyanhydrines par l'intermédiaire des

enzymes. Il serait ainsi possible d'obtenir les antipodes optiques des produits de synthèse (10).

Rosenthaler peut spécifier que les deux groupes de phénomènes : dédoublement de la d-cyanhydrine et transformation en variété lévogyre, sont le fait de la d-émulsine.

Mais les l-cyanhydrines se laissent également synthétiser à l'intervention, notamment, de l'émulsine des noyaux de cerises.

Dans ce cas, le catalyseur serait la l-oxynitrilase. Rosenthaler a pu montrer que dans certaines conditions, et avec certaines émulsines, il peut se former de la cyanhydrine inactive. Celle-ci sera dédoublée par la d-oxynitrilase avec formation de la l-benzaldéhydecyanhydrine.

Les émulsines pourraient donc produire et des cyanhydrines racémiques, qu'elles se chargent de dédoubler, et l'une ou l'autre des deux variétés optiques.

De tout ceci il résulte que, lors de l'hydrolyse diastastique de l'amygdaleside, il se forme, par l'action de plusieurs enzymes, l' α et le β glucose ainsi que de la d-cyanhydrine, qui est dédoublée ultérieurement en ses constituants. Mais, par la même occasion, une partie des constituants, mis en liberté, peut se resynthétiser en présence de la d-oxynitrilase, pour restituer la d-cyanhydrine.

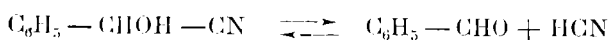
Si dès lors on parvient à identifier de la cyanhydrine dans les produits de décomposition des hétérosides, il est probable qu'on se trouve devant un mélange de composés primaires et secondaires.

On peut maintenant se poser la question :

Puisqu'on a affaire à une réaction réversible, comment se fait-il que la benzaldéhydecyanhydrine se rencontre si rarement dans les extraits végétaux ? Car, à défaut d'hétéroside, on pourrait tout au moins retrouver de temps à autre l'aglycone.

1. Il faut rappeler d'abord que le *dédoublé* de l'hétéroside est une réaction infiniment plus sensible que la synthèse de la cyanhydrine; celle-ci se réalise surtout en présence d'un excès d'aldéhyde dans un milieu dosant beaucoup d'émulsine.

2. Ensuite, il est probable que la réaction



se déplace vers la droite à mesure que la température croît, la synthèse se réalisant le mieux vers 25-30°;

3. Enfin, les produits, mis en liberté, peuvent abîmer les deux sortes d'enzymes; même la cyanhydrine aurait une action telle que l'oxynitrilase serait plus rapidement inactive que l'oxynitrilase.

Ceci fait entrevoir les raisons de l'absence de l'aglycone dans les extraits végétaux, où, pour le surplus, d'autres composés peuvent encore favoriser sa décomposition.

Après avoir étudié le cas précis de l'amygdalosite et de ses émulsines, Rosenthaler a étendu ses recherches aux enzymes extraits de nombreux végétaux. Dans chaque cas, après avoir isolé le principe actif, il a étudié : son action hydrolysante sur l'amygdalosite; l'action catalysante des mêmes enzymes sur la synthèse aldéhyde benzoïque ou acétophénone et HCN; la formation éventuelle d'antipodes optiques (11).

Ces recherches sont particulièrement intéressantes, car elles nous permettent de revenir au cas précis qui nous occupe.

Expérimentalement, Rosenthaler avait déjà prouvé qu'en présence d'émulsine des amandes, 68,8 % de l'HCN se fixent sur la diméthylcétone, alors que sans enzyme on n'atteint que 13,6 %. De même, le glucose fixe 16,8 % d'HCN avec l'enzyme et 7,84 % sans enzyme. Seulement, les produits synthétiques, obtenus à partir des cétones, ne seraient pas optiquement actifs.

Nous avons rappelé au début de cet exposé que l'hétéroside des racines de *Manihot* a été trouvé être identique

à celui des graines de *Phaseolus lunatus* et de *Linum usitatissimum*.

Il sera donc intéressant de connaître l'action des enzymes de ces deux végétaux dans le cadre des recherches sur lesquelles nous venons de nous étendre.

1. *Phaseolus lunatus*.

α. L'extrait actif dédouble faiblement l'amygdaloside;

β. Il n'a aucune action catalysante sur la synthèse de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétophénone avec HCN;

γ. Les essais de racémisation avec la benzaldéhydecyanhydrine ont donné des résultats négatifs.

2. *Linum usitatissimum*.

Avec les enzymes, obtenus à partir des germes de lin, on a constaté :

α. Un dédoublement de l'amygdaloside;

β. Que l'action catalysante sur la synthèse, tant de l'aldéhyde benzoïque que de l'acétophénone, que de la méthyléthylcétone avec HCN, n'a pas donné lieu à la formation de cyanhydrines optiquement actives;

γ. Que les essais de racémisation n'ont rien fourni.

BIBLIOGRAPHIE.

1. L. VÉFLART, *Bull. Assoc. Chim. de Sucrierie de France*, 1909, XXVIII, 225.
2. L. ABRIAENS, *Bull. des séances de l'Inst. Roy. Col. Belge*, 1937, VIII, 796.
3. H. JUMELLE, *Les Plantes à tubercules alimentaires* (Paris, Doin, 1910).
4. A. B. CLAWSON et E. A. MORAN in E. DE WILDEMAN, *Dioscorea alimentaires et toxiques* (Publications de l'Institut Royal Colonial Belge; section des Sciences naturelles et médicales, t. VII, 2, in-8°, 1938).
5. R. WILSTÄTTER et W. CSÁNYI, *Hoppe-Seyler*, 1921, 117, 172.
6. R. R. BRIESE and J. F. COUCH, *Journ. of Agric. Research*, 1938, 57, 81.
7. J. A. NIJHOLT, *loc. cit.*
8. N. WATTIEZ et F. STERNON, *ouvrage cité*.
9. L. ROSENTHALER, *Biochemische Zeitschrift*, 1908, 14, 238; 1909, 17, 257; 1909, 26, 1; 1910, 28, 308; 1913, 50, 486; 1914, 59, 498 — *Archiv der Pharmazie*, 1908, 246, 365; 1910, 248, 105 et 534; 1912, 250, 298; 1913, 21, 85.
10. K. FEIST, *Archiv der Pharmazie*, 1910, 248, 101.
11. L. ROSENTHALER, *Archiv der Pharmazie*, 1913, 251, 56.

CHAPITRE IV.

RECHERCHES PERSONNELLES.

Dans les paragraphes précédents, nous avons parcouru la littérature se rapportant à l'acide cyanhydrique et au manioc (¹). Ces recherches bibliographiques ont permis de situer le problème sous le seul angle qu'il est possible de l'envisager en Europe; c'est aussi le seul côté de la question qui intéresse les importateurs et les exportateurs de cette marchandise.

Les expériences de Rosenthaler sur les extraits d'émulsines des amandes, des graines de *Phaseolus lunatus* et de lin — nous les avons intentionnellement détaillées — en montrant les multiples propriétés.

Quelles sont les propriétés des émulsines existant dans les carottes de manioc récoltées au Congo belge ?

1. Les racines de manioc congolais contiennent, en général, une émulsine qui dédouble l'amygdaloside avec mise en liberté de HCN.

Il résulte d'une étude sur la toxicité des carottes de manioc, originaires pour la plus grande partie du Katanga, que, dans 17 lots sur 23 on a pu déceler la présence de HCN lorsque leur poudre humectée est mise en présence d'amygdaloside; 5 échantillons ont réagi faiblement et 4 seulement pas du tout.

2. A l'instar des émulsines des amandes, celles du *Manihot* contiennent-elles également un principe qui exerce une action favorable sur l'addition de HCN aux aldéhydes et aux cétones, ou bien ce principe est-il absent comme dans les émulsines de *Phaseolus* et du lin ?

(¹) Le présent mémoire était complètement terminé fin avril 1940. Seules les circonstances qui ont suivi les événements du 10 mai 1940 en ont empêché la parution. L'auteur n'a donc consulté que la littérature antérieure à 1940. (Note ajoutée au moment de la correction des épreuves.)

Si cette dernière éventualité se présente, la synthèse $\text{HCN} +$ aldéhydes ou cétones, ajoutées au milieu, n'étant pas favorisée et la décomposition de l'hétéroside se poursuivant normalement, on en déduira qu'au point de vue toxicologique, seule la décomposition plus ou moins rapide du glucoside cyanogénétique devra réellement retenir notre attention. Bien que la réaction d'hydrolyse des hétérosides soit réversible, la quantité resynthétisée à la longue, dans certaines conditions, sera toujours faible.

Si, par contre, la formation de cyanhydrines est favorisée par le milieu, une partie de l'acide libéré de l'hétéroside sera fixée sous cette forme pour donner des composés moins toxiques qui pourront éventuellement être éliminés de l'organisme.

3. Il est connu que le dédoublement diastasique des hétérosides se fait généralement en deux phases :

Action hydrolysante de l'émulsine pour libérer le glucose;

Action dédoublante pour décomposer l'aglycone.

Or, au point de vue chimique, la diméthylecyanhydrine, aglycone de l'hétéroside du manioc, dont elle est l'élément toxique, est stable en milieu acide minéral; en milieu alcalin, elle est dissociée.

S'il est vrai qu'une émulsine peut dédoubler cet oxynitrile, instable en milieu alcalin, on en déduirait que, mise en présence de salive, qui est alcaline, l'aglycone du manioc sera peut-être dissociée plus rapidement.

4. Que se passe-t-il si aux produits de décomposition de l'aglycone, éventuellement de l'hétéroside, on ajoute un excès de glucose ou de tout autre glucide ?

Théoriquement, et même pratiquement, on peut prévoir une addition relativement faible, mais réelle, de HCN au glucide.

Mais il importe de noter :

a) Il est vraisemblable que la réaction d'addition n'aura

pas la même vitesse et la même valeur avec tous les glucides ou produits glucidiques indistinctement;

b) En présence d'enzymes, la réaction peut être catalysée ou inhibée;

c) Il y a peut-être lieu d'examiner si HCN naissant n'est pas plus actif qu'une solution d'acide préparée à l'avance.

Quelle que soit la vitesse de la réaction d'addition, le résultat de la synthèse est une gluco cyanhydrine *qui reste torique, mais l'est à un degré beaucoup moindre.*

Mais si l'on se trouve en milieu légèrement alcalin, outre la décomposition plus rapide de l'acéto cyanhydrine et la formation de gluco cyanhydrine, la réaction de Kiliani peut se produire : le stade de la cyanhydrine sera dépassé et il y aura formation d'acide hepturonique et d'ammoniaque. D'une façon comme de l'autre, HCN sera éliminé.

Qu'il reste dès lors de faibles quantités d'aglycone dans la carotte de manioc au moment de son arrivée en Europe, éventuellement de la vente et de l'emploi, le fait ne sera pas tellement lourd de conséquences, la toxicité pourra être neutralisée.

Telles sont les déductions théoriques qu'on est amené à faire.

Quittant le domaine de la théorie, ces considérations pourront-elles résister à l'expérience ? Ce sera le but de notre travail de le rechercher.

Mais avant tout il importe d'attirer l'attention sur le fait que les expériences décrites dans les pages suivantes ont été menées avec l'aglycone synthétique de la carotte de manioc et non avec l'hétéroside. Or, il n'est nullement permis de traiter les deux composés sur un pied d'égalité.

On sait, par les recherches déjà anciennes de ter Meulen (1), que si à la solution d'un hétéroside on ajoute préa-

(1) H. TER MEULEN, *Recueil Trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique*, 1905, 24, 444.

lablement le glucide résultant de l'hydrolyse par un enzyme, le dédoublement sera moins complet qu'il le serait si l'on n'avait pas additionné du sucre.

Donc, si à une solution contenant de l'hétéroside de la carotte de manioc, on ajoute du glucose, il est à prévoir que l'hydrolyse sera ralentie, mais *non pas supprimée*.

Si, dès lors, nous transportons dans la pratique les résultats fournis par les essais effectués avec l'aglycone synthétique de la manihotoxine, quel que soit leur résultat, nous aurons à tenir compte qu'en présence de glucose, la mise en liberté d'acide cyanhydrique à partir de l'hétéroside sera plus faible. Mais le problème reste inchangé, puisque l'acide produit n'est retransformé que fort partiellement en hétéroside; il en restera toujours suffisamment dans le milieu pour que la réaction d'addition au glucose, ajouté au milieu, puisse se faire dans les meilleures conditions.

Si, par contre, on ajoute un autre glucide, il n'y aura rien de changé, puisqu'on peut admettre que celui-ci sera sans grande action sur l'hydrolyse de l'hétéroside.

Il eût été évidemment plus intéressant de poursuivre ces recherches sur l'hétéroside entier. Nous avons exposé, au cours des pages précédentes, les motifs qui nous ont obligé à les réaliser avec la diméthylecyanhydrine; nous n'y reviendrons pas.

Nous exposerons successivement les résultats de nos recherches sur :

1. L'action de l'émulsine du manioc sur l'amygdaleside.
2. L'action de l'émulsine sur la diméthylecyanhydrine, aglycone synthétique de l'hétéroside du manioc.
3. L'action des mêmes émulsines sur la synthèse d'aldéhydes, de cétones et de glucides avec HCN. Nous utiliserons, à cette fin, l'aldéhyde benzoïque, l'acétone, le glucose et certains produits glucidiques.

4. L'action des produits de décomposition de l'aglycone sur quelques glucides.

*
**

Les expériences détaillées dans les lignes qui suivent ont été menées sur plusieurs échantillons de farine et de carottes de manioc provenant de différentes régions de notre Colonie.

Voici le libellé de ces échantillons et le numéro d'ordre qui servira à les désigner au cours des essais ultérieurs :

1. Farine de manioc type « Bunge », I.
2. Farine de manioc type « Bunge », II.
3. Farine de manioc « Coloniale Anversoise », n° 00.
4. Farine de manioc « Coloniale Anversoise », n° 0.
5. Farine de manioc « Coloniale Anversoise », n° I.
6. Farine de manioc indigène (Katanga).
7. Fécule de manioc préparée au Laboratoire à partir de carottes originaires du Katanga.
8. Carottes de manioc pelées achetées au marché d'Elisabethville.
9. Carottes de manioc entières et séchées, expédiées dans du charbon de bois (Luluagare).
10. Carottes de manioc pelées venant de différentes régions du Katanga.
11. Carottes de manioc (échantillon où domine l'épiderme) de différentes régions du Katanga.
12. Carottes de manioc pelées et rouies.

§ 1. Action de l'émulsine du manioc sur l'amygdalosite.

a) MODE OPÉRATOIRE. — Dans un vase d'Erlenmeyer de 50 cc, 2 gr de produit sont mélangés intimement à 0,2 gr d'amygdalosite; on y ajoute ensuite 4 gouttes de toluène et 20 cc d'eau distillée. Dans le bouchon en liège servant à fermer les récipients on pique une bandelette de papier piero-sodé selon Guignard.

A titre de témoin, on prépare pour chaque échantillon un flacon sans amygdalosite, ainsi qu'un récipient de contrôle contenant 20 cc d'eau, 0,2 gr d'amygdalosite et 0,2 gr d'émulsine de Merck, pour vérifier l'efficacité du réactif et la pureté de l'hétéroside.

Les Erlenmeyer sont ensuite déposés dans un thermostat réglé à 30°.

b) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les essais ont commencé le 24 juillet 1939 à 16 heures.

Voici la succession des observations :

TABLEAU I.

Numéro d'ordre	25/VII 9 h.		25/VII 16 h.		26/VII 9 h.		26/VII 16 h.		27/VII 9 h.		27/VII 16 h.		31/VII 16 h.		8/VIII 16 h.	
	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E
	1	-	+	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-
2	-	+	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++
3	+	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr.	-	-
5	-	tr.	-	tr.	-	+	-	+	-	+	-	+	-	++	-	++
6	-	-	-	-	-	tr.	-	tr.	-	tr.	-	tr.	-	tr.	-	tr.
7	-	-	-	-	-	+	-	+	-	+	-	++	-	++	-	++
8	-	+	-	+	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++
9	-	tr.	-	tr.	-	+	-	+	-	+	-	+	-	++	-	++
10	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++
11	-	+	-	+	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++
12	-	-	-	-	-	-	-	tr.	-	tr.	-	tr.	-	tr.	-	tr.

Le papier réactif du flacon-contrôle, contenant 0,2 gr d'amygdalosite et 0,2 gr d'émulsine Merck dans 20 cc d'eau, était d'un rouge sombre dès le 25 juillet à 9 heures.

Légende

- T : Essai *témoin* sans amygdalosite.
- E : Essai avec 0,2 gr. d'amygdalosite.
- : Réaction *négative*.
- tr. : *Traces*.
- +
- ++ : Réaction *positive*.
- +++ : Réaction *fortement positive*.

c) COMMENTAIRES. — Il en résulte que sur 12 échantillons examinés :

1. Un seul ne contenait pratiquement pas d'émulsine dédoublant l'amygdalose;

2. Cinq en contenaient de fortes quantités et réagissaient immédiatement;

3. Quatre ont mis 48 heures pour donner une réaction nette;

4. Après 72 heures la réaction est complète; des changements s'observent dans ces produits ne contenant que des traces de ferments.

L'émulsine de la carotte de manioc, même quand cette dernière a été préparée et est livrée sous forme de farine, dédouble plus ou moins rapidement l'amygdalose avec mise en liberté de HCN.

*
**

L'échantillon n° 3 semble encore contenir des traces d'hétéroside dédoublable par l'émulsine existant dans la farine.

Cette farine nous fut transmise en juin 1938.

Dès son arrivée au laboratoire nous en avons prélevé un échantillon moyen qui a été enflaconné dans un récipient en verre brun avec fermeture à l'émeri. Le restant — considéré comme témoin — a été conservé dans l'emballage original — un sac en papier épais — dans une armoire fermée.

Plusieurs fois la recherche de HCN libérable a été effectuée, tant sur la matière qui restait après l'analyse de 1938 que sur le produit témoin.

Chaque fois les résultats furent positifs. Il semble toutefois qu'ils furent plus forts pour la substance conservée dans le flacon en verre brun. Déjà après 6 heures de contact celle-ci réagissait faiblement, et après 20 heures la réaction était nettement positive.

Dosage de l'acide cyanhydrique libérable. — 50 gr de farine sont agités en présence de 300 cc d'eau tiède, puis laissés au thermostat pendant 48 heures.

On y ajoute ensuite un peu d'émulsine, une trace d'alcool amylique et fait barboter un courant d'air débarrassé de CO₂ pendant 5 h. $\frac{1}{2}$.

Le titrage selon Liebig-Denigès a fourni :

Échantillon 1. (2-VIII-1939)	Échantillon 2. (2-VIII-1939)
AgNO ₃ N/10 0,35 c.c.	AgNO ₃ N/10 0,22 c.c.
HCN correspondant . . . 4,89 mgr.	HCN correspondant . . . 4,19 mgr.

100 gr de farine peuvent donc libérer 2,38 à 3,78 mgr; en moyenne 3,08 mgr.

La farine en question n'est donc nullement toxique.

Même un kilo, pris en une fois, n'introduirait pas dans l'organisme une quantité de HCN voisine de la dose toxique.

§ 2. Action de l'émulsine sur la diméthylcyanhydrine.

A. — ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

La diméthylcyanhydrine utilisée pour ces essais a été préparée selon la méthode d'Ultée à partir d'acétone pure de Merck : Eb. 56-57° et de HCN gazeux.

Le produit obtenu est un liquide incolore; Eb. 85,5-86,5° sous 20 mm.

I. — Premier groupe d'essais.

a) DONNÉES EXPÉRIMENTALES.

α) Première série.

MODE OPÉRATOIRE. — 5 cc de cyanhydrine sont mis dans un tube à essai bouché, relié à un ballon récepteur contenant 10 cc de KOH à 20 %, le tube de verre plongeant dans la solution alcaline. A titre de contrôle on attache au bouchon fermant le matras un papier picro-sodé.

Trois essais ont été effectués :

- I : 5 cc de cyanhydrine;
- II : 5 cc de cyanhydrine+5 cc d'eau distillé;
- III : 5 cc de cyanhydrine+5 cc d'eau distillée+1 gr de farine de manioc (échantillon n° 8).

L'appareillage a été mis au thermostat à 30° le 27 juin 1939, à 15 h. 30. Le 26 juillet, à 14 heures, on a titré, dans le ballon récepteur, au moyen d'une solution de AgNO_3 N/10, le HCN éventuellement mis en liberté.

Résultats expérimentaux.

	AgNO_3 N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	31 c.c.	0,1739	0,1805	3,61
Essai II . . .	16,5 c.c.	0,0926	0,0961	1,82
Essai III . . .	18 c.c.	0,101	0,1048	2,10

100 cc de cyanhydrine, de poids moléculaire 85 et de densité 0,932, contiennent

$$\frac{27 \times 93,2}{85} = 29,6 \text{ gr de HCN}$$

3) Deuxième série.

MODE OPÉRATOIRE. — Une seconde série d'essais a été effectuée dans un appareil permettant une aération de la solution à examiner. L'appareillage se compose d'un ballon relié à un récipient contenant une solution alcaline pouvant absorber l'acide formé.

On a également effectué trois essais :

- I : 5 cc de cyanhydrine;
- II : 5 cc de cyanhydrine+10 cc d'eau distillée;
- III : 5 cc de cyanhydrine+10 cc d'eau distillée+2 gr de farine de manioc (échantillon n° 2).

Les essais ont été mis à l'étuve à 30° le 27 juillet, à 11 h. Le 31, soit donc après 4 jours, on aère pendant 2 h. $\frac{1}{2}$ au moyen d'un courant d'air débarrassé de CO_2 .

HCN mis en liberté est retenu par la solution de KOH contenue dans le second matras faisant corps avec l'appareil. Pour s'assurer que tout l'acide est retenu dans le premier flacon, on intercale entre le flacon absorbeur et la trompe à eau un récipient de contrôle contenant 10 cc de KOH. Dans les solutions alcalines on titre HCN selon Liebig-Denigès.

Résultats expérimentaux.

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c. c.
Essai I . . .	32,5 c.c.	0,1823	0,1893	3,79
Essai II . . .	39,3 c.c.	0,2305	0,2289	4,58
Essai III . . .	58,4 c.c.	0,8274	0,8589	17,18

La presque totalité de HCN mis en liberté est absorbée par la première solution alcaline; le titrage, dans le flacon de contrôle, n'a fourni que des quantités d'acide de l'ordre de 5 à 10 mgr.

Après les opérations, on remet au thermostat à 30° pendant 3 jours, en ayant soin, bien entendu, de renouveler la potasse du flacon absorbeur.

γ) Troisième série.

MODE OPÉRATOIRE. — Une troisième série d'essais a été effectuée dans un simple ballon qu'on laisse à l'étuve pendant un temps déterminé et qu'on aère ensuite pour titrer HCN.

Dans ces essais, l'acide éventuellement mis en liberté *ne peut donc plus être absorbé par une solution alcaline* et doit rester dans l'atmosphère du récipient contenant le liquide d'expérience.

I : 5 cc de cyanhydrine;

II : 5 cc de cyanhydrine+10 cc d'eau distillée;

III : 5 cc de cyanhydrine+10 cc d'eau distillée+2 gr de farine de manioc (échantillon n° 2).

Mis au thermostat à 30° le 28 juillet, à 16 heures, les solutions sont aérées pendant 2 h $\frac{1}{2}$ le 1^{er} août. HCN mis en liberté est absorbé dans 15 cc de solution de KOH à 5 %. A titre de contrôle, les gaz, lavés une première fois par 15 cc de KOH, sont passés dans 5 cc de la même solution alcaline. On titre selon Liebig-Denigès.

Résultats expérimentaux.

	AgNO ₃ N/10	CN ^v corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	31,4 c.c.	0,1634	0,1696	3,39
Essai II . . .	92,6 c.c.	0,4817	0,4980	9,96
Essai III . . .	88,2 c.c.	0,4588	0,4763	9,53

Une fois les titrages effectués on remet les essais au thermostat pendant une nouvelle période de 3 jours.

COMMENTAIRES. — Il résulte des données expérimentales fournies par ce premier groupe d'essais :

1. La concordance entre les teneurs en acide cyanhydrique trouvées dans les essais, avec la cyanhydrine pure, est remarquable, pour autant qu'on ne pousse pas l'aération trop loin.

Nous obtenons :

1^o série, *sans aération* : 3,61 de HCN pour 100 cc de cyanhydrine;

2^o série, *avec aération* : 3,79 de HCN pour 100 cc de cyanhydrine;

3^o série, *avec aération* : 3,39 de HCN pour 100 cc de cyanhydrine.

2. Dans les essais avec la cyanhydrine et l'eau, les écarts trouvés entre les résultats de la première série et ceux des deux séries suivantes sont dus au fait que l'eau dissout une partie de l'acide mis en liberté; l'aération l'élimine complètement.

3. Même remarque pour l'essai 3, où une certaine

quantité de farine de manioc a été incorporée au liquide d'expérience.

Il avait déjà été trouvé précédemment dans les essais de dosage colorimétrique de HCN, sous forme d'acide isopurpurique, que des quantités d'amidon de l'ordre de 5 à 10 % provoquent une légère rétention de l'acide (1).

4. La constatation la plus intéressante résulte des essais III (cyanhydrine + eau + émulsines contenues dans la farine de manioc).

100 cc de cyanhydrine fournissent, selon la nature de l'expérience, les quantités suivantes de HCN total :

1^e série (α) : 2,0965 gr;

2^e série (β) : 17,1783 gr;

3^e série (γ) : 9,5256 gr.

Rappelons que 100 cc de cyanhydrine peuvent libérer 29,6 gr de HCN.

Pour la première série d'essais on peut évidemment incriminer la méthode de dosage qui a conduit à des chiffres nettement déficitaires (voir sous le 2).

Dans la troisième série, où HCN n'a pas pu être absorbé au fur et à mesure de l'hydrolyse de la cyanhydrine, nous trouvons des valeurs nettement inférieures à celles notées dans la deuxième série, où l'acide a pu être absorbé partiellement.

On serait tenté d'en conclure que l'émulsine a la propriété de dédoubler rapidement une partie de la cyanhydrine mise en sa présence — plus de la moitié — quand l'excès d'acide formé peut être éliminé. Si l'on ne prend pas la précaution de faciliter l'élimination de l'acide, les résultats obtenus ne sont guère fort différents de ceux notés pour la cyanhydrine et l'eau.

(1) *Bull. Soc. Chim. Biolog.*, 1935, XVII, 1088.

II. — Deuxième groupe d'essais.

a) DONNÉES EXPÉRIMENTALES. — Après la première série de titrages, nous avons remis au thermostat à 30° les flacons avec le liquide d'expérience.

1. Après 3 jours de séjour on aère et titre HCN dans la liqueur d'absorption.

Les résultats sont les suivants :

β) Deuxième série.

Titrages effectués le 3 août.

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	24,8 c.c.	0,1245	0,1339	2,68
Essai II . . .	32,5 c.c.	0,1632	0,1755	3,51
Essai III . . .	62,0 c.c.	0,3112	0,3348	6,80

γ) Troisième série.

Titrages effectués le 4 août.

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	17,9 c.c.	0,0899	0,0967	1,93
Essai II . . .	67,3 c.c.	0,3378	0,3634	7,27
Essai III . . .	54,4 c.c.	0,2731	0,2938	5,88

2. Quatre jours plus tard la teneur en HCN a été déterminée à nouveau.

β) Deuxième série.

Titrages effectués le 8 août.

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	21,2 c.c.	0,1103	0,1145	2,29
Essai II . . .	31,4 c.c.	0,1633	0,1696	3,39
Essai III . . .	16,3 c.c.	0,0748	0,0880	1,76

γ) Troisième série.

Titrages effectués le 9 août.

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	14,3 c.c.	0,0739	0,0772	1,54
Essai II . . .	16,6 c.c.	0,0864	0,0896	1,79
Essai III . . .	47,0 c.c.	0,2450	0,2538	5,18

3. Les flacons ont ensuite été remis au thermostat à 30° pendant près de 4 semaines. Après ce temps on a filtré l'acide libéré par le même procédé détaillé d'autre part.

β) Deuxième série.

Titrages effectués le 6 septembre.

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	39,8 c.c.	0,2070	0,2149	4,30
Essai II . . .	64,2 c.c.	0,3340	0,3467	6,93
Essai III . . .	2,0 c.c.	0,0104	0,0108	0,22

γ) Troisième série.

Titrages effectués le 8 septembre.

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	8,3 c.c.	0,0432	0,0448	0,90
Essai II . . .	1,6 c.c.	0,0083	0,0086	0,173
Essai III . . .	4,2 c.c.	0,0218	0,0227	0,45

b) COMMENTAIRES ET DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Si nous établissons le bilan des quantités d'acide mises en liberté après un temps de contact prolongé, les solutions ayant été aérées 4 fois pendant 2 h $\frac{1}{2}$, nous obtenons HCN en gr pour 100 cc de cyanhydrine :

TABLEAU 2.

Deuxième série d'expériences.

	Du 27-VII au 8-VIII (12 j.)	Du 27-VII au 6-IX (40 j.)
Essai I . . .	$3,79 + 2,68 + 2,29 = 8,76$	$8,76 + 4,90 = 13,06$
Essai II . . .	$4,59 + 3,51 + 3,39 = 11,48$	$11,48 + 6,93 = 18,41$
Essai III . . .	$17,18 + 6,80 + 1,76 = 25,94$	$25,94 + 0,22 = 26,16$

TABLEAU 3.

Troisième série d'expériences.

	Du 28-VII au 9-VIII (12 j.)	Du 28-VII au 8-IX (40 j.)
Essai I . . .	$3,39 + 1,93 + 1,54 = 8,76$	$8,76 + 0,90 = 9,66$
Essai II . . .	$9,96 + 7,27 + 1,79 = 18,92$	$18,92 + 0,17 = 19,09$
Essai III . . .	$9,53 + 5,88 + 5,18 = 20,99$	$20,99 + 0,45 = 21,45$

100 cc de cyanhydrine peuvent libérer 29,6 gr de HCN.

Ces essais montrent clairement, et ce *indépendamment de la méthode ou de l'appareillage utilisés* :

1. L'émulsine existant dans l'échantillon de farine de manioc utilisé a une action favorable sur la décomposition de la diméthylcyanhydrine synthétique. Rappelons que celle-ci est l'aglycone du linamaroside-phaséolunatoside. En effet, les quantités d'acide mises en liberté, imputables à l'action de la farine, sont de l'ordre de 7,75 et 2,35 gr après 40 jours, selon les conditions de l'expérience.

2. Dans certains cas, cette action paraît même être rapide. Après 40 jours d'action, la quantité de HCN mise en liberté dans l'essai témoin II (cyanhydrine + H₂O) de la deuxième série d'expériences atteint à peine la quantité trouvée après 4 jours d'action de l'émulsine. Le pouvoir hydrolytique de l'émulsine est moins rapide, tout en étant réel, quand la possibilité d'éliminer partiellement HCN formé n'existe pas. (Voir les essais de la troisième série.)

3. Il semble, d'une part, que l'émulsine ne conduise pas à une hydrolyse totale de la cyanhydrine; d'autre part, une fois un certain stade atteint, son action paraît être fortement réduite. En effet, l'essai III de la deuxième série montre qu'après 8 jours le poids d'acide mis en liberté devient négligeable; dans la troisième série, ce n'est qu'après 12 jours que nous obtenons le chiffre qui ne sera pratiquement plus dépassé.

4. Ce qui est vrai pour l'émulsine se vérifie aussi, partiellement du moins, pour l'eau. L'hydrolyse ne dépasse pas un certain stade, qui semble être très voisin dans les deux séries d'essais.

III. -- Essais complémentaires : quatrième série (δ).

MODE OPÉRATOIRE. — Afin de se rapprocher davantage du cas qui peut se rencontrer dans la nature, une quatrième série d'essais a été effectuée sur 0,5 cc de cyanhydrine dans les conditions d'expérience de la troisième série :

- I : 0,5 cc de cyanhydrine;
 II : 0,5 cc de cyanhydrine + 10 cc d'eau distillée;
 III : 0,5 cc de cyanhydrine + 10 cc d'eau distillée + 2 gr de farine de manioc (échantillon n° 2).

Les récipients sont mis au thermostat à 30° le 2 août. Le 7 août, soit après 5 jours, le titrage de HCN par aération a fourni :

Résultats expérimentaux.

	AgNO ₃ N/10	GN' corr.	HGN corr.	HGN pour 100 c.c.
Essai I . . .	4,4 c.c.	0,0229	0,238	4,75
Essai II . . .	13,2 c.c.	0,0687	0,0713	14,26
Essai III . . .	19,4 c.c.	0,0994	0,0131	20,63

Après avoir remis au thermostat pendant 3 jours, on chasse à nouveau l'acide cyanhydrique le 10 août.

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	4,0 c.c.	0,0208	0,0216	4,32
Essai II . . .	7,2 c.c.	0,0375	0,0389	7,78
Essai III . . .	2,4 c.c.	0,0125	0,0130	2,58

Les récipients ont ensuite été déposés à l'étuve à 30° pendant près de 4 semaines, avec le résultat suivant :

	AgNO ₃ N/10	CN' corr.	HCN corr.	HCN pour 100 c.c.
Essai I . . .	3,6 c.c.	0,0187	0,0194	3,89
Essai II . . .	1,5 c.c.	0,0078	0,0081	1,62
Essai III . . .	0,6 c.c.	0,0031	0,0032	0,65

Après environ 40 jours de contact et 3 aérations de 2 h $\frac{1}{2}$, nous notons :

TABLEAU 4.

	Du 2-VIII au 10-VIII (9 j.)	Du 2-VIII au 8-IX (38 j.)
Essai I . . .	4,75 + 4,32 = 9,07	9,07 + 3,89 = 12,96
Essai II . . .	14,26 + 7,78 = 22,04	22,04 + 1,62 = 23,66
Essai III . . .	20,63 + 2,58 = 23,21	23,21 + 0,65 = 23,86

COMMENTAIRES. — Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans la deuxième et la troisième série d'essais.

1. Dans les essais précédents, après 12 jours, la cyanhydrine pure fournit 8,76 de HCN, contre 9,07 après 9 jours dans les essais présents.

2. Les résultats obtenus dans les essais avec la cyanhydrine et l'eau sont légèrement discordants. En moyenne, ils étaient plus faibles dans les expériences précédentes : 11,48 et 18,92, contre 22,04. Même après 40 jours d'action

de l'eau, bien que la différence soit moins marquée, elle continue cependant à exister. On note, en effet, 18,41 et 19,09, contre 23,66.

3. Quant à l'action de l'émulsine, elle est tout aussi réelle dans la quatrième série que dans les essais de la deuxième et de la troisième, malgré la différence des conditions d'expérience. Rappelons, en effet, que la durée est moins longue, que les proportions des deux principaux constituants de la réaction sont fort différentes : pour 0,5 de cyanhydrine il y a autant de farine de manioc, et donc d'émulsine, que pour 5 de diméthylcyanhydrine dans les expériences précédentes.

Malgré ces différences, les résultats obtenus sont fort voisins; la moyenne des données numériques des premières séries est de 23,80 après 40 jours; dans la quatrième série nous obtenons 23,86 après 38 jours.

4. En opérant sur de petites quantités de cyanhydrine, il semble bien que l'action de l'émulsine soit plus rapide. Après 6 jours d'action de la diastase, les chiffres obtenus sont proportionnellement identiques à ceux que fournissent, *avec le même appareillage*, 5 cc de cyanhydrine après 12 jours d'action. Dans des conditions expérimentales différentes, — quand l'acide libéré peut être absorbé par la potasse, — toutes proportions gardées, le résultat noté après 8 jours est pratiquement identique à celui obtenu dans les essais présents après 9 jours.

Pour justifier ces résultats, on peut évidemment faire valoir la présence d'un excès d'émulsine. Seulement, malgré cet excès, l'hydrolyse diastasique de la cyanhydrine demeure toujours incomplète.

5. Il importe enfin de noter qu'à la longue la différence entre l'hydrolyse aqueuse et l'hydrolyse enzymatique paraît devenir moins nette. Alors que la cyanhydrine telle quelle cède, après chaque aération, des quantités très voisines d'acide, l'eau agit d'une façon *graduelle* mais

décroissante. Dans les essais en présence de farine, les résultats les plus élevés sont obtenus après 5 jours; ils tombent ensuite *brusquement*, pour ne plus donner que des changements négligeables.

Rappelons que la même observation a été faite au cours des essais de la deuxième série.

IV. — Conclusions générales.

Pour terminer, mettons en regard les résultats finaux obtenus dans les trois séries d'expériences décrites dans les lignes qui précèdent.

TABLEAU 5.

	Deuxième série		Troisième série		Quatrième série	
	12 j.	40 j.	12 j.	40 j.	9 j.	38 j.
Essai I. . .	8,76	13,06	8,76	9,66	9,07	12,96
Essai II . .	11,48	18,41	18,92	19,09	22,04	23,66
Essai III . .	25,94	26,16	20,99	21,45	23,21	23,86

Indépendamment de l'appareillage employé, on note que, dans les conditions qui ont présidé à nos expériences, 100 cc de cyanhydrine peuvent libérer en moyenne, après 9 à 12 jours d'action à 30° :

I. Cyanhydrine pure : 8,86 gr de HCN;

II. Cyanhydrine mélangée à 10 cc d'eau : 17,48 gr de HCN;

III. Cyanhydrine+10 cc d'eau+2 gr de farine de manioc : 23,38 gr.

Des 23,38 gr de HCN mis en liberté après ce temps, 8,86 gr peuvent être attribués à la décomposition spontanée de la cyanhydrine elle-même; 8,62 gr à l'action de l'eau et 5,90 gr à l'action des émulsines de la farine de manioc expérimentée en milieu aqueux.

Après 38 à 40 jours dans les mêmes conditions on obtient :

- I. Cyanhydrine pure : 11,89 gr de HCN;
- II. Cyanhydrine mélangée à 10 cc d'eau : 20,39 gr de HCN;
- III. Cyanhydrine+10 cc d'eau+2 gr de farine de manioc : 23,83 gr.

De ces 23,83 gr, 11,89 gr peuvent être dus à la décomposition spontanée de la cyanhydrine; 8,50 gr à l'action de l'eau sur la cyanhydrine et 3,44 gr à l'action de l'émulsine du manioc en milieu aqueux.

B. — RECHERCHE DE L'ACTION DE L'ÉMULSINE DANS PLUSIEURS ÉCHANTILLONS.

Tous les échantillons de la collection (voir le détail au début de ce chapitre) ont été étudiés quant à l'action des émulsines qu'ils contiennent sur la diméthylcyanhydrine.

MODE OPÉRATOIRE. — La technique adoptée est celle qui a servi pour les essais de la quatrième série (2).

0,5 cc de cyanhydrine, mesurés au moyen d'une microburette, sont mis en présence de 2 gr de farine et de 10 cc d'eau distillée dans un ballon bouché au moyen d'un bouchon en liège paraffiné. Le bouchon est garni de deux tubes soudés qui permettront d'aérer la solution.

On prépare également deux flacons témoins contenant, l'un 0,5 cc de cyanhydrine (Essai A), l'autre 0,5 cc de cyanhydrine+10 cc d'eau distillée (Essai B).

Tous les récipients sont mis au thermostat à 30° pendant 5 jours, puis aérés pendant 2 h $\frac{1}{2}$. L'acide retenu dans la solution alcaline est dosé selon Liebig-Denigès. Après chaque aération les flacons sont replacés à l'étuve pendant le même temps et traités à nouveau.

COMMENTAIRES. — Les résultats consignés dans le tableau 6 (p. 63) corroborent dans les grandes lignes

TABLEAU 6.
Résultats expérimentaux.

Numéro d'ordre	AgNO ₃ N/10 en c.c.			CN ⁺ correspondant en gr.	HCN correspondant en gr.	HCN pour 100 c.c. de cyanhydrine	AgNO ₃ N/10 en c.c.			CN ⁺ correspondant en gr.	HCN correspondant en gr.	HCN pour 100 c.c. de cyanhydrine	Total de HCN libérable pour 100 c.c. de cyanhydrine après 10 jours d'action
	Flacon absorbeur	Flacon témoin	Total				Flacon absorbeur	Flacon témoin	Total				
1	20,21	0,41	20,62	0,1073	0,1114	22,28	1,49	0,19	1,38	0,0072	0,0075	1,50	22,76
2	22,05	0,39	22,44	0,1447	0,1191	23,82	1,71	0,26	1,97	0,0103	0,0106	2,12	25,94
3	14,68	1,09	15,77	0,0820	0,0852	17,04	2,78	0,61	3,39	0,0176	0,0183	3,66	20,70
4	21,12	0,43	21,55	0,1121	0,1164	23,28	1,84	0,13	1,97	0,0103	0,0106	2,12	25,40
5	14,77	0,68	15,45	0,0814	0,0834	16,68	5,83	0,41	6,27	0,0326	0,0339	6,78	23,45
6	15,64	1,56	17,20	0,0895	0,0929	18,58	3,72	0,31	4,03	0,0210	0,0218	4,36	22,94
7	14,56	1,69	16,25	0,0845	0,0878	17,56	5,91	0,53	6,44	0,0335	0,0348	6,96	24,52
8	11,06	0,87	11,93	0,0621	0,0644	12,88	4,82	0,62	5,44	0,0273	0,0294	5,88	18,76
9	10,65	0,64	11,29	0,0587	0,0610	12,20	4,09	0,67	4,76	0,0248	0,0257	5,14	17,34
10	9,23	1,21	10,44	0,0543	0,0564	11,28	2,88	0,29	3,17	0,0165	0,0171	3,42	14,70
11	16,51	1,39	17,90	0,0931	0,0970	19,40	0,92	0,20	1,12	0,0038	0,0061	1,22	20,62
12	8,12	0,33	8,45	0,0424	0,0456	9,12	4,62	0,76	5,38	0,0280	0,0291	5,82	14,95
A	4,26	0,61	4,87	0,0253	0,0263	5,26	2,58	0,53	3,11	0,0162	0,0168	3,36	8,62
B	10,54	1,67	12,21	0,0635	0,0659	13,18	7,03	0,21	7,24	0,0376	0,0390	7,80	20,98

Essais 1, 2, 3, 4 : du 9 au 13 sept. incl.
 " 5, 6, 7, 8, 9, 10 : du 13 au 18 sept. incl.
 " 11 et 12 : du 11 au 15 sept. incl.

Essais 1, 2, 3, 4 : du 14 au 18 sept. incl.
 " 5, 6, 7, 8, 9, 10 : du 18 au 23 sept. incl.
 " 11 et 12 : du 16 au 20 sept. incl.

ceux fournis par les essais préliminaires, qui n'avaient porté que sur un échantillon de farine riche en émulsine. Ils nous permettent surtout d'établir une discrimination entre les différentes farines examinées.

Remarquons d'abord que les quantités de HCN mises en liberté de 0,5 cc d'oxynitrile, à l'intervention des émulsines existant dans 2 gr de farine de manioc, sont de l'ordre de 0,09 à 0,25 gr, soit, pour 100 cc, de 1,9 à 5 gr.

D'autre part, il apparaît que :

α) Six échantillons contiennent une émulsine (dans le sens le plus général du terme) dont l'action sur la diméthylcyanhydrine est nettement positive;

β) Les diastases des six autres farines semblent être différentes, du moins par leurs effets;

γ) Quatre échantillons parmi ces dernières farines semblent être le siège d'une réaction plutôt défavorable à l'hydrolyse.

Si nous tenons compte de la *nature* des produits analysés, nous remarquons que sur 12 échantillons il y a six farines proprement dites, industrielles ou indigènes, et un échantillon de fécule préparé au Laboratoire. La matière des cinq autres lots est fournie par des carottes pelées ou entières, réduites en poudre.

Or, il est curieux de noter :

α) *Tous les lots de farine et de fécule donnent des réactions positives*, en ce sens qu'après 5 jours l'hydrolyse de la cyanhydrine est nettement favorisée par leur présence. Après 10 jours, le seul échantillon qui fait exception est celui où nous avons encore noté la présence d'une faible quantité d'hétéroside non dédoublé.

β) Par contre, dans les autres lots, *seul un échantillon, où domine largement la quantité d'épiderme de racine*, donne, après 5 jours, des résultats positifs dans le sens indiqué ci-dessus. Après 10 jours, les chiffres sont déficitaires par rapport à l'eau seule.

§ 3. Action de l'émulsine du manioc sur la synthèse d'aldéhydes et de cétones avec HCN.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un flacon jaugé de 100 cc on introduit le poids moléculaire d'aldéhyde ou de cétone, la quantité équivalente de HCN, 2 gr de farine de manioc et enfin 50 cc d'eau distillée (Essai I).

On prépare comme témoins :

1. Un flacon identique contenant le poids moléculaire d'aldéhyde ou de cétone et l'équivalent moléculaire de HCN, *mais sans farine* (Essai II).

2. Un flacon identique contenant la quantité de HCN et 2 gr de farine de manioc (Essai III).

Les récipients sont bouchés, mis au thermostat et agités le plus souvent possible.

Quand l'opération est terminée, on retire de l'étuve, refroidit à 20° et porte ensuite au volume de 100 cc. Sur une partie aliquote on titre HCN libre par la méthode de Vollhard. On connaît la quantité d'acide mise en réaction. Par l'essai III on est renseigné sur la quantité retenue par la farine dans les conditions de l'expérience. L'essai II nous renseigne sur le poids de HCN que fixe, dans des conditions identiques, l'aldéhyde ou la cétone sans subir l'action catalysante de l'émulsine de la farine. La différence (Essai I) — [(Essai III) — (Essai II)] peut être imputée à l'action catalysante de l'émulsine.

A. — ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

I. — Données expérimentales.

a) ACÉTONE. — 2,9 gr d'acétone pure Merck, redistillée, sont mis en présence de 1,35 gr de HCN et de 2 gr de farine de manioc. On complète par 50 cc d'eau distillée. Les flacons, ainsi que les flacons témoins, sont mis à l'étuve. Des essais sont effectués à 17-18°, puis à 25-27°. (Voir tableau 7.)

b) ALDÉHYDE BENZOÏQUE. — 5,3 gr d'aldéhyde benzoïque Leunc + 1,35 gr de HCN + 2 gr de farine + 50 cc d'eau. Les récipients sont mis à l'étuve en agitant fréquemment, tant à 17-18° qu'à 25-27°. (Voir tableau 8.)

c) GLUCOSE. — 9 gr de glucose pur Poulenc + 1,35 gr de HCN + 2 gr de farine + 50 cc d'eau distillée. Les flacons sont déposés au thermostat à 17-18°; une autre série à 25-27°. Pendant la durée des expériences, les matras sont agités fréquemment. (Voir tableau 9.)

d) ESSAIS AVEC D'AUTRES GLUCIDES OU D'AUTRES PRODUITS GLUCIDIQUES à 25-27°.

α) Saccharose ⁽¹⁾. — La quantité correspondante à 17,1 gr de saccharose pur est dissoute dans 50 cc d'eau distillée; on y ajoute 1,35 gr de HCN et 2 gr de farine de manioc. Les flacons sont déposés au thermostat à 25-27°. On agit fréquemment. (Voir tableau 10.)

β) Mélasse de betteraves ⁽²⁾. — 36,55 gr de mélasse sont mis en solution dans 50 cc d'eau; on y ajoute ensuite 1,35 gr de HCN et 2 gr de farine de manioc. Les flacons sont mis au thermostat à 25-27° et l'on agit fréquemment. (Voir tableau 11.)

γ) Miel d'abeilles ⁽³⁾. — 11 gr de miel ont été additionnés de 50 cc d'eau, puis de 1,35 gr de HCN, puis enfin de 2 gr de farine. Déposés au thermostat à 25-27°, les matras sont agités fréquemment. (Voir tableau 12.)

(1) Le saccharose utilisé était du sucre cristallisé de la Raffinerie Tirlemontoise.

(2) La mélasse de betteraves était originaire de la Raffinerie Tirlemontoise. Elle dose 46,80 % de sucres et des traces de réducteurs. En outre, nous avons tenu compte, dans les résultats, de la quantité de AgNO₃ nécessitée dans la réaction des sels de la mélasse.

(3) Miel pur venant de la station expérimentale du Comité Spécial du Katanga à Keyberg. Il dose 82,2 % de sucre interverti, dont 50 % de glucose.

TABLEAU 7.
Résultats expérimentaux (1). Acétone.

	Échantillon 2			Échantillon 8			Témoin sans farine		
	HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé	
		absolu	%		absolu	%		absolu	%
2) Essais à 17-18°.									
Après 1 heure	0,3757	0,9743	72,48	0,3850	0,9650	71,48	0,3650	0,9850	72,97
Après 3 heures	0,3860	0,9640	71,42	0,3353	1,0147	75,15	0,3083	1,0447	75,45
Après 24 heures	0,3879	0,9621	71,27	0,3584	0,9916	73,47	0,3056	1,0444	77,38
2) Essais à 25-27°.									
Après 1 heure	0,5275	0,8225	60,94	0,5064	0,8436	62,48	0,3407	1,0093	74,73
Après 3 heures	0,5146	0,8344	61,89	0,5574	0,7926	58,70	0,2764	1,0736	79,32
Après 24 heures	0,5892	0,7608	56,36	0,5899	0,7601	56,31	0,2704	1,0736	79,32
TABLEAU 8.									
Résultats expérimentaux. Aldéhyde benzoïque.									
2) Essais à 17-18°.									
Après 1 heure	0,193	44,3	4,1694	0,1806	43,38	4,2537	0,0963	7,13	
Après 3 heures	0,2016	44,93	4,1239	0,2261	46,75	1,1726	0,1774	13,14	
Après 24 heures	0,463	34,30	0,914	0,436	32,3	0,9726	0,3774	27,97	
2) Essais à 25-27°.									
Après 1 heure	0,1544	41,44	4,1686	0,1814	43,44	4,323	0,027	2,00	
Après 3 heures	0,3442	25,50	0,9329	0,3861	28,60	1,2015	0,1485	11,00	
Après 24 heures	0,6647	49,24	0,6572	0,6928	51,32	0,8686	0,4814	35,65	

(1) Dans tous les essais, détaillés ci-après et plus loin, la quantité de HCN retenue par la farine a été déduite de la dose de HCN utilisée. En général, les essais d'une durée de 24 heures ont été agités pendant 3 heures, puis remis à l'éteuve jusqu'au lendemain. Les essais effectués à 25-27° sont refroidis à 20° dès que le temps de réaction a atteint la limite désirée.

TABLEAU 9.
Résultats expérimentaux. Glucose.

	Échantillon 2				Échantillon 8				Témoin sans farine			
	HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé	
		absolu	%		absolu	%		absolu	%		absolu	%
α) Essais à 17-18°.												
Après 1 heure	1,2028	0,1472	10,90	1,1835	0,1665	12,33	1,2993	0,0507	3,76			
Après 2 heures	1,1100	0,2400	17,78	1,2263	0,1237	9,16	1,2260	0,1240	9,19			
Après 24 heures.	0,7563	0,5937	43,98	0,7746	0,5754	42,63	1,1570	0,1930	14,50			
β) Essais à 25-27°.												
Après 1 heure	1,1943	0,1557	11,56	1,1943	0,1557	11,56	1,3323	0,0177	1,31			
Après 3 heures	1,0908	0,2592	19,20	1,2064	0,1436	10,64	1,3090	0,0410	3,04			
Après 24 heures.	0,5022	0,8478	62,81	0,5588	0,7912	58,61	1,2762	0,0738	5,46			
Après 48 heures.	0,4066	0,9434	69,88	0,4960	0,8540	63,26	4,2354	0,1146	8,49			

TABLEAU 10.
Résultats expérimentaux. Saccharose.

Après 1 heure	1,3453	0,0047	0,35	1,3500	—	1,341	0,009	0,67
Après 4 heures	1,3405	0,0095	0,70	1,3500	—	1,314	0,036	2,67
Après 24 heures.	1,2735	0,0767	5,68	1,2108	0,1292	1,3138	0,0362	2,68
Après 48 heures.	1,1837	0,1663	12,32	1,1830	0,1622	1,3138	0,0362	2,68

TABLEAU 11.
Résultats expérimentaux. Mélasse de betteraves.

	Échantillon 2				Échantillon 8				Témoin sans farine	
	HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		
		absolu	%		absolu	%		absolu	%	
Après 4 heures	1,322	0,028	2,07	1,322	0,028	2,07	1,3312	0,0188	1,39	
Après 4 heures	1,2529	0,0971	7,19	1,3144	0,0356	2,64	1,3112	0,0388	2,87	
Après 24 heures	1,2389	0,1111	8,23	1,2239	0,1261	9,34	1,3080	0,0420	3,11	
Après 48 heures	1,1946	0,1554	11,51	1,1650	0,1850	13,71	1,2916	0,0584	4,32	

TABLEAU 12.
Résultats expérimentaux. Miel d'abeilles.

Après 1 heure	1,2585	0,0915	6,78	1,2761	0,0739	5,47	1,2976	0,0554	4,10
Après 4 heures	1,2183	0,1317	9,76	1,2376	0,1124	8,33	1,2548	0,0952	7,05
Après 24 heures	1,1891	0,1609	11,92	1,1512	0,1988	14,73	1,2258	0,1242	9,20
Après 48 heures	0,9633	0,3867	28,65	1,1362	0,2138	15,84	1,1980	0,1520	11,26

TABLEAU 13.
Résultats expérimentaux. Mélasse de betteraves hydrolysée.

	Echantillon 2				Echantillon 8				Témoïn sans farine	
	HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		
		absolu	%		absolu	%		absolu	%	
Résultats expérimentaux en milieu acide citrique.										
Après 1 heure	1,35	—	—	1,35	—	—	0,9964	0,3536	26,49	
Après 4 heures	1,3170	0,0330	2,42	1,3420	0,0080	0,60	0,8882	0,4618	34,21	
Après 24 heures.	1,1342	0,2158	15,99	1,2062	0,1438	10,65	0,8288	0,4212	31,20	
Après 48 heures.	1,1362	0,2138	15,84	1,1362	0,2138	15,84	0,7712	0,5788	42,87	
Résultats expérimentaux avec la mélasse hydrolysée, la solution acide ayant été neutralisée par CaCO ₃ .										
Après 1 heure	1,0516	0,2984	22,41	1,0790	0,2710	20,07	0,7972	0,5528	40,95	
Après 4 heures	1,0256	0,3244	24,02	1,0248	0,3262	24,16	0,7202	0,6298	46,67	
Après 24 heures.	1,0231	0,3269	24,25	0,9832	0,3068	26,56	0,6249	0,7251	53,71	
Après 48 heures.	0,9139	0,4361	32,30	0,9541	0,3959	29,33	0,5971	0,7529	55,77	
Résultats expérimentaux avec la mélasse hydrolysée par HCl, la solution acide ayant été neutralisée par CaCO ₃ .										
Après 1 heure	1,1738	0,1662	13,05	1,1074	0,2426	17,97	0,8637	0,4863	36,02	
Après 4 heures	1,0763	0,2737	20,28	1,0418	0,3082	22,83	0,6167	0,7333	54,33	
Après 24 heures.	0,5230	0,8270	61,27	0,5438	0,8062	59,71	0,4504	0,8796	65,16	
Après 48 heures.	0,6076	0,7424	54,99	0,4906	0,8504	62,99	0,3470	1,003	70,87	

δ) *Mélasses de betteraves hydrolysées.* — La quantité correspondante de mélasses hydrolysées (1) est additionnée de 1,35 gr de HCN et de 2 gr de farine de manioc. On met au thermostat, comme dans les autres essais. (Voir tableau 13.)

II. — Commentaires.

Les essais que nous venons de détailler permettent de juger de l'action que doivent avoir les émulsions contenues dans la farine de manioc, sur l'addition de HCN aux aldéhydes et cétones, que celles-ci soient ou non sous forme de glucide.

Avant d'aborder le commentaire des résultats expérimentaux, il importe de répondre d'avance à une objection qu'on ne manquera pas de nous opposer.

Dans les essais de biochimie, il est de coutume de procéder avec les émulsines, extraites de la substance à étudier par les techniques classiques ou adaptées au cas spécial, plutôt qu'avec le matériel d'étude lui-même.

Dans le cas précis qui nous occupe, nous avons cru qu'il était, au contraire, indispensable *de conserver le milieu entier* : la farine ou la carotte de manioc. En effet, dans la pratique, ce n'est pas l'émulsine séchée, fournie par des opérations de laboratoire dont il importe de combattre ou de favoriser l'action hydrolysante ou synthétisante, mais un ensemble de diastases *avec son support*.

Pour le manioc, cet ensemble a subi une série de manipulations dans une usine moderne ou dans un village indigène. Il pourrait donc y avoir une différence dans le comportement de ces deux genres de produits. C'est le motif pour lequel nos expériences ont porté sur des farines industrielles et des produits indigènes.

(1) Obtenue en chauffant la mélasses à reflux pendant 34 heures avec de l'acide citrique (voir *Annales de Pharmacie*, du Prof^r RANWEZ, 1909). Un second essai a été effectué avec de la mélasses chauffée pendant 5 heures à reflux avec HCl à 5 %. L'hydrolysate ayant été neutralisé par CaCO₃.

Il résulte, tout d'abord, des essais mentionnés, que les émulsines de la farine de manioc n'agissent pas d'une manière uniforme sur la synthèse de HCN avec tous les composés chimiques expérimentés.

a) ACÉTONE. — Nous avons choisi cette cétone parce qu'elle est un des produits résultant de la décomposition de l'aglycone dans les cellules du végétal.

A première vue, les résultats fournis par les essais paraissent déconcertants.

En tout état de cause, ils permettent de conclure que, tant à 17° qu'à 25°, les émulsines, telles qu'elles existent encore dans les produits manufacturés ou simplement séchés, sont sans la moindre action sur la synthèse acétone + HCN. Au contraire, les quantités de HCN utilisées dans la réaction sont toujours plus fortes dans les essais sans farine. Ceci apparaît très nettement dans les essais menés à 25-27°.

On en déduira que la cyanhydrine, formée par la seule présence de HCN et de l'acétone, subit une décomposition due à l'action de l'émulsine.

Cette explication est parfaitement plausible. En effet :

α) Nous constatons que dans l'essai témoin sans farine, à 17-18°, après une heure déjà, près de 73 % de l'HCN mis en réaction sont fixés par l'acétone. L'oxynitrile se forme donc rapidement et avec d'assez bons rendements. La réaction se poursuit et, après 24 heures, plus de 77 % d'acide sont utilisés. Constatation identique à 25° : 74,75 % de HCN sont fixés par l'acétone après 1 heure; près de 80 % après 24 heures.

Les émulsines de la farine se trouvent donc rapidement en présence d'une quantité notable de cyanhydrine.

β) Les recherches détaillées au § II ont montré qu'en présence des deux farines soumises à l'expérience, l'acétonecyanhydrine s'hydrolyse dans des proportions nota-

bles : après 96 heures à 30°, respectivement 70 et 41 % de HCN de la cyanhydrine sont libérés.

Nous pouvons ainsi expliquer la présence dans les essais avec la farine, d'une dose de HCN libre plus élevée que dans le témoin. Les émulsines de la farine hydrolysent lentement l'oxynitrile formé extemporanément par l'union de HCN et de l'acétone. Une élévation de température favorise la décomposition, tout comme un contact prolongé.

b) ALDÉHYDE BENZOÏQUE. — Les expériences menées avec cette aldéhyde montrent l'action favorable des émulsines sur la synthèse.

A 18° déjà, les résultats sont positifs; ils le deviendront davantage à mesure que croissent la température et la durée des expériences.

C'est ainsi que le poids de HCN utilisé dans la synthèse, par l'intermédiaire de la farine, est de 6,3 et de 4,3 % à 17-18° et de 13,6 et 15,65 % à 25-27°. Ces chiffres représentent la valeur nette de HCN fixé à l'aldéhyde benzoïque, déduction faite du poids combiné dans les mêmes conditions *en l'absence de farine*.

c) GLUCOSE. — L'addition de HCN au glucose est fortement influencée par la présence des émulsines du manioc.

A 17° déjà, et après une heure d'action, le rôle catalyseur de la farine est très visible. A mesure que les expériences se prolongent, la dose de HCN entrée dans la synthèse va croissante, au point qu'après 48 heures on constate que dans le milieu contenant la farine, 28 et 30 % de HCN supplémentaires ont été utilisés par rapport à l'essai témoin.

Une augmentation de température favorise encore l'action des émulsines.

La réaction d'addition nécessite, dans ces conditions, respectivement 57,3 et 53,1 % net de HCN.

Le comportement de la farine 8 est assez bizarre;

notons, d'autre part, que la chaleur ne semble guère favoriser la synthèse glucose-HCN en milieu aqueux sans catalyseur diastasique.

d) ESSAIS AVEC D'AUTRES GLUCIDES OU PRODUITS GLUCIDIQUES :

α) *Saccharose*. — Il résulte des essais que très peu de HCN se combine au saccharose. En présence d'émulsines du manioc, la réaction se déplace dans le sens de la synthèse, mais elle demeure lente et incomplète.

Pour pouvoir noter une action réellement marquante, il faut attendre 24 heures; même après 48 heures, il n'y a que 10 % de HCN combinés au saccharose, et ce en présence de diastases.

β) *Mélasse de betteraves*. — Les conclusions pour la mélasse sont identiques à celles que nous notions pour le saccharose :

réaction d'addition faible, légèrement plus poussée qu'avec le saccharose pur;

en présence de farine, addition d'une plus forte quantité de HCN qui, toutefois, ne dépasse guère celle notée dans les essais avec le saccharose.

Les petits écarts observés sont à attribuer aux réducteurs qui peuvent exister dans la mélasse ou encore au milieu lui-même.

Tout comme pour le saccharose, nous discuterons plus loin les raisons présumées de cette faible réactivité.

γ) *Miel d'abeilles*. — Les essais avec le miel, milieu riche en réducteurs, ont montré que les glucides y contenus se combinent facilement et rapidement à l'acide cyanhydrique. L'action catalysante des émulsines reste très nette dans les deux séries d'essais.

Remarquons, cependant, que l'échantillon de miel contient 50 % de glucose sur 82,2 % de sucres réducteurs. Nous avons opéré sur 11 gr de miel, quantité qui correspond à 9 gr de réducteurs et donc 5,5 gr de glucose.

Il est dès lors assez curieux de noter qu'en présence d'émulsine, malgré la quantité importante de glucose (le sixième du poids moléculaire) et l'excès de HCN, la réaction soit franchement mauvaise par rapport à ce que nous avons noté avec le glucose pur. Dans l'essai témoin, par contre, la réaction paraît être beaucoup plus rapide qu'avec le glucose.

Quant aux deux échantillons de farine, les émulsines paraissent avoir une action assez semblable; ce n'est qu'après 48 heures qu'on note un saut brusque dans l'échantillon 2.

δ) *Mélasses hydrolysées.* — Des essais préliminaires avec la mélasse intervertie, acide, nous ayant fourni des résultats qui pouvaient paraître incompatibles avec ceux trouvés jusqu'ici, nous avons repris ces expériences systématiquement, tant en milieu acide qu'avec du produit rigoureusement neutre. La neutralisation a été opérée au moyen de carbonate de calcium.

A titre de contrôle nous avons encore fait une série d'essais avec de la mélasse hydrolysée par HCl et neutralisée ensuite par CaCO_3 .

Les observations conduisent à des résultats différents de ceux notés avec la mélasse telle quelle; ils sont particulièrement décevants, comparativement à ce que nous avons eu l'occasion d'observer jusqu'ici.

La conclusion principale qui s'en dégage est que la mélasse hydrolysée est un excellent réactif de HCN. Les rendements en gluco cyanhydrines sont fort approchés de ceux notés dans les meilleures conditions dans les essais avec le glucose pur en présence de catalyseurs. Mais si au milieu riche en sucres intervertis on incorpore des farines de manioc contenant des émulsines, il semble qu'une hydrolyse de la gluco cyanhydrine intervienne ou bien que la synthèse est tellement inhibée que, dans certains cas, elle est inexisante.

D'autre part, dans les essais sans farine, la synthèse glucide + HCN est nettement favorisée par le milieu.

En présence du *radical citrique*, la quantité de cyanhydrine formée est plus importante en milieu neutre qu'en milieu acide.

Quantités moyennes de HCN utilisées après 48 heures.

Milieu acide			Milieu neutre		
Sans farine	Avec farine		Sans farine	Avec farine	
0,5788	0,2138	0,3650	0,7529	0,4160	0,3569

En outre, la présence du radical citrique ne semble guère favoriser la réaction d'addition, puisque après 24 heures, les rendements sont supérieurs dans les essais avec la mélasse invertie par HCl, puis neutralisée.

Comment expliquer ces phénomènes qui ne cadrent qu'imparfaitement avec les résultats notés au cours des recherches détaillées plus haut ?

Devons-nous incriminer le milieu complexe qu'est la mélasse, ou les sucres réducteurs de celle-ci, ou bien les deux.

Pour discerner l'influence du milieu, nous avons, comme terme de comparaison, les résultats fournis par les expériences avec la mélasse telle quelle et le saccharose.

En comparant les données numériques caractérisant les essais de synthèse avec la mélasse telle quelle et celles obtenues dans les expériences avec le glucose pur, on observe certaines anomalies. La réaction paraît subir nettement l'influence du milieu. Si l'action de l'émulsine sur la synthèse reste réelle, on observe cependant que l'addition de HCN est plus poussée dans le témoin mélasse sans farine, que dans le témoin saccharose sans farine.

En examinant de plus près les résultats fournis par les essais avec le miel (formé de sucres intervertis conte-

nant 60 % de glucose et 40 % de lévulose) nous observons très nettement les premiers symptômes des phénomènes qui doivent se passer dans la mélasse intervertie. Alors qu'avec le glucose pur l'action des farines se traduit par la formation de quantités de glucocyanhydrine 6 à 7 fois plus élevées que dans l'essai sans émulsine, en présence de miel, nous atteignons seulement le double.

En présence de la farine 9 nous notons pour le miel après 48 heures :

Avec farine.	Sans farine.
0,2138	0,1520

Seuls 0,0618 gr supplémentaires sont fixés après 48 heures à l'intermédiaire des émulsines.

Il semble donc bien que *et* le milieu organique spécial qu'est la mélasse de betteraves *et* la nature des réducteurs jouent un rôle dans les expériences que nous venons de discuter. La conclusion pratique est donc que la mélasse hydrolysée par l'acide citrique ne peut entrer en ligne de compte comme antidote éventuel de HCN, *qu'en l'absence d'émulsines de la farine de manioc*. Nous pouvons la négliger.

Les expériences avec la mélasse hydrolysée par HCl, puis neutralisée avec CaCO₃, conduisent à des conclusions fort voisines des précédentes.

Toutefois, les rendements en glucocyanhydrines sont meilleurs qu'en présence du radical citrique.

III. — Conclusions.

Le tableau 14 subséquent montre qu'à la température de 25-27°, en présence de farine de manioc, le glucose pur reste, de tous les glucides expérimentés, l'antidote le plus actif envers HCN, et cela autant après 1 heure qu'après 48 heures.

Si nous prenons la moyenne des quantités *brutes* de

TABLEAU 14.
HCN % combiné au glucose ou aux produits glucidiques à 25-27°.

	Glucose		Saccharose		Miel d'abeilles		Mélasse telle quelle					
	Sans farine	Avec farine	Sans farine	Avec farine	Sans farine	Avec farine	Sans farine	Avec farine				
	2	8	2	8	2	8	2	8				
1 heure	4,31	11,56	0,67	0,35	—	—	4,10	6,78	5,47	4,39	2,07	2,07
4 heures	3,04	19,20	2,67	0,70	—	—	7,05	9,75	8,33	2,87	7,19	2,64
24 heures	5,46	62,81	2,68	5,68	9,57	9,57	9,20	11,92	14,73	4,32	8,23	9,34
48 heures	8,49	69,88	2,68	12,32	12,01	12,01	11,26	28,65	15,84	5,33	11,51	43,71

	Mélasse hydrolysée								
	par l'acide citrique				par HCl à 5 %				
	non neutralisée		neutralisée CaCO ₃		neutralisée CaCO ₃		neutralisée CaCO ₃		
Sans farine	Avec farine	Sans farine	Avec farine	Sans farine	Avec farine	Sans farine	Avec farine		
2	8	2	8	2	8	2	8		
1 heure	26,19	—	—	—	40,95	22,11	20,07	43,05	17,87
4 heures	34,21	2,42	0,60	—	46,67	24,02	24,46	54,33	22,83
24 heures	31,20	15,99	10,65	—	53,74	24,25	26,56	57,75	59,71
48 heures	42,87	15,84	15,84	—	55,77	32,20	29,33	70,87	62,99

HCN combinées après 48 heures dans un milieu riche en émulsines, nous obtenons :

TABLEAU 15.

Glucose	66,57 %
Mélasse hydrolysée par HCl, neutralisée	59,00 %
Mélasse hydrolysée par l'acide citrique (en milieu neutre) ...	30,82 %
Miel d'abeilles... ..	22,25 %
Mélasse hydrolysée par l'acide citrique (en milieu acide) ...	15,84 %
Mélasse telle quelle	12,61 %
Saccharose.	12,17 %

Saccharose et mélasse paraissent avoir une valeur fort voisine.

Si nous examinons la moyenne des quantités *nettes* de HCN combinées après 48 heures dans un milieu riche en émulsines, à l'intervention de ces dernières, c'est-à-dire si nous défalquons des résultats précédents ceux obtenus en étudiant les milieux sans farine, nous obtenons :

TABLEAU 16.

Glucose	58,06 %
Miel d'abeilles... ..	11,00 %
Saccharose.	9,49 %
Mélasse telle quelle	7,38 %

Le glucose reste donc le meilleur antidote glucidique.

Quant aux mélasses hydrolysées elles fournissent :

TABLEAU 17.

Hydrolysée par HCl, neutralisée	— 11,87 %
Hydrolysée par l'acide citrique, neutralisée	— 24,95 %
Hydrolysée par l'acide citrique, acide	— 27,03 %

La gradation est donc la même que celle notée plus haut.

B. — RECHERCHES SUR L'ACTION DU GLUCOSE.

Devant les résultats particulièrement encourageants obtenus avec le glucose, nous avons cru intéressant d'approfondir les recherches avec ce glucide.

A cet effet, nous avons répété les expériences détaillées

ci-dessus sur 4 échantillons de farine, soit les farines 1, 6, 9, 12.

1. — **Première série de recherches.**

1. MODE OPÉRATOIRE. — a) Dans une série de 4 récipients on met respectivement 2 gr. de farine, 50 cc d'eau distillée et 1,35 gr de HCN.

b) Dans une autre série, 2 gr de farine + 50 cc d'eau + 1,35 gr de HCN + 9 gr de glucose pur anhydre Codex R.A.L.

c) Enfin, dans un flacon témoin, 9 gr de glucose + 50 cc d'eau + 1,35 gr de HCN, *sans farine*.

Les vases sont déposés à l'étuve à 25-27° pendant 100 heures. Deux fois par jour, à 10 heures et à 16 heures, on contrôle la marche des expériences en titrant l'excès de HCN, en suivant la méthode de Volhard.

Les essais de la série (a) montrent les quantités d'acide que la farine et l'émulsine peuvent fixer dans les conditions de l'expérience. Les essais (b), diminués de la valeur obtenue pour l'échantillon correspondant de la série (a), donnent la quantité de HCN fixée par le glucose. L'essai témoin (c) indique la quantité de HCN fixée par le glucose sans l'intervention de la farine et de l'émulsine.

2. DONNÉES EXPÉRIMENTALES. (Voir tableau 18, p. 81.)

3. COMMENTAIRES. — Les recherches systématiques effectuées sur le glucose et HCN en présence de plusieurs échantillons de farine de manioc confirment en tous points les résultats obtenus dans les essais préliminaires avec ce glucide : les émulsines contenues dans la farine de manioc ont une action favorable sur la synthèse glucose + HCN.

a) Des expériences ayant duré 100 heures ont montré que, normalement, la quantité de HCN combinée au glucose, en milieu aqueux et sans farine, augmente lentement et d'une façon assez régulière. Toutefois, après

TABLEAU 18.

Durée en heures	Echantillon 4			Echantillon 6			Echantillon 9			Echantillon 12		
	HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé	
		absolu	%		absolu	%		absolu	%		absolu	%

a. Quantités de HCN retenues par la farine.

3	1,1448	0,2052	15,30	1,1720	0,1780	13,20	1,1720	0,1780	13,20	1,0969	0,2531	18,73
6	1,1448	0,2052	15,30	1,1284	0,2216	16,44	1,1284	0,2216	16,44	1,0857	0,2643	19,59
23	1,1148	0,2352	17,45	1,1148	0,2352	17,45	1,0857	0,2643	19,59	1,0049	0,3451	20,86
29	1,0552	0,2948	21,89	1,0889	0,2611	19,34	1,0706	0,2794	20,86	0,9514	0,3986	29,56
47	1,0260	0,3240	24,05	1,0857	0,2643	19,59	1,0260	0,3240	24,05	0,9221	0,4278	31,72
51	0,9942	0,3558	26,40	1,0857	0,2643	19,74	0,9942	0,3558	26,40	0,9050	0,4450	32,98
71	0,9393	0,4107	30,42	1,0552	0,2948	21,89	0,9842	0,3658	28,12	0,8614	0,4886	36,16
77	0,9251	0,4249	31,50	1,0430	0,3070	22,76	0,9251	0,4249	31,50	0,8044	0,5456	40,43
95	0,9164	0,4336	32,13	0,9842	0,3658	28,12	0,9251	0,4249	31,50	0,7881	0,5619	41,48
100	0,8962	0,4538	33,63	0,9251	0,4249	31,50	0,8614	0,4886	36,16	0,7881	0,5619	41,48

b. Quantités de HCN nettes fixées par le glucose en présence de farine.

3	1,0382	0,3118	23,10	0,9826	0,3674	27,22	1,0110	0,3390	25,11	1,1374	0,2126	15,75
6	0,7591	0,5909	43,78	0,7904	0,5596	41,58	0,9243	0,4257	31,54	1,0973	0,2527	18,72
23	0,5470	0,8130	60,23	0,5370	0,8130	60,23	0,6220	0,7280	53,93	1,0638	0,2862	21,20
29	0,5533	0,7967	59,02	0,5054	0,8446	62,56	0,5667	0,7833	58,03	0,9342	0,4158	30,80
47	0,5492	0,8008	59,32	0,3878	0,9622	71,29	0,5297	0,8203	60,77	0,7685	0,5815	43,08
51	0,5110	0,8390	59,36	0,3878	0,9622	71,29	0,4792	0,8708	64,51	0,7039	0,6461	47,86
71	0,4766	0,8734	64,71	0,3321	1,0179	75,41	0,4317	0,9183	68,01	0,5690	0,7810	57,86
77	0,4766	0,8734	64,71	0,3441	1,0059	74,52	0,4766	0,8734	64,71	0,6260	0,7240	53,63
95	0,4709	0,8791	65,13	0,2872	1,0628	78,73	0,4551	0,8949	66,28	0,6064	0,7436	55,09
100	0,4911	0,8589	63,63	0,4463	0,9037	66,94	0,5188	0,8312	61,58	0,6064	0,7436	55,09

c. Quantités de HCN fixées par le glucose *sans farine*.

Durée	HCN libre	HCN utilisé	
		absolu	%
3 heures	1,2928	0,0582	4,28
6 "	1,2786	0,0714	5,31
23 "	1,2648	0,0852	6,39
29 "	1,2648	0,0852	6,39
47 "	1,2350	0,1150	8,51
51 "	1,2202	0,1298	9,60
71 "	1,2150	0,1350	10,00
77 "	1,1720	0,1780	13,30
95 "	1,1537	0,1963	14,77
100 "	1,1119	0,2381	17,48

100 heures, à la température de 25-27°, la dose d'acide fixée ne dépasse pas 17,5 % de la quantité mise en œuvre.

b) En présence d'émulsines, contenues dans 2 gr de farine, la réaction est beaucoup plus rapide :

α) Dans 3 échantillons sur 4 : 31,54 et 43,78 % de l'acide en présence sont fixés après 6 heures d'expériences; après 29 heures de réaction il n'y a plus que 40 % de HCN non fixés par le glucide.

β) Il est assez curieux de noter qu'après 71 heures il se produit un temps d'arrêt dans la synthèse : les graphiques dénotent, en effet, une chute qui correspond à une plus grande quantité de HCN non utilisée.

A quelle réalité répond cette dernière observation ?

Il importe, avant toute chose, de rappeler que les données ayant servi à l'élaboration des graphiques constituent en réalité des différences obtenues en défalquant des chiffres bruts, fournis par le dosage de HCN libre dans l'essai, la quantité d'acide retenue — dans les mêmes conditions de l'expérience — par la même farine.

Or, au stade des expériences correspondant à la chute notée dans la synthèse, la dose brute d'acide libre est très faible et, dans certains cas, elle tend vers zéro, alors que dans l'essai témoin la farine a à sa disposition de grandes quantités de HCN qu'elle continue à adsorber d'une façon plus ou moins régulière.

On peut dès lors se demander si les chutes accidentelles notées dans les essais de synthèse ne peuvent pas être attribuées à une action temporaire des émulsines hydrolysantes, qui remettent une certaine partie de HCN en liberté.

On admet, en effet, que les réactions diastasiques sont réversibles. Dans le cas présent, la réaction HCN + glucose n'échappe nullement à cette règle. L'appauvrissement du milieu en HCN, dû à l'adsorption par la farine et à son emploi dans la synthèse, a pour résultat qu'à un moment donné celle-ci ne se fera plus que fort imparfaitement et même que la réaction se déplace dans le sens de l'hydrolyse. Le résultat en est la mise en liberté de HCN, dont une partie pourra être retenue par la farine.

Seulement, on peut admettre également que la formation de glucoeyanhydrine n'est pas définitivement terminée; dans certaines conditions elle pourra recommencer et une faible quantité d'acide cyanhydrique sera combinée. C'est ce qui explique, dans certains échantillons, une nouvelle fixation de HCN après la chute dans la synthèse.

Les considérations que nous venons de développer nous ont incité à reprendre une série d'essais en présence de $1 \frac{1}{2}$ fois le poids moléculaire d'acide.

II. — Deuxième série de recherches.

Le mode opératoire ne diffère essentiellement de celui adopté dans la première série que par le fait que nous avons travaillé avec 2,025 gr de HCN à une température légèrement supérieure : 27-29°.

D'autre part, l'acide libre a été titré après 25, 50, 75 et 100 heures de contact.

1. DONNÉES EXPÉRIMENTALES. (Voir tableau 19, p. 85.)

2. COMMENTAIRES. — La seconde série de recherches, effectuées sur le glucose en présence d'une dose de HCN supérieure à la quantité moléculaire, conduit à des conclusions qui, bien qu'elles ne soient pas rigoureusement identiques à celles obtenues dans la première série, les confirment néanmoins quant à l'action catalytique de l'émulsine sur la synthèse.

a) En ce qui concerne les farines, nous observons qu'en présence de 2,025 gr de HCN :

α) Elles ne semblent pas retenir, pour chaque échantillon, des quantités d'acide beaucoup plus élevées que lorsqu'elles sont dans un milieu ne contenant que 1,35 gr.

Si nous plaçons en regard les quantités extrêmes retenues dans la première série et celles obtenues dans la deuxième série, mais calculées par rapport à 1,35 gr, nous notons :

	Échantillon 4		Échantillon 6		Échantillon 9		Échantillon 12	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
1 ^e série. .	15,30	33,63	13,20	31,50	13,20	36,16	18,73	41,48
2 ^e série. .	22,18	43,59	21,17	42,18	30,00	36,40	23,17	43,48

β) D'autre part, alors que dans les essais de la première série, à mesure que les expériences se prolongeaient, la dose d'acide retenu allait croissante, dans le cas présent, il semble qu'un maximum soit atteint après un certain temps et que, à la longue, la farine puisse même céder une partie de l'acide retenu.

Ce point culminant varie d'un échantillon à l'autre; dans 3 cas sur 4, c'est après 50 heures que la farine peut commencer à perdre HCN.

b) Tout comme dans les essais de la série précédente, les doses de HCN combiné au glucose augmentent d'une

TABLEAU 19.

Durée en heures	Echantillon 1			Echantillon 6			Echantillon 9			Echantillon 12		
	HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé		HCN libre	HCN utilisé	
		absolu	%		absolu	%		absolu	%		absolu	%

a. Quantités de HCN retenues par la farine.

2	1,7256	0,2994	14,79	1,7392	0,2858	14,41	1,6200	0,4050	20,00	1,7122	0,3128	15,46
5	1,7122	0,3128	15,45	1,6852	0,3398	16,78	1,6010	0,4240	20,93	1,7122	0,3128	15,46
25	1,4744	0,5506	27,19	1,5582	0,4668	23,04	1,5876	0,4374	21,60	1,5122	0,5128	25,32
50	1,4634	0,5616	27,73	1,4556	0,5694	28,11	1,5336	0,4914	24,27	1,4366	0,5884	29,05
75	1,4366	0,5884	29,06	1,4872	0,5378	26,58	1,5768	0,4482	22,13	1,5402	0,4848	23,93
100	1,4472	0,5778	28,53	1,4878	0,5372	26,53	1,5714	0,4536	22,40	1,6382	0,3868	19,10

b. Quantités de HCN nettes, fixées par le glucose en présence de farine.

2	1,8370	0,1880	9,28	1,7862	0,2388	11,80	1,9818	0,0432	2,13	1,7869	0,2386	11,79
5	1,7028	0,3222	15,92	1,6646	0,3604	17,79	1,9282	0,0968	4,78	1,7574	0,2676	13,21
25	1,1500	0,8750	43,20	1,1428	0,8722	43,06	1,4286	0,5960	30,83	1,4400	0,5850	28,89
50	1,0692	0,9558	47,20	1,0770	0,9480	46,80	1,0928	0,9322	46,03	1,1500	0,8750	43,20
75	1,0014	1,0236	50,55	0,9508	1,0742	53,05	0,9020	1,1230	55,46	0,9114	1,1136	54,99
100	0,9450	1,0800	53,38	0,8984	1,1266	55,64	0,8612	1,1638	57,47	0,7810	1,2440	61,43

c. Quantités de HCN fixées par le glucose sans farine.

Durée en heures	HCN libre	HCN utilisé	
		absolu	%
2	1,9799	0,0351	1,78
5	1,9764	0,0486	2,40
25	1,7631	0,2619	12,93
50	0,7668	1,2582	62,13
75	0,5481	1,4769	72,93
100	0,4860	1,5390	75,98

d. Quantités de HCN utilisées dans la synthèse glucose + HCN en %

Durée en heures	Echantillons				Témoin sans farine
	1	6	9	12	
2	13,90	17,69	3,20	17,67	2,60
5	23,87	26,70	7,19	19,82	3,60
25	64,81	64,70	44,18	43,33	19,40
50	70,80	70,20	69,05	57,41	93,20
75	75,08	79,50	83,19	82,49	109,40
100	80,00	83,38	86,20	92,15	114,00

façon lente et régulière au début des expériences, puis la réaction semble se précipiter au point qu'après 50 heures elle est pratiquement complète. Les données numériques montrent, en effet, qu'après ce temps, 93 % de l'acide nécessités par la réaction d'addition glucose + HCN sont utilisés.

c) En présence d'émulsines nous observons, durant les premières heures des essais, une action très favorable sur la synthèse, action que nous pouvons attribuer aux émulsines de la farine.

α) Cette action est rapide, tout comme dans les essais de la première série. Dans la majorité des cas, toutefois, les rendements en cyanhydrine sont plus élevés dans la première série que dans la deuxième.

En effet, les rendements dans les deux séries d'essais sont les suivants :

TABLEAU 20.

	Échant. 4	Échant. 6	Échant. 9	Échant. 12	Témoin
1 ^{re} série (23 h. à 25-27°)	60,23	60,23	53,93	21,20	6,39
2 ^e série (25 h. à 27-29°)	64,81	64,70	44,18	43,33	19,40

Après 50 heures aux températures indiquées :

1 ^{re} série.	59,36	71,29	60,77	43,08	9,80
2 ^e série.	70,80	70,20	69,05	57,41	93,20

β) En examinant en détail les données numériques du tableau 19d, on verra, en outre, qu'il est possible de grouper les échantillons examinés en deux catégories :

Première catégorie : échantillons 1 et 6.

Respectivement 64,81 et 64,70 % de l'acide nécessaire à la synthèse avec le glucose sont utilisés après 25 heures de contact. Dans l'essai témoin sans farine, 19,4 % ont été nécessités par la réaction. On peut donc admettre que

45 % de HCN ont été combinés au glucose grâce à la présence d'émulsines.

75 heures plus tard, soit après 100 heures de réaction, la synthèse n'est pas encore totale et il reste toujours 20 % de glucose non combinés. Dans l'essai témoin, par contre, *tout le glucide est transformé en cyanhydrine*.

Deuxième catégorie : échantillons 9 et 12.

A l'intervention des émulsines des échantillons 9 et 12,

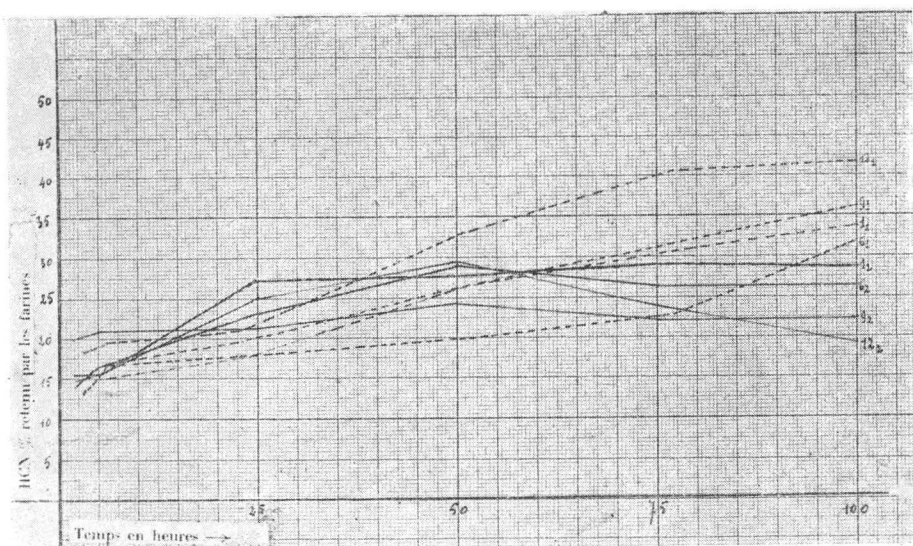


DIAGRAMME 1. — HCN % retenu par les farines.

----- 1^{re} série de recherches. ——— 2^e série de recherches.

après 25 heures, respectivement 44,18 et 43,33 % de HCN ont été combinés, soit donc environ 24 %, en tenant compte de la quantité fixée dans le témoin sans farine.

Après 100 heures, bien que la synthèse reste partielle, elle paraît néanmoins plus poussée que dans la catégorie de farines précédentes, sans qu'elle atteigne le stade noté dans le témoin.

γ) Sans pouvoir parler de chute dans les graphiques, on constate cependant un ralentissement dans la synthèse,

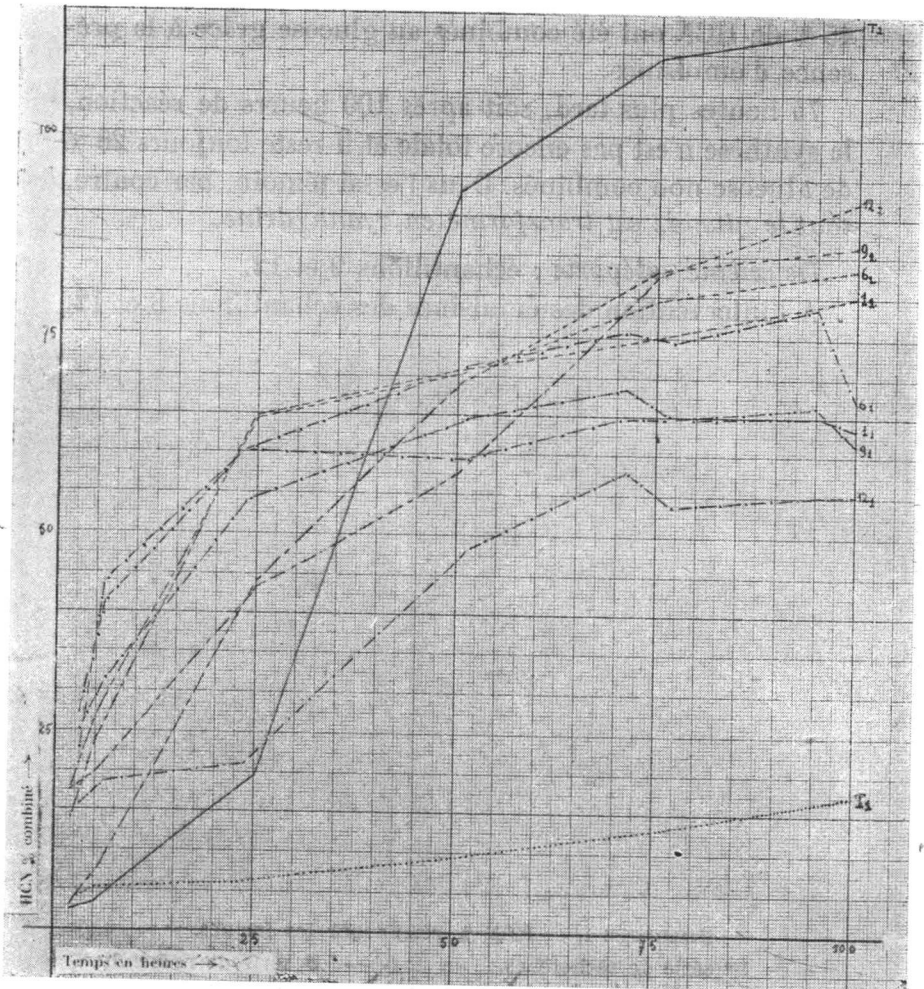


DIAGRAMME 2. — HCN % combiné au glucose.

a) En présence des échantillons de farine 1, 6, 9.

— — — — 1^{re} série de recherches.

..... 2^e série de recherches.

b) Sans farine.

T₁ 1^{re} série de recherches.

T₂ ——— 2^e série de recherches.

ralentissement plus ou moins marqué selon la nature de l'échantillon et la durée des expériences.

Dans les essais de la première série, nous avons cru pouvoir justifier la faiblesse des rendements en glucocyanhydrine par le manque de HCN libre.

Cette hypothèse peut être écartée dans les expériences présentes, puisque, même en tenant compte des quantités de HCN adsorbées par la farine, il reste toujours un excès suffisant d'acide libre pour que la réaction puisse se poursuivre.

Nous ne pouvons donc qu'invoquer l'action hydrolysante de certaines émulsines qui, une fois une certaine limite atteinte, contrecarrent la synthèse ou provoquent le dédoublement de la glucocyanhydrine formée.

Quelle est cette limite ?

Mettons en regard les points ou les zones de chute observés dans les essais de la première série et les points où s'observe un ralentissement de la synthèse dans la deuxième série.

	Échantillon 1	Échantillon 6	Échantillon 9	Échantillon 12
1 ^e série .	entre 60 et 65 %	vers 75,41 %	vers 68 %	vers 57,86 %
2 ^e série .	à partir de 64,81 %	à partir de 64,7 %	à partir de 69 %	à partir de 57,41 %

Dans 3 cas sur 4 il y a une concordance remarquable. Mais alors que dans la première série d'essais la limite devient le point de départ de *perturbations* dans la synthèse, probablement à cause du manque de HCN, dans la deuxième série on note tout simplement un *ralentissement de la vitesse de réaction*, les rendements restant excellents, supérieurs même à ceux notés dans la première série.

Puisque à tout moment il reste suffisamment de HCN en présence pour que la réaction puisse se poursuivre normalement, il devient probable que la teneur et la nature des émulsines en présence jouent un rôle primordial.

§ 4. Action des produits de décomposition de l'aglycone sur quelques glucides.

A. — BUT DES RECHERCHES ET MODE OPÉRATOIRE.

Dans les recherches exposées jusqu'ici, nous avons détaillé l'action des émulsines de plusieurs échantillons de farine de manioc sur l'hydrolyse de la diméthylecyanhydrine, aglycone synthétique de l'hétéroside de la carotte de manioc, et sur la synthèse de HCN avec divers composés chimiques.

Nous avons pu ainsi observer qu'en présence de farine :

a) La diméthylecyanhydrine est hydrolysée plus ou moins parfaitement.

b) Les synthèses suivantes :

HCN + aldéhyde benzoïque;

HCN + saccharose;

HCN + mélasse de betteraves telle quelle, ou hydrolysée par l'acide citrique, soit en milieu acide ou neutre;

HCN + miel d'abeilles,

sont influencées par la présence d'émulsines à la température de 25-27°. A la même température, la synthèse HCN + glucose est très fortement catalysée.

c) Par contre, la synthèse HCN + acétone n'est guère influencée par la présence de farine; au contraire, à mesure que les expériences se prolongent, une hydrolyse de la cyanhydrine formée intervient avec mise en liberté de HCN.

Les expériences, avec les différents composés énumérés, ont été effectuées respectivement sur une farine de préparation industrielle et sur la carotte simplement moulue, ne résultant donc pas de manipulations soignées.

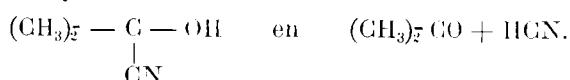
Comment se comportent maintenant les produits de décomposition de l'aglycone — et notamment HCN à l'état

naissant — envers les composés glucidiques qui se combinent plus ou moins rapidement avec cet acide ?

Pour pouvoir en juger, nous allons reprendre le type d'expérience décrit en examinant l'action des émulsines sur la diméthylcyanhydrine (§ 2). Pour l'estimation de l'acide libre, cependant, il importe de ne pas se contenter d'un dosage par aération.

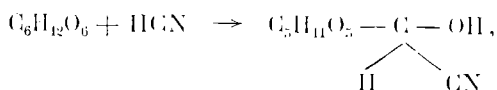
Dans la matière soumise à l'analyse, plusieurs réactions peuvent se produire :

1. Hydrolyse de



Puisque l'acide mis en liberté ne réagit pas ou faiblement avec l'acétone, il peut se combiner au glucide mis en réaction pour donner lieu à :

2. Synthèse de



3. Mais il est vraisemblable qu'une partie de l'acide ainsi mis en liberté sera retenue par la farine. Des recherches détaillées plus haut ont montré que cette quantité peut même être assez importante.

Remarquons toutefois que les conditions de l'expérience sont différentes.

Dans les essais précédents (§ 3), immédiatement une forte dose d'acide est ajoutée à la farine.

Dans le cas présent, par contre, l'acide est libéré graduellement de la cyanhydrine. Il est donc ainsi mis en présence de farine qui peut en adsorber une certaine partie, tandis qu'une quantité non moins importante se combinera au glucide. Comme les synthèses avec les glucides sont rarement totales, il est vraisemblable qu'une troisième partie existera à l'état libre. C'est cet excédent que nous dosons. Mais il importe de ne l'éliminer sous aucun

prétexte par aération, afin que — la diméthylcyanhydrine continuant à s'hydrolyser — la synthèse avec le glucide puisse éventuellement se poursuivre. Nous avons dès lors été obligé de doser l'acide libre par la méthode de Volhard.

Ces données expérimentales ne fournissent cependant que des indications fort partielles.

Pour tâcher d'éclaircir le problème il est encore indispensable de doser le glucose ou les réducteurs restant libres après les essais de synthèse. Nous connaissons ainsi la dose de glucide entrée en combinaison avec l'acide.

Les modes opératoires adoptés pour les essais de synthèse sont les suivants; nous les détaillons une fois pour toutes :

2,5 cc de cyanhydrine, pouvant théoriquement mettre 0,74 gr de HCN en liberté, mesurés au moyen d'une microburette, sont mis en présence de 2 gr de farine, de 50 cc d'eau et de la quantité correspondante de glucide.

Les récipients sont déposés au thermostat à 30° et agités fréquemment. Après 100 heures on titre l'acide libre et l'on remet à l'étuve pendant la même période.

A titre de contrôle les mêmes essais sont répétés avec la farine et la cyanhydrine, mais *sans le glucide*, afin de connaître les quantités de HCN mises en liberté et retenues par la farine pendant la même période. Une troisième série d'essais est réalisée avec l'eau, la cyanhydrine et le glucide en l'absence d'émulsines.

Pour doser les glucides libres on a opéré comme suit :

Sur une partie aliquote de la solution d'analyse précipitée par AgNO_3 , on dose le glucose selon Bertrand, après avoir préalablement éliminé l'excès de sel d'argent par addition de NaCl (1).

Les glucides employés sont ceux dont nous avons indiqué la provenance au cours des essais précédents.

(1) H. HERISSEY et A. CHALMETA, *Journ. Pharm. et Chimie*, 1928, VIII, 393.

TABLEAU 24. — Glucides réducteurs.

Nature du glucide mis en réaction Quantité de glucide mise en réaction HCN dans 2,5 c.c. de diméthylcyanhydrine	Glucose pur		Miel d'abeilles		Mélasse de betteraves hydrolysée (acide)			
	5 gr. 0,74 gr.	6 gr. (1) 0,74 gr.	15 gr. (2) 0,74 gr.	Farine 2	Farine 9	Farine 2	Farine 9	
Désignation de l'échantillon	Farine 2	Farine 9	Farine 2	Farine 9	Farine 2	Farine 9	Farine 2	Farine 9
Essais avec farine et glucides.								
HCN libre	après 4 jours.	0,0567	0,0701	0,1134	0,4256	0,14256	0,16606	0,16606
	après 8 jours.	0,0567	0,0633	0,16606	0,19170	0,16606	0,18766	0,18052
	après 12 jours.	0,0567	0,0567	0,04996	0,06330	0,18766	0,18052	0,18052
HCN combiné	après 4 jours.	0,3570	0,3225	0,0948	0,0948	0,243	0,243	0,1575
	après 8 jours.	0,4500	0,4260	0,1248	0,06144	0,180	0,180	0,180
	après 12 jours.	0,4500	0,4260	0,5000	0,3543	0,180	0,180	0,180
Glucose libre	après 4 jours.	2,62	2,85	4,30	4,30	3,58	3,95	3,95
	après 8 jours.	2,00	2,16	4,10	4,42	3,80	3,80	3,80
	après 12 jours.	2,00	2,16	4,60	2,57	3,80	3,80	3,80
Glucose combiné	après 4 jours.	2,38	2,45	0,632	0,632	1,42	1,05	1,05
	après 8 jours.	3,00	2,84	0,832	0,512	1,20	1,20	1,20
	après 12 jours.	3,00	2,84	3,332	2,362	1,20	1,20	1,20

(1) Cette quantité de miel contient 4,932 gr. de réducteurs (en glucose).
 (2) Poids qui correspond à 5 gr. de réducteurs (en glucose).

Nature du glucide mis en réaction	Glucose pur	Miel d'abeilles	Mélasse de betteraves hydrolysée (acide)
Quantité de glucide mise en réaction.	5 gr.	6 gr. (1)	15 gr. (2)
HCN dans 2,5 c.c. de diméthylcyanhydrine.	0,74 gr.	0,74 gr.	0,74 gr.
Essais témoins sans farine.			
HCN libre	0,08506	0,14148	0,14256
après 4 jours.			0,19440
après 8 jours.	0,07010	0,21340	0,19440
après 12 jours.	0,04996	0,25580	
HCN combiné	0,2880	0,1413	0,1515
après 4 jours.			0,1980
après 8 jours.	0,4410	0,1413	0,1980
après 12 jours.	0,4680	0,1248	0,1980
Glucose libre	3,08	3,99	3,99
après 4 jours.			3,68
après 8 jours.	2,06	3,99	
après 12 jours.	1,88	4,10	3,68
Glucose combiné	1,92	0,942	1,01
après 4 jours.			1,32
après 8 jours.	2,94	0,942	
après 12 jours.	3,12	0,832	1,32

Essais témoins avec la farine sans glucides.

	Farine 2	Farine 9
HCN libre		
après 4 jours.	0,2134	0,21708
après 8 jours.	0,2134	0,21708
après 12 jours.	0,2000	0,22668

(1) Cette quantité de miel contient 4,932 gr. de réducteurs (en glucose).

(2) Poids qui correspond à 5 gr. de réducteurs (en glucose).

B. — **ESSAIS AVEC LES GLUCIDES RÉDUCTEURS.**

Les données expérimentales résumées dans le tableau 21 (p. 93) permettent des déductions des plus intéressantes.

I. — **Généralités.**

1. **HCN LIBRE.** — La quantité d'acide libre varie très fortement d'un essai à l'autre. Ceci est vrai pour ceux effectués avec le même glucide, mais surtout quand on compare entre elles les expériences menées avec des glucides différents.

Rappelons que cette valeur numérique représente la dose de HCN qui existe à l'état libre dans le milieu au moment où nous effectuons le dosage, à côté de la quantité retenue par la farine, de celle combinée au glucide et de celle que l'acétoxyhydrine n'a pas cédée.

Comme on pouvait le prévoir, à la suite des recherches exposées jusqu'ici, le poids de HCN libre est faible en présence de glucose pur et cela surtout dans les milieux contenant de l'émulsine.

Dans les autres essais, on peut observer, à très peu de chose près, la même gradation notée au cours des expériences détaillées dans les pages précédentes.

En tablant sur les quantités d'acide libre, nous pouvons exprimer comme suit la gradation de la réactivité des glucides envers l'acide à l'état naissant après 12 jours de présence :

Mélasse hydrolysée de betteraves;
Miel d'abeilles;
Glucose.

Dans les essais sans émulsine, la dose d'acide libre est plus élevée et la teneur en acide combiné sera plus faible. Nous examinerons plus loin chaque cas particulier.

2. **GLUCOSE LIBRE.** — Le poids de réducteurs libres varie assez fortement. En nous basant sur les teneurs en

réducteurs, la réactivité croissante des produits glucidiques paraît être la suivante :

Miel d'abeilles;
Mélasse hydrolysée de betteraves;
Glucose.

3. Le glucose combiné est obtenu par différence entre le poids de glucide mis en œuvre et le glucose libre; la quantité de HCN combiné est calculée connaissant le poids de glucose combiné.

II. — Bilan des réactions.

Établissons maintenant le bilan des réactions qui se produisent quand l'acétoncyanhydrine est mise en présence de glucide dans un milieu aqueux contenant ou non de l'émulsine de la farine de manioc.

Il importe de rappeler préalablement :

1. Nous avons observé plus haut que 0,5 cc de cyanhydrine + 10 cc d'eau pouvaient libérer à 30° :

α) En présence d'émulsine de la farine 2 :

0,1191 gr de HCN après 5 jours;
0,1297 gr de HCN après 10 jours.

β) En présence d'émulsine de la farine 9 :

0,0610 gr de HCN après 5 jours;
0,1049 gr de HCN après 10 jours.

γ) Sans émulsine :

0,0659 gr de HCN après 5 jours;
0,1049 gr de HCN après 10 jours.

2,5 cc de cyanhydrine donneront donc sensiblement :

Temps	Échantillon 2	Échantillon 9	Sans émulsine
5 jours	0,5955 gr.	0,3050 gr.	0,3295 gr
10 jours	0,6485 gr.	0,4335 gr.	0,5245 gr.

2. Ces mêmes farines peuvent aussi retenir des quantités importantes d'acide :

Après 100 heures à 25-27°, en présence de 1,35 gr de HCN :

Farine 2 0,4538 gr;
Farine 9 0,4886 gr.

Après 100 heures à 27-29° en présence de 2,025 gr de HCN :

Farine 2 0,5778 gr;
Farine 9 0,4536 gr.

3. Après 100 heures, à 25-27°, en présence du poids moléculaire de HCN, le poids moléculaire des glucides contenus dans les produits suivants peut fixer en HCN % :

TABLEAU 22.

Nature du produit	Farine 2	Farine 9	Sans farine
Glucose	69,88	63,26	8,49
Saccharose	12,32	12,01	2,68
Miel d'abeilles	28,65	15,84	11,26
Mélasse de betteraves	11,51	13,71	5,33
Mélasse de betteraves hydrolysée	15,84	15,84	42,87

Ceci dit, voyons ce que nous pouvons déduire de chaque groupe de recherches.

1. GLUCOSE.

TABLEAU 23.

Résumé des résultats obtenus en présence d'émulsines.

Temps	Échantillon 2				Échantillon 9			
	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ
4 jours	0,0567	0,3570	0,4137	0,3263	0,0701	0,3225	0,3926	0,3474
8 jours	0,0567	0,4500	0,5067	0,2333	0,0633	0,4260	0,4893	0,2507
12 jours	0,0567	0,4500	0,5067	0,2333	0,0567	0,4260	0,4827	0,2573

a) Notons d'abord qu'en présence de glucose, les différences Δ sont relativement faibles. Après 100 heures elles atteignent 44,1 % pour la farine 2 et 47,5 % pour la

farine 9. Après 12 jours elles tombent respectivement à 31,59 et 34,8 %.

b) La quantité d'acide libre est faible et représente 7,7 % dans la farine 2 et 9,5 et 7,7 % dans la farine 9.

c) Quant aux quantités d'acide combinées au glucide, elles sont :

Temps	Échantillon 2	Échantillon 9
4 jours .	48,24 %	43,58 %
8 jours .	60,80 %	57,57 %
12 jours .	60,89 %	57,57 %

Si nous mettons en parallèle les rendements fournis par les présentes expériences et ceux obtenus dans les essais de synthèse, HCN + glucose, les premiers paraissent être légèrement déficitaires.

Ceci est parfaitement normal quand on songe que l'acide naissant ne peut se fixer au glucose qu'à mesure de la décomposition de la diméthylecyanhydrine.

Dans le milieu *sans émulsine*, la synthèse sera nécessairement encore plus lente. Seulement, elle pourra — après un temps prolongé — être plus poussée, puisque tout l'acide provenant de la décomposition sera utilisable par le glucide.

C'est ce que confirme l'expérience. Après 8 jours, les rendements en gluco-cyanhydrine deviennent plus élevés que dans les essais en présence de farine.

Le fait principal à noter est que, pour être moins parfaite, la synthèse y est beaucoup plus rapide.

Le tableau suivant justifie ces conclusions :

TABLEAU 24.

Temps	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ
4 jours .	0,08506	0,2880	0,37306	0,36694
8 jours .	0,07010	0,4410	0,51110	0,22890
12 jours .	0,04996	0,4680	0,51796	0,22204

Le déficit brut, en l'absence d'émulsines, est plus élevé au début des essais. La réaction est plus complète après 8 jours, comme le montrent les quantités d'acide libre et combiné.

Quant à la quantité d'acide libre entrée dans la glucocyanhydrine, elle est de **38,92 %** après 4 jours; de **59,6 %** après 8 jours et de **63,24 %** après 12 jours.

En résumé, les essais avec le glucose, en présence de diméthylcyanhydrine, permettent de conclure :

a) La quantité d'acide libre est constante, mais faible, tant au début qu'à la fin des expériences;

b) Entre le 4^e et le 8^e jour, il y a une augmentation de **12,6 à 14 %** du rendement en glucocyanhydrine;

c) Après ce temps il n'y a pratiquement plus de changement. Le poids d'acide adsorbé par la farine à ce moment est de loin inférieur à ce que nous avons été accoutumé de noter jusqu'ici, même si nous admettons que l'hydrolyse de l'acétoncyanhydrine a été totale et que tout le poids restant a été retenu par la farine.

2. MIEL D'ABEILLES.

TABLEAU 25.

Résumé des données expérimentales.

Temps	Échantillon 2				Échantillon 9			
	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ
4 jours	0,1134	0,0948	0,20820	0,5318	0,12796	0,0948	0,13776	0,60224
8 jours	0,16606	0,1248	0,29086	0,44914	0,1917	0,06144	0,25314	0,48686
12 jours	0,04996	0,5000	0,54996	0,19004	0,0633	0,3543	0,4176	0,3224

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le signaler au cours des recherches précédentes, la synthèse HCN + glucides du miel d'abeilles est plutôt lente.

a) La marche de l'expérience s'observe très bien quand on examine les données numériques groupées sous Δ .

Ce n'est qu'à partir de 8 jours pour l'échantillon 2 et

de 12 jours pour l'échantillon 9 qu'on obtient des valeurs comparables à celles notées pour le glucose.

A première vue on pourrait trouver anormale la quantité importante de HCN combinée à l'intermédiaire des émulsines de l'échantillon 2.

Les expériences confirment tout simplement celles obtenues quand le poids moléculaire des glucides du miel et le poids moléculaire de HCN ont été mis en présence pendant 48 heures. Nous avons noté alors que la quantité d'acide entrée en réaction augmentait brusquement après 2 jours. Ici nous atteignons ce résultat après 12 jours. Preuve que la réaction se poursuit plus lentement et à mesure que des quantités adéquates de HCN sont mises à la disposition du glucide.

b) Les différences brutes atteignent, par rapport à la quantité de HCN contenue dans la dose de cyanhydrine mise en œuvre :

Temps	Échantillon 2	Échantillon 9
4 jours .	71,87 %	81,38 %
8 jours .	51,65 %	65,78 %
12 jours .	25,68 %	43,57 %

L'hydrolyse de la cyanhydrine paraît donc être plus lente qu'en présence de glucose.

Les résultats fournis par les essais *sans émulsine* conduisent aux résultats suivants :

TABLEAU 26.

Temps	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ
4 jours .	0,14148	0,1413	0,28278	0,45722
8 jours .	0,2134	0,1413	0,3547	0,3853
12 jours .	0,2558	0,1248	0,3806	0,3594

Les différences brutes restent toujours élevées et oscil-

lent entre 67,8 et 48,6 %, alors que dans l'essai avec le glucose nous obtenions 49,6 à 30 %.

En résumé :

a) La dose d'acide libre n'est guère constante et varie même assez fortement. Après 12 jours la quantité présente devient plus faible et atteint 6,8 et 8,6 % du poids que la cyanhydrine pourrait libérer.

b) Entre le 8^e et le 12^e jour on observe une augmentation du rendement en cyanhydrine glucidique qui, brusquement, atteint 39,57 et 50,7 % de la quantité d'acide libérable. Après ce temps le poids de l'acide entré en réaction est important, au point d'atteindre et même de dépasser les rendements notés avec le glucose pur.

c) Après 12 jours le poids d'acide retenu par la farine 2 doit être particulièrement faible, il est légèrement plus élevé en présence de la farine 9.

3. MÉLASSE HYDROLYSÉE ACIDE.

TABLEAU 27.

Résumé des données expérimentales.

Temps	Échantillon 2				Échantillon 9			
	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ
4 jours	0,14256	0,213	0,35556	0,38444	0,14256	0,1575	0,30006	0,43994
8 jours	0,16606	0,180	0,34606	0,39394	0,16606	0,180	0,34606	0,39394
12 jours	0,18766	0,180	0,36766	0,37234	0,18052	0,180	0,36052	0,37948

Les données expérimentales confirment ce que nous avons déjà noté plus haut quant à la valeur de la mélasse de betteraves hydrolysée, acide, comme antidote de HCN.

a) La réaction se fait assez rapidement, mais elle est loin d'être complète : même après 12 jours de contact la quantité d'acide fixé n'est guère fort différente de celle notée après 4 jours, alors que le poids d'acide libre à la

disposition des glucides devient supérieur à la quantité combinée.

b) L'hydrolyse de la cyanhydrine, qui est assez poussée au début, se poursuit et la synthèse avec les glucides est arrêtée assez rapidement.

Les rendements en gluco-cyanhydrine sont du même ordre ou même légèrement inférieurs à ceux notés dans les expériences où nous avons mis immédiatement en présence le poids moléculaire de HCN.

TABLEAU 28.
Résultats fournis par le témoin sans farine.

Temps	HCN libre	HCN combiné	Total	Δ
4 jours .	0,14256	0,1515	0,29406	0,44594
8 jours .	0,1944	0,1980	0,3924	0,3476
12 jours .	0,1944	0,1980	0,3924	0,3476

L'essai témoin fournit des rendements en cyanhydrine qui ne concordent pas entièrement avec ceux notés dans les essais du § 3.

a) D'une part, nous observons qu'après plus de 4 jours ils sont légèrement supérieurs à ceux obtenus dans les essais avec la farine; sur ce point les présentes recherches confirment les précédentes.

b) Seulement, pour être légèrement supérieurs, les poids d'acide combiné sont loin d'atteindre les valeurs notées précédemment : les quantités d'acide libre et combiné sont presque toujours identiques.

c) Après 8 jours, plus rien ne change, ni la décomposition de la cyanhydrine acétonique, ni la synthèse avec les glucides.

En résumé :

a) En ce qui concerne la rapidité de la synthèse avec les glucides, nous nous rapprochons davantage du glucose.

b) L'hydrolyse de l'acétonecyanhydrine se fait assez rapidement au début des essais et se poursuit lentement. Seulement, alors que le poids d'acide combiné reste plus ou moins constant, et relativement faible, la quantité d'acide libre augmente, pour atteindre 24,4 à 25,36 %.

III. -- Conclusions.

Il résulte des essais effectués avec les produits glucidiques :

1. La plus grande partie de la cyanhydrine doit être hydrolysée assez rapidement.

2. Dans certains cas, l'hydrolyse de l'acétonecyanhydrine sera moins poussée ou moins rapide. Dans cette alternative, si la teneur en acide libre est élevée et la quantité fixée par le glucide relativement faible, la farine en adsorbera davantage.

3. La décomposition de la cyanhydrine est fonction de la vitesse de réaction de ses produits d'hydrolyse, et notamment de HCN, avec le glucide.

Ce dernier fait donc en quelque sorte office de régulateur de l'hydrolyse.

Nous allons essayer de justifier ces conclusions par les considérations suivantes.

En examinant successivement les essais effectués en présence d'émulsines et sans farine, nous observons :

1. Des expériences rappelées au début de ce paragraphe ont montré que, selon la nature de la farine, la diméthylecyanhydrine est hydrolysée en grande partie après 5 jours. Les nombreux essais détaillés plus haut confirment ces expériences.

2. Les farines adsorbent graduellement une partie de l'acide mis en liberté, importante en l'absence de glucide, assez faible en sa présence.

En effet :

a) Dans les essais témoins sans glucide, la dose d'acide libre ne varie pas fortement au cours des expériences;

elle demeure à tout moment inférieure à la quantité dosée dans les essais effectués en présence de glucide;

b) La dose d'acide libre étant pratiquement constante, la cyanhydrine étant décomposée assez rapidement dès le début, il faut que des quantités croissantes soient adsorbées par la farine. Or :

α) En tablant sur ce qui a été obtenu précédemment, quand immédiatement une importante quantité de HCN était mise en présence de farine, nous totalisons près de 0,72 dans un cas et 0,69 dans l'autre;

β) Nous avons noté également que 2,5 cc de cyanhydrine doivent fournir, d'après ce que nous avons pu expérimenter, sensiblement 0,65 et 0,45 gr de HCN après 10 jours.

Les deux recherches se confirment et se complètent dans le cas de la farine 2, moins pour la farine 9.

On en déduira que si tous les éléments des recherches précédentes restent valables, les farines adsorberont graduellement des quantités d'acide inférieures toutefois à celles qu'elles peuvent retenir quand elles sont noyées dans un excès de HCN.

Une confirmation de cette hypothèse peut se trouver dans les données expérimentales résumées sous Δ. En présence de glucides, les quantités sont inférieures, à une exception près, aux poids retenus par les farines d'après les essais systématiques réalisés au cours des recherches du paragraphe précédent.

3. Les essais témoins effectués en l'absence de farine montrent nettement que la quantité de HCN mise en liberté varie selon la nature du glucide,

Le tableau suivant résume les valeurs pour cent de cyanhydrine décomposée d'après les différences observées entre le poids d'acide libérable et la somme (acide libre + acide combiné). A titre de comparaison nous éta-

blissons également le poids d'acide mis en liberté quand on met ensemble 0,5 cc d'acétonecyanhydrine et de l'eau :

TABLEAU 29.

Temps	Glucose	Miel	Mélasses	Temps	Témoin
4 jours	50 %	38,2 %	39,7 %	5 jours	44,5 %
8 jours	69 %	48,0 %	53,0 %	10 jours	70,9 %
12 jours	70 %	51,4 %	53,0 %		

On voit donc qu'en présence de glucose on atteint rapidement un maximum : environ un tiers de la cyanhydrine reste non décomposé.

Par contre, en présence de miel et de mélasses, *près de la moitié de la cyanhydrine* mise en œuvre n'est pas attaquée.

La conclusion pratique qui se dégage des essais où l'on met en présence des réducteurs et les produits de décomposition de la diméthylcyanhydrine est que la synthèse HCN + réducteurs est moins complète que lorsque le poids moléculaire de glucide est immédiatement mis en présence du poids moléculaire de HCN.

Cette conclusion est parfaitement logique.

Dans un cas la synthèse peut commencer immédiatement; ici il faut attendre l'hydrolyse graduelle du composé cyanogénétique pour que l'acide soit mis à la disposition du glucide.

Mais pour être logique cette conclusion est lourde de conséquences, car c'est le cas que nous avons à envisager le plus fréquemment dans la pratique.

C. — ESSAIS AVEC DES GLUCIDES NE CONTENANT PAS DE RÉDUCTEURS.

I. — Essais préliminaires.

Quand du saccharose et de la mélasses de betteraves telle quelle sont mis en présence, on peut se demander par

quel mécanisme se fait la fixation de HCN sur les glucides.

Celui-ci se combine-t-il directement au saccharose, ou bien aux produits d'hydrolyse du disaccharide ?

Nous ne pouvons, en effet, pas perdre de vue que dans les essais effectués en présence de farine il est vraisemblable que leur émulsine agit sur le milieu, ou peut-être que l'acide cyanhydrique lui-même n'est pas sans action sur les glucides.

Si dès lors une partie du saccharose est hydrolysée on peut prévoir que HCN se combinera de préférence à la fonction aldéhyde du glucose. Nous avons montré, en effet, que la réaction HCN + glucose est rapide et complète.

Il est donc indispensable d'examiner préalablement l'action des émulsines des farines et de l'acide cyanhydrique sur le saccharose et sur les disaccharides de la mélasse.

a) ACTION DES ÉMULSINES DE LA FARINE SUR LES GLUCIDES. — Des essais contenant des quantités de glucides identiques à celles utilisées précédemment et 2 gr de farine de manioc sont mis au thermostat à 30° dans les mêmes conditions que dans les expériences précédentes.

Les réducteurs sont dosés après 4, 8 et 12 jours. (Voir tableau 30.)

b) ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE. — Les essais sont repris, mais en remplaçant la farine par la quantité moléculaire de HCN correspondante au poids de glucide. Dans le cas présent, il est toutefois possible qu'une partie des réducteurs formés se combine immédiatement à l'acide cyanhydrique.

Il y aura donc lieu de doser :

1. La quantité de HCN libre;
2. Par différence nous connaissons le poids d'acide fixé;
3. La quantité de réducteurs libres.

TABLEAU 30.

Nature du glucide . . . Poids mis en œuvre . . .	Saccharose 12,5 gr.		Mélasse de betteraves 20,3 gr. contenant 12,5 gr. de saccharose	
	Farine 2	Farine 9	Farine 2	Farine 9
<i>Après 4 jours :</i>				
Réducteurs (glucose) . . .	1,48 gr.	0,786 gr.	1,67 gr.	0,786 gr.
Saccharose correspondant	1,12 gr.	0,7467 gr.	1,587 gr.	0,7467 gr.
<i>Après 8 jours :</i>				
Réducteurs (glucose) . . .	1,26 gr.	0,845 gr.	2,03 gr.	0,845 gr.
Saccharose correspondant	1,197 gr.	0,8028 gr.	1,929 gr.	0,8028 gr.
<i>Après 12 jours :</i>				
Réducteurs (glucose) . . .	1,235 gr.	0,94 gr.	2,21 gr.	1,235 gr.
Saccharose correspondant	1,175 gr.	0,893 gr.	2,10 gr.	1,175 gr.

Connaissant le poids de réducteurs fixés par HCN et le poids de réducteurs libres, nous pourrions estimer le poids de saccharose hydrolysé à l'intervention de HCN.

TABLEAU 31.

	HCN libre		HCN fixé	
	Saccharose	Mélasse	Saccharose	Mélasse

1. Acide cyanhydrique en gr.

Après 4 jours .	0,675	0,655	0,065	0,085
Après 8 jours .	0,675	0,648	0,065	0,092
Après 12 jours .	0,675	0,648	0,065	0,092

2. Réducteurs libres en gr.

Après 4 jours .	1,716	1,692
Après 8 jours .	1,716	1,412
Après 12 jours .	1,961	1,750

3. Saccharose correspondant en gr.

Après 4 jours .	1,63	1,607
Après 8 jours .	1,63	1,341
Après 12 jours .	1,86	1,66

En résumé nous obtenons :

TABLEAU 32.

	Saccharose			Mélasse de betteraves		
	4 jours	8 jours	12 jours	4 jours	8 jours	12 jours
Réducteurs libres .	1,716	1,716	1,961	1,692	1,412	1,750
Réduct. combinés .	0,433	0,433	0,433	0,567	0,6136	0,6136
Total	2,149	2,149	2,394	2,259	2,0256	2,3636

Si l'on admet que tout l'acide cyanhydrique fixé est entré en combinaison avec les réducteurs, on peut en déduire que 2,1 gr en moyenne du saccharose présent ont été hydrolysés.

D'autre part, les émulsines de la farine de manioc ont hydrolysé, dans les mêmes conditions, 1,2 gr de disaccharide.

Il est donc incontestable que l'acide cyanhydrique et les émulsines de la farine de manioc provoquent une hydrolyse partielle des disaccharides, ce qui était à prévoir. Seulement, avec le poids mis en œuvre, l'action diastasique des farines ne semble guère fort poussée.

c) Reportons-nous maintenant aux essais effectués au § 3, avec les mêmes glucides, quand nous cherchions à mesurer la quantité d'acide cyanhydrique combinée à divers composés organiques en présence de farine de manioc.

a) Essais sans farine. — Premier cas : En présence de saccharose :

Nous venons de constater, dans les présents essais, qu'après 100 heures il existe dans le milieu expérimental des réducteurs libres provenant de 1,60 gr de saccharose. Si l'on y ajoute la quantité supposée être entrée en combinaison avec HCN sous forme de glucoecyanhydrine, quan-

tité qui correspond à 0,4 gr de saccharose, on en déduit que 2,15 gr de réducteurs ont été formés à partir de 2 gr de saccharose.

Dans un milieu contenant des quantités plus importantes des deux constituants, *mais dans les mêmes proportions*, nous notions qu'après 48 h., 0,0362 gr de HCN avaient été utilisés dans la réaction, soit donc un peu plus de la moitié du poids utilisé après 100 heures dans les essais présents.

La concordance est donc remarquable.

Deuxième cas : En présence de mélasse de betteraves :

Après 100 heures il existe dans le milieu 1,69 gr. de réducteurs résultant de l'hydrolyse de 1,60 gr de saccharose; 0,085 gr de HCN ont été combinés à 0,567 gr de monosaccharide provenant de l'hydrolyse de 0,54 gr de saccharose. Au total 2,15 gr de saccharose ont été invertis.

Dans le milieu utilisé au cours des expériences précédentes, après 48 heures, 0,0584 gr d'acide cyanhydrique sont entrés en combinaison avec les glucides.

La concordance est tout aussi remarquable.

Des expériences conduites sur des milieux de concentration différente montrent que dans chaque cas il s'est produit une faible réaction d'addition de HCN au glucide; d'autre part, il y existe des réducteurs libres.

Il nous paraît dès lors logique de conclure que l'action de HCN sur le disaccharide se traduit par une faible hydrolyse de ce dernier.

Ainsi, l'acide cyanhydrique, après avoir dédoublé le saccharose, se trouve en présence de réducteurs et d'une quantité importante de disaccharide.

Se combinera-t-il au saccharose ou aux réducteurs : fructose ou glucose ?

Le glucose possède une fonction aldéhydrique terminale fort réactionnelle, tandis que le saccharose ne peut réagir

que faiblement, puisqu'il ne compte dans sa molécule que des fonctions alcool et oxyde.

Il est donc vraisemblable que la plus grande partie de l'acide se combinera aux réducteurs pour former des gluco cyanhydrines.

Néanmoins, en présence du poids de réducteurs formés, les rendements en gluco cyanhydrine restent particulièrement faibles.

Ceci peut s'expliquer quand on se rappelle que le saccharose, en s'hydrolysant, donne lieu à la formation d'une molécule de glucose et d'une molécule de lévulose ou fructose.

En effet, nous avons vu plus haut que le miel d'abeilles, fait d'un mélange de glucose et de lévulose, ne fixe guère des quantités fort importantes d'acide.

Si, d'autre part, on assigne au fructose les formules de Fischer, on constatera qu'il possède en 2 un groupement cétone, moins réactionnel que la fonction aldéhydique terminale du glucose.

β) *Essais en présence de farine.* — HCN ne semble pas être un poison pour les émulsines, puisque, tous les essais le prouvent, son action diastasique n'est nullement arrêtée; dans certains cas même elle est très active.

Nous avons observé que les émulsines contenues dans 2 gr de farine de manioc peuvent hydrolyser en moyenne 1,2 gr de saccharose.

Si nous additionnons les deux effets, HCN et émulsines, nous voyons qu'environ 3,3 gr de saccharose peuvent avoir été hydrolysés et qu'ainsi 3,5 gr de réducteurs peuvent avoir été mis à la disposition de l'acide cyanhydrique.

Or, nous avons noté qu'après 48 heures d'action, saccharose et mélasse de betteraves ont fixé, en présence de farine, en moyenne 12,4 % de l'acide, soit 0,1682 gr.

Théoriquement, 3,5 gr de réducteurs, ou plus spécia-

lement du glucose, auraient suffi pour fixer 0,525 gr de HCN.

Si nous admettons l'effet combiné de l'acide et de l'émulsine dans le milieu expérimental, la quantité de réducteurs formée après 48 heures sera largement suffisante pour fournir à la réaction les éléments nécessaires pour synthétiser les glucocyanhydrines et justifier leur formation.

En résumé, quand on met en présence de l'acide cyanhydrique et du saccharose, l'acide se fixera principalement aux produits d'hydrolyse de ce dernier et de préférence au glucose.

Cette observation permet de justifier une fois de plus l'opinion émise plus haut que le saccharose n'a que peu de valeur comme antidote de HCN, puisque l'acide devra hydrolyser préalablement une partie du disaccharide avant de s'y combiner.

Le tableau 33 (p. 11) résume les valeurs numériques obtenues dans les essais avec le saccharose et la mélasse de betteraves, en présence des farines 2 et 9.

II. — Commentaires des expériences.

Dans ce milieu, contenant simultanément des réducteurs, des glucocyanhydrines et du saccharose, nous nous sommes contenté de doser les réducteurs, craignant qu'en hydrolysant le saccharose la glucocyanhydrine soit détruite.

Nous essaierons d'établir le bilan de la réaction en partant des données consignées dans le tableau 33 et de celles fournies par les essais préliminaires.

Rappelons que nous avons mis en présence une quantité de diméthylcyanhydrine pouvant libérer 0,74 gr de HCN, 2 gr de farine et des glucides.

Au cours des essais de synthèse du § 3 nous avons pu expérimenter que les disaccharides sont peu réactionnels

TABLEAU 33.

Glucides non réducteurs.

Nature du glucide mis en réaction Quantité de glucose mise en réaction HCN dans 2,5 cc. de diméthylcyanhydrine.	Saccharose 9,4 gr. 0,74 gr.		Mélasse de betteraves 20,3 gr. (1) 0,74 gr.				
	Farine 2	Farine 9	Farine 2	Farine 9			
Designation de l'échantillon							
Essais avec farine et glucides.							
HCN libre	après 4 jours	0,4985	0,4917	0,412	0,3376	0,4188	0,3760
	après 8 jours	0,4431	0,1685	0,385	0,3160	0,3904	0,3510
	après 12 jours	0,4053	0,1350	0,385	0,3076	0,3950	0,3376
Réducteurs libres (en saccharose)	après 4 jours	1,427	4,451	0,857		0,615	
	après 8 jours	1,758	4,663	1,283		1,067	
	après 12 jours	1,746	4,725	1,335		1,435	
Essais témoins sans farine.							
HCN libre	après 4 jours		0,2268		0,4254	0,3936	
	après 8 jours		0,2630		0,4090	0,3818	
	après 12 jours		0,2402		0,3972	0,3540	
Réducteurs libres (en saccharose)	après 4 jours		1,035			0,7370	
	après 8 jours		1,330			1,0670	
	après 12 jours		1,615			1,2450	
Essais témoins avec la farine sans glucides.							
HCN libre	Farine 2		Farine 9				
	après 4 jours	0,2470	0,2134				
	après 8 jours	0,2618	0,2818				
	après 12 jours	0,2618	0,2754				

(1) Quantité qui correspond sensiblement à 9,4 gr. de saccharose. La mélasse ne dose que des traces de réducteurs

envers HCN. Puisque la diméthylcyanhydrine est presque complètement hydrolysée et que peu de glucides entrent en réaction, il doit exister dans le milieu une dose importante d'acide libre. C'est ce que confirme l'expérience dans les deux cas. Seulement, il n'est pas exclu que les farines en retiennent une certaine partie.

Si l'on admet que toute la cyanhydrine est décomposée, il résulte des essais que de 0,51 à 0,47 gr doivent être retenus par la farine; par contre, si nous nous en référons aux chiffres fournis par des expériences précédentes, nous ne devrions atteindre que 0,4 et 0,2.

Puisque, d'une part, l'hydrolyse de la cyanhydrine est rapide et assez complète dès le début des expériences, que les farines trouvent à leur disposition une quantité d'acide telle qu'elles peuvent en adsorber la quantité qui leur convient, il est vraisemblable que la synthèse avec les glucides pourra se poursuivre normalement.

1. SACCHAROSE. — Les poids d'acide combiné doivent être sensiblement les suivants :

	Farine 2	Farine 9
Après 4 jours .	0,0485	0,0217
Après 8 jours .	0,1187	0,1133
Après 12 jours .	0,1565	0,1404

Comme le milieu contient des réducteurs provenant de l'hydrolyse du saccharose par les émulsines et par HCN lui-même, on peut estimer approximativement les quantités de réducteurs et de saccharose combinés.

Le poids de HCN combiné aux glucides ne doit guère être fort élevé. Les rendements en gluco-cyanhydrines paraissent cependant devoir être supérieurs à ceux notés dans les essais préliminaires consignés plus haut.

Poids approximatifs de réducteurs combinés :

	Farine 2	Farine 9
Après 4 jours .	0,3235	0,1447
Après 8 jours .	0,7917	0,7557
Après 12 jours .	1,0439	0,9365

En présence de HCN naissant, le saccharose ne s'est pas révélé meilleur antidote qu'en présence d'une grande quantité de HCN liquide.

2. MÉLASSE DE BETTERAVES. — Dans un milieu contenant de la mélasse de betteraves telle quelle, il est moins aisé d'estimer la marche de la réaction.

A première vue les résultats sont même déconcertants.

Malgré la présence de farine, qui peut en adsorber une certaine partie, la quantité d'acide libre est particulièrement élevée. Tenant compte de ce que peut retenir la farine et du poids d'acide libre, on n'est pas loin d'atteindre la quantité théorique de 0,74 gr dans les deux séries d'essais. On en déduira que peu de HCN sera transformé en glucocyanhydrine.

La conclusion qui s'en dégage est qu'il doit exister dans la mélasse des composés favorisant l'hydrolyse de la diméthylecyanhydrine, pour fournir HCN libre.

La mélasse est donc à proscrire comme antidote, parce que, non seulement elle hydrolyse fortement la cyanhydrine, mais qu'en sa présence peu d'acide libéré est fixé.

§ 5. Comparaison des résultats obtenus dans chaque série d'essais.

Avant de tirer de nos recherches les conclusions qu'elles appellent, il est indispensable de mettre en regard les résultats obtenus dans chaque groupe d'essais et d'en tirer les enseignements qu'ils comportent.

1. L'action des émulsines contenues dans la farine de manioc sur la diméthylcyanhydrine et sur l'amygdalosite est-elle identique *dans tous les cas* ?

Le tableau suivant, résumant les résultats obtenus dans les mêmes conditions de température et de durée, permet de répondre à cette question :

TABLEAU 34.

Numéro d'ordre des échantillons	Action sur l'amygdalosite		Action sur la diméthylcyanhydrine	
	5 jours	10 jours	5 jours	10 jours
1	++	++	++	++
2	++	++	++	++
3	++	++	+	—
4	—	tr.	++	++
5	+	++	+	++
6	tr.	tr.	++	++
7	++	++	+	++
8	++	++	—	—
9	+	++	—	—
10	++	++	—	—
11	++	++	++	—
12	tr.	tr.	—	—

Après 5 jours, dans 8 cas sur 12, il semble y avoir concordance d'action plus ou moins prononcée. Cette concordance ne perdure que dans 6 cas sur 12, si l'on prolonge la durée des expériences jusqu'à 10 jours.

Quand on ne se trouve pas en présence de résultats nettement contradictoires, comme réaction fortement positive d'un côté, opposée à une inaction complète de l'autre, on peut, à notre avis, invoquer la nature et les conditions des expériences.

En effet :

α) On observe qu'à la longue une trace d'émulsine parvient toujours à hydrolyser une quantité d'amygdalosite suffisante pour que le réactif picro-sodique de Guignard soit influencé;

β) Les essais préliminaires ont montré à suffisance que l'action de l'émulsine sur la diméthylcyanhydrine est très rapide : dans la majorité des cas elle est pratiquement terminée après 5 jours;

γ) Il est encore indispensable de tenir compte du fait que nous opérons en milieu aqueux. Force nous est donc de comparer les résultats obtenus à ceux fournis dans les mêmes conditions par une quantité identique de cyanhydrine et d'eau. Or, nos expériences ont montré que l'eau a sur la cyanhydrine une action hydrolysante très prononcée; mais, à l'encontre de l'émulsine, elle est lente et graduelle. Il en résulte qu'après 10 jours la quantité de HCN libérée à l'intervention de l'émulsine — compte tenu de l'action de l'eau — sera proportionnellement plus faible qu'après 5 jours. Cette période suffit à l'émulsine pour faire sentir son action maximum, alors que dans l'essai témoin l'eau continue à agir dans des proportions qui ne diffèrent pas sensiblement de celles qui caractérisent le début des expériences.

Quoi qu'il en soit, il n'est nullement permis de mettre sur le même pied l'action des émulsines de tous les échantillons de manioc sur l'amygdalosite et l'action des mêmes diastases sur l'acétonecyanhydrine.

Cette mise au point faite, voyons ce que nous pouvons conclure de l'ensemble des essais, en tenant compte de la *nature* des échantillons soumis aux expériences :

α) Une similitude d'action complète se remarque dans le premier tiers;

β) Une similitude plus ou moins rapprochée dans le deuxième tiers;

γ) Dans le dernier tiers les résultats semblent être contradictoires.

Or, similitude parfaite et similitude plus ou moins approchée sont le fait de ces échantillons où l'on a observé une action rapide et poussée de la diastase sur la cyanhydrine. Mais ce sont aussi des échantillons formés de farines, de féculs, ainsi que de carottes où domine fortement la dose d'épiderme; à une exception près, des produits manufacturés.

On serait tenté d'en déduire :

ou bien que l'élément diastasique, qui agit sur la cyanhydrine, est, si pas identique, du moins semblable par ses effets à celui qui, dans le dédoublement de l'amygdalosite, hydrolyse l'aglycone pour libérer HCN (cfr. la d-oxynitrilase de Rosenthaler);

ou bien que dans la farine la réaction diastasique, conduisant à la décomposition, n'est pas contrecarrée par l'action d'autres constituants qui peuvent agir dans la carotte entière ou non manufacturée.

On serait ainsi amené à dire que, lors des opérations qui conduisent à la préparation de farine commerciale, ces éléments peuvent être éliminés ou détruits partiellement.

Nous croyons trouver une confirmation de cette manière de voir dans la différence de comportement des échantillons 7 et 10, ainsi que dans des recherches que nous allons détailler plus loin.

L'échantillon 7 est une fécule préparée au laboratoire à partir de carottes originaires du Katanga, dont un échantillon moyen a été examiné séparément sous le numéro 10.

Les résultats fournis par ces deux lots sont tout à fait différents, tant au point de vue de l'action des émulsines sur la diméthylecyanhydrine que sur l'amygdalosite. Dans l'échantillon 7, l'émulsine a une action favorable sur l'hydrolyse de l'oxynitrile, confirmant l'action hydro-

lysante de l'amygdalosite. Dans l'échantillon 10 elle paraît être sans action sur l'oxynitrile, alors qu'elle agit fortement sur l'amygdalosite.

En résumé, et ceci peut servir de conclusion à cette première partie, il semble qu'en manufacturant la farine de manioc, un ou des constituants diastasiques qui favorisent l'hydrolyse de l'aglycone synthétique de l'hétéroside du manioc soient détruits ou éliminés.

2. Certaines farines ont donc une action très nette sur la décomposition de l'acétonecyanhydrine en ses constituants. Ce sont, notamment, les échantillons 1 et 6.

D'autres, les échantillons 9 et 12, ont une action moins nette, 9 étant plus actif que 12.

Les recherches sur la synthèse de HCN avec les glucides réducteurs en général, et le glucose en particulier, ont permis de grouper les farines soumises aux expériences en deux groupes :

a) 1 et 6, où la synthèse est assez rapide;

b) 9 et 12, où la synthèse est plus lente, mais plus parfaite.

Les séries de recherches rappelées jusqu'ici fournissent des résultats remarquablement concordants :

TABLEAU 35.

	Décomposition de l'acétonecyanhydrine (voir § II de ce travail)	Synthèse glucose + HCN (voir § III de ce travail)
Farine 1.	+ +	+
Farine 6.	+ +	+
Farine 9.	+	+ +
Farine 12	+	+ +

On en déduira, ou bien que dans la farine 12, et surtout dans la farine 9, les émulsines synthétisantes dominent et que les hydrolysantes sont moins fortes; ou bien que dans les farines 1 et 6 les émulsines hydrolysantes ont la pré-

dominance, alors que les synthétisantes sont moins actives.

Cette subtilité, que l'on caractérisera peut-être de « byzantine », fournit pourtant la confirmation de l'opinion émise plus haut.

Rappelons d'abord que les farines 1 et 6 sont des produits commerciaux, manufacturés, ayant donc subi une préparation qui peut avoir éliminé une certaine partie des émulsines présentes.

La farine 9, au contraire, provient de carottes entières moulues au laboratoire.

L'échantillon 12 résulte de la mouture de carottes entières et rouies. Les résultats fournis par les essais en présence de cette farine sont intermédiaires entre ceux obtenus avec les farines 1 et 6 et l'échantillon 9.

Il devient donc de plus en plus probant que la préparation doit avoir enlevé une partie des émulsines synthétisantes, pour laisser prédominer les hydrolysantes.

Peut-on dès lors interpréter les réactions qui se produisent dans les essais avec l'acétonenitrile par une prédominance de la « resynthèse » de HCN avec l'acétone, due à de l'émulsine synthétisante, sur la décomposition de la cyanhydrine à l'intervention des émulsines hydrolysantes ?

a) Quand on met en présence de l'acétone et HCN, les émulsines ne paraissent pas avoir une grande influence sur la synthèse. Les essais préliminaires, détaillés au début du § 3, ont montré que les rendements en acétonenitrile sont même supérieurs dans les milieux sans farine. Loin d'avoir une action favorable sur la synthèse, dès que la cyanhydrine est formée, les émulsines en hydrolysent lentement une partie. Une augmentation de température favorise l'hydrolyse.

b) Dans les essais de décomposition de la diméthylcyanhydrine par les émulsines (§ 2) nous avons mis en

présence de la farine et de la cyanhydrine synthétique. Les émulsines la dissocieront en acétone et HCN. Il n'y a aucun doute que la réaction soit réversible, puisque les essais du § 3 ont montré que la synthèse de ces deux composés s'est effectuée rapidement et avec de bons rendements, même en présence d'émulsines qui ne font sentir leur action qu'après quelques heures.

c) Revenons maintenant à la décomposition de l'acétonitrile. Dès qu'une certaine quantité de cyanhydrine est resynthétisée, les émulsines la décomposent. D'autre part, pour les besoins de nos recherches, nous avons fait passer un courant d'air dans les flacons, courant d'air qui a éliminé une grande partie de HCN libre au moment des essais et partiellement retenu par la farine (1). Les récipients sont ensuite remis au thermostat. Une nouvelle partie de l'acétonitrile sera décomposée, alors qu'une partie des composants peut se recombinaison. Seulement, après quelque temps un nouveau passage d'air éliminera l'acide libre.

Il y aura donc chaque fois un arrêt dans la resynthèse. Une nouvelle décomposition partielle de l'acétonitrile sera nécessaire pour provoquer une nouvelle combinaison des composants. Il devient plus que probable que nous n'aurons jamais des réactions complètes ni dans un sens ni dans l'autre.

Quand, après 10 jours, nous établissons le bilan des réactions, il résulte que dans une série d'essais une plus grande partie de HCN a été éliminée que dans l'autre. Or, les faibles rendements en HCN se notent précisément dans ces échantillons qui paraissent être actifs dans la synthèse de certains glucides avec HCN; ce sont des produits non manufacturés.

(1) F. SCHOORS signale qu'après aération les farines de seigle et de froment ont perdu tout l'acide cyanhydrique qu'elles contenaient. Ces essais ont été effectués en présence de très peu d'acide. Nous opérons évidemment sur de plus grandes quantités, ce qui nous oblige à certaines réserves quant à l'élimination totale.

CHAPITRE V.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les carottes de manioc récoltées dans la Colonie et expédiées en Europe sous cette forme contiennent-elles encore des produits toxiques en quantité suffisante pour que leur emploi dans l'alimentation soit à proscrire ou à envisager avec circonspection ? Quels sont, dans cette dernière éventualité, les composés, de préférence produits non toxiques, même alimentaires, qu'on pourrait ajouter aux aliments à base de ces racines pour annihiler l'action nuisible de HCN libre ou libérable par les enzymes présents ?

C'est en nous efforçant de répondre à ces questions, que se posent simultanément l'exportateur et l'importateur de produits coloniaux, que nous avons voulu apporter une contribution à l'étude de la toxicité des manioes au Congo belge.

Les conclusions qui se dégagent des recherches exposées plus haut sont doubles : d'ordre scientifique, déductions directes des expériences menées au laboratoire; par extension, conclusions pratiques pour la préparation de produits à base de manioc en vue de leur utilisation dans l'alimentation.

A. — **SCIENTIFIQUES.**

Comme les carottes de manioc sèches, telles qu'elles arrivent en Europe, ou les produits préparés en Afrique, ne contiennent que rarement des quantités d'hétérosides telles que leur extraction soit possible, nous avons été tenu d'effectuer les expériences sur des produits synthétiques. Nous avons exposé en détail, autre part (chapitre III), les motifs qui nous ont engagé à poursuivre

les essais sur l'aglycone synthétique du linamaroside-phaséolunatoside.

Nous visions surtout à mesurer l'action des émulsines, encore existantes dans des carottes et des farines, sur ce composé synthétique, sur la réaction de l'acide cyanhydrique, résultant de son hydrolyse, avec certains composés aldéhydiques ou cétoniques et, par extension, glucidiques. Ceci a donc nécessité l'étude préalable de l'influence qu'exercent les mêmes émulsines sur la synthèse de HCN avec divers corps chimiques.

Détail opératoire qu'il importe de ne pas perdre de vue : Toutes les expériences ont été effectuées sur le milieu complet, comportant les émulsines à côté d'amidon, éventuellement de cellulose, de matières azotées, de cendres et non sur les diastases extraites.

Nous jugeons, en effet, que, dans le cadre de notre étude, ce n'était pas l'action des émulsines pures, cas qui ne se présentera guère dans la pratique, mais bien l'action de ces dernières *avec leur support naturel*, qu'il était intéressant de connaître.

C'est de cette dernière condition que nous aurons à nous écarter le moins possible.

Il est clair que les données expérimentales ne présenteront nullement une valeur absolue. Elles renseignent cependant suffisamment sur la réaction qu'auront, selon toute vraisemblance, les aliments à base de carottes de manioc contenant encore de faibles quantités de produits cyanés.

Quels sont les résultats de ces essais ?

a) Les 12 échantillons de farine ou de carottes de manioc que nous avons à notre disposition ont réagi positivement en présence d'amygdalosite. Ils contiennent donc tous, dans des proportions plus ou moins importantes, des émulsines qui hydrolysent totalement ou par-

liellement cet hétéroside avec mise en liberté de HCN (chapitre IV, § 1).

b) Une fois fixé sur la présence d'émulsines, actives envers l'amygdalosite, dans les différents échantillons, nous avons fait agir, dans les mêmes conditions, et à défaut de l'hétéroside des carottes de manioc, la diméthylcyanhydrine, aglycone synthétique de ce dernier. Après un certain temps la cyanhydrine est décomposée en ses constituants, partiellement ou dans des proportions très importantes, selon la nature de la farine. Ces expériences, outre qu'elles montrent le pouvoir hydrolysant des émulsines contenues dans les lots de farine, ont permis d'établir une discrimination entre ces derniers. Tous les produits manufacturés, farines commerciales ou indigènes, contiennent des émulsines dont l'action se traduit par une forte mise en liberté de HCN. Dans les essais effectués en présence de carottes entières, pelées et même rouies, moulues au laboratoire, mais ne répondant pas à la définition de farines commerciales, la dose d'acide mise en liberté est plus faible (chapitre IV, § 2).

c) Ces résultats acquis, nous avons cherché à connaître comment réagit HCN avec certains composés aldéhydiques et cétoniques, dans un milieu contenant du manioc (chapitre IV, § 3).

Le but réel de ces expériences était de trouver un produit chimique, non toxique lui-même, réagissant rapidement avec HCN, pour donner des composés moins toxiques pouvant être éliminés.

Des essais ont été entrepris avec l'acétone, l'aldéhyde benzoïque, le glucose, le saccharose, le miel d'abeilles, la mélasse de betteraves sous différentes formes. Il en est résulté qu'en présence de farine de manioc le glucose s'unit à HCN avec d'excellents rendements, quelles que soient la température et la concentration du milieu en HCN. L'action favorable du milieu sur la synthèse s'ob-

serve le mieux quand la durée des expériences n'excède pas 50 à 75 heures, que la température ne dépasse pas 30° et que la teneur en HCN reste au-dessous de 1 $\frac{1}{2}$ fois son poids moléculaire pour le poids moléculaire de glucose présent.

Le saccharose et les disaccharides réagissent très faiblement avec HCN. Ceci ne doit pas nous étonner outre mesure, puisqu'ils ne possèdent guère, dans leur molécule, de groupement fort réactionnel envers HCN. S'ils parviennent néanmoins à en fixer une certaine dose, c'est grâce à la présence, dans le milieu, de réducteurs formés préalablement par les émulsines de la farine elle-même et partiellement par HCN.

Tout comme dans les essais précédents, on peut établir très nettement un parallèle entre la nature des échantillons de manioc, ajoutés au milieu, et les résultats des expériences.

Les produits manufacturés contiennent des diastases dont l'action semble moins persistante que celle des émulsines existant dans les carottes brutes. Ceci vient entièrement confirmer l'opinion défendue plus haut, en permettant de soupçonner que les émulsines synthétisantes paraissent avoir souffert le plus de la préparation de la farine.

d) Quand on met en présence de l'acétonecyanhydrine, aglycone synthétique du manioc, et les différents glucides expérimentés, d'autre part, en vue de mesurer l'action de HCN naissant sur les sucres employés, la réaction se poursuit conformément aux observations précédentes. Le résultat final permet de juger, une fois de plus, de l'influence du milieu sur la réaction (chapitre IV, § 4).

On peut dire, *a priori*, que la synthèse sera moins rapide que lorsque immédiatement les glucides sont mis en présence d'un excès de HCN. D'autre part, comme l'hydrolyse de la diméthylecyanhydrine varie très forte-

ment selon la nature de la farine, la synthèse de la glucocyanhydrine, aux dépens de HCN naissant, ne se fera que fort graduellement : les rendements varieront d'un échantillon à l'autre.

Telles sont les grandes lignes des résultats obtenus au cours de nos recherches.

Afin d'éviter tout malentendu, il est indispensable de bien mettre les choses au point.

Il serait fort hasardeux de vouloir expliquer les propriétés légèrement divergentes des deux groupes de farines rien que par une différence fondamentale de la nature des émulsines présentes.

Il est plus conforme à la réalité, croyons-nous, de parler de *prédominance* ou de *doses* d'émulsines dans un *milieu spécial*.

En effet, le traitement qu'ont subi les carottes fraîches de manioc, pour donner lieu à de la farine comestible, peut avoir causé la destruction ou l'élimination de certaines diastases. Mais il est clair, même si l'on admet que les unes sont plus sensibles que les autres, qu'il y aura toujours en présence des émulsines aux propriétés synthétisantes et hydrolysantes. Nos expériences montrent que les dernières paraissent fort actives.

La carotte entière, par contre, a pu sécher lentement et n'a subi aucun traitement préalable. Il est dès lors à prévoir que la plus grande partie des diastases a été conservée. Ainsi, nous constatons une prédominance des émulsines synthétisantes, ou une action moins intense des émulsines hydrolysantes.

C'est donc par une question de *dose* qu'il y a lieu d'expliquer le mode de comportement différent des deux genres de farines de manioc.

Quand les émulsines sont mises en présence d'acétone-cyanhydrine, les hydrolysantes, qui semblent prédominer

dans les farines proprement dites, voient leur action contrecarrée faiblement par les synthétisantes. Dans les carottes entières, les émulsines hydrolysantes agissent sur les composés mis en leur présence, mais d'autres diastases, qui semblent exister en plus grande proportion dans ces échantillons, ont une action favorable sur la resynthèse assez rapide des composants mis en liberté.

Si maintenant on met les farines dans un milieu, en vue de mesurer leur action sur la synthèse de HCN avec une cétone ou une aldéhyde, logiquement on peut s'attendre, dans le premier cas, à une décomposition partielle des composés synthétisés, ce qui s'observe par une plus grande dose de HCN libre dans l'essai; dans l'autre cas, la décomposition des produits synthétisés se fera faiblement ou pas du tout, et le poids d'acide libre sera beaucoup moins important.

Des observations développées plus haut nous sommes en droit de tirer des enseignements qui, à première vue, pourront paraître fort inattendus.

Par principe, dans toute farine de manioc bien préparée il ne peut plus exister d'hétéroside, ou, s'il s'en trouve encore, il faut que ce soit dans des proportions tellement faibles qu'on puisse négliger son action toxique.

Par contre, rien ne s'oppose à ce que les carottes entières sèches en contiennent encore.

Tous les échantillons de carottes entières examinés au cours de nos recherches ont montré que leurs émulsines hydrolysent faiblement la diméthylcyanhydrine, aglycone synthétique de l'hétéroside, et aussi sa seule partie toxique. Elles ont sur la synthèse de la glucocyanhydrine, à partir de HCN et du glucose pur, une action plus favorable que les différentes qualités de farine de manioc livrées dans le commerce. Les glucocyanhydrines — tous les auteurs sont d'accord sur ce point — sont beaucoup

moins toxiques que les hétérosides cyanogénétiques : elles peuvent être éliminées de l'organisme comme telles.

Mais, nous objectera-t-on avec raison, ces essais ont été effectués avec l'aglycone synthétique, dont le comportement ne sera pas nécessairement identique à celui de l'hétéroside.

Parfaitement; mais ceci ne détruit nullement notre argumentation.

Il s'agit, en réalité, du mode de comportement des produits toxiques résultant de la décomposition de l'aglycone ou de l'hétéroside : HCN à côté d'acétone. En présence d'hétéroside il y aura un peu de glucose.

A ces produits de décomposition nous ajoutons du glucose qui fixera HCN pour donner de la glucocyanhydrine : synthèse qui se fait avec de bons rendements même en présence des produits d'hydrolyse de l'aglycone.

Que se passe-t-il quand le milieu contient des hétérosides ?

Les recherches de ter Meulen (1905), de Couch et Briese (1939) ont montré que si à la solution d'un hétéroside on ajoute le glucide qui sera mis en liberté lors de son hydrolyse diastasique, celle-ci sera retardée.

Si donc à un milieu contenant le phaséolunatoside de la racine de manioc on ajoute du glucose, on peut prévoir que l'hydrolyse ne se fera que graduellement.

Mais il y a lieu d'établir une distinction.

En présence de farine proprement dite, l'hydrolyse se poursuivra normalement; nos recherches ont montré que l'aglycone est décomposée avec de bons rendements en un temps relativement court.

En présence de carottes entières ou non manufacturées, l'hydrolyse de l'aglycone synthétique est fortement retardée. On peut donc prévoir que s'il existait encore des hétérosides dans les carottes entières et qu'on y ajoute du

glucose, la mise en liberté de HCN sera lente, d'une part, à cause de la présence du glucide, mais aussi à cause de la nature du milieu.

Rien ne nous autorise à croire que ce même milieu s'opposera à ce que HCN soit graduellement combiné au glucose, et cela d'autant mieux que les émulsines paraissent avoir une action fort active sur la synthèse de la gluco-cyanhydrine.

Les produits à base de manioc posséderaient donc eux-mêmes, à condition d'ajouter du glucose au milieu, le moyen de se prémunir contre l'intoxication.

Les carottes entières sèches et non manufacturées semblent posséder cette propriété à un haut degré, les farines préparées, à un degré moindre, car leur pouvoir hydrolytique paraît plus élevé.

Loïn donc d'infirmer nos conclusions, les considérations théoriques et pratiques évoquées paraissent au contraire les confirmer.

B. — CONCLUSIONS PRATIQUES.

1. Toxicité probable des carottes de manioc en présence de glucose.

Pour éviter que les expériences soient trop entachées d'erreurs, nous les avons toujours menées dans un volume relativement faible et sur des quantités proportionnellement élevées de HCN par rapport à celles qui peuvent se présenter dans la nature.

Ainsi, 1,35 gr de HCN, utilisés dans les essais de synthèse, peuvent provenir en réalité de 12,4 gr d'hétéroside; les 0,74 gr contenus dans 25 cc de cyanhydrine, mis en réaction dans les expériences de décomposition ainsi que dans les essais de synthèse à partir de HCN naissant, sont mis en liberté par 6,8 gr d'hétéroside. Il est clair que des teneurs de cette importance ne sont guère atteintes dans la pratique. Ainsi, dans les carottes de manioc fraîches, la dose maximum de HCN notée ne dépasse pas 0,08 %, soit

donc 800 mgr, pour un kilo de matière. Selon Clark (*vide supra*), à la Côte de l'Or, la teneur en HCN des variétés indigènes et introduites oscille entre 0,0567 et 0,0051 %.

Partons de la teneur de 0,08 %, particulièrement élevée, et supposons qu'on prépare un aliment en râpant finement un kilo de carottes fraîches, avec ses 800 mgr de HCN, admettant, bien entendu, que tout cet acide s'y trouve à l'état libre et qu'aucune perte ne soit intervenue pendant la préparation de l'échantillon.

Si à cet aliment on ajoute 5,4 gr de glucose, après 1 heure, à 25-27°, 12 % de l'acide seront éliminés, après 3 heures, 24 % et après 24 heures 60 %.

Il suffirait ainsi de laisser séjourner pendant 24 heures la mixture intime de manioc finement haché et de 5,4 gr de glucose pour que 60 % de l'acide libre soient inactivés et transformés en glucocyanhydrine moins toxique. Il restera donc toujours à l'état libre ou non hydrolysé, ou retenu par l'amidon, 40 %, soit 0,320 gr de HCN.

Si cet aliment glucosé est consommé en une fois, il y aura nécessairement issue fatale. Elle aurait été foudroyante avec l'aliment non glucosé. Mais si l'on en consomme le quart, soit 250 gr, il n'y aura guère de suites fort fâcheuses.

Évidemment, cet exemple peut être taxé de pessimiste et d'irréel. Il suppose, en outre, que la carotte a été extraite du champ et immédiatement préparée et que pendant ce temps elle n'a pu perdre la moindre trace de son acide combiné sous forme d'hétéroside.

La réalité sera probablement fort différente.

Les pertes en HCN seront inévitables et importantes au cours des manipulations. Il ne faut évidemment pas perdre de vue que l'autolyse commence dès que les connexions naturelles ont été rompues et que diastases et hétérosides arrivent en contact : phénomènes qui se produiront dès la récolte.

D'autre part, quand les carottes sont râpées et débitées, il est évident que l'acide libéré pourra se volatiliser partiellement.

Il en résulte donc qu'en nous rapprochant de la réalité nous nous éloignons des suites fâcheuses de l'exemple discuté plus haut.

Outre les pertes inévitables en HCN, il faut encore tenir compte que souvent la carotte de manioc est décortiquée, opération qui élimine des quantités importantes d'acide, puisque l'écorce est proportionnellement plus riche en composés cyanogénétiques. Certains auteurs affirment que les carottes pelées et fraîches renferment au maximum 200 mgr de HCN.

Dans ces conditions, après avoir été pendant 24 heures en contact avec du glucose, un kilo de carottes pelées et débitées pourra être consommé en une fois sans danger grave.

On nous objectera encore qu'il n'entre pas dans les habitudes de préparer à l'avance le manioc comme nous venons de le supposer pour les besoins de notre argumentation.

Le cas à prévoir est celui où du manioc frais serait présenté en même temps que du glucose.

Si l'on admet que 3 heures s'écoulent depuis le moment où les aliments sont pris par le bétail et qu'ils sont digérés dans l'estomac, un kilo de manioc pelé contiendrait encore, après ce temps, 150 mgr de HCN. Quant à l'alimentation humaine, si l'on prescrit 1 kg de manioc par jour, cette ration est prise en trois fois.

Si maintenant nous examinons les réactions des farines et des produits secs non manufacturés arrivant en Europe, en admettant également que 3 heures s'écoulent entre le moment où l'aliment est additionné de glucose et le moment où il descend dans l'estomac, un kilo de farine

pourrait contenir *plus de 100 mgr de HCN libre pour pouvoir être consommé sans danger.*

Des quantités de cette importance n'ont jamais été signalées dans les produits les plus suspects.

Naturellement, quand les quantités consommées sont moindres, le danger devient inexistant, d'autant plus qu'il faut encore tenir compte du fait que HCN, qui est consommé en même temps que du glucose, peut continuer à se combiner, dans le milieu stomacal, au glucide ingéré et à ceux que la saccharification de la farine y produit. Les quantités de cyanhydrine formées dans ces conditions, même si elle ne sont guère importantes, seront loin d'être négligeables, puisque s'il suffit d'un léger excès pour provoquer une intoxication, il suffit bien souvent aussi qu'une faible quantité de HCN soit éliminée pour que la dose ne soit plus létale.

2. Préparation de produits en vue de l'exportation.

L'exposé que nous venons de faire montre que beaucoup de difficultés deviennent inexistantes quand le manioc est bien préparé.

Le manioc est un excellent aliment dont on doit tirer parti; malheureusement il est toxique. Il importe donc de faire en sorte que les aliments à base de manioc soient le moins toxiques possible : de là la nécessité impérieuse d'une bonne préparation.

Si, malgré une préparation soignée, il continue à exister de faibles quantités de composés cyanogénétiques, il suffira d'ajouter à l'alimentation des quantités *proportionnellement insignifiantes* de glucose pour conjurer le danger.

Les consommateurs européens exigent des racines pelées avant le séchage, disions-nous plus haut.

Nous n'avons pas à juger de l'opportunité de cette exigence, basée probablement sur l'observation que la

plus grande partie de l'hétéroside est logée dans l'écorce.

Toujours est-il que de nombreux essais ont prouvé que même les carottes entières ne contenaient ni HCN libre ni hétéroside. D'autre part, des expériences ont montré que les carottes non manufacturées possèdent des propriétés que ne montrent pas les farines proprement dites.

Dans la préparation soit de la farine, soit de carottes destinées à l'alimentation, l'essentiel est de provoquer la décomposition du principe toxique. A cet effet il est indispensable que hétéroside et enzyme puissent venir en contact.

Nous avons signalé au début de ce travail l'action autolytique des cellules diastasiques. Cette action, il importe de la favoriser en déchirant les tissus. Car si le séchage fait dans les conditions habituelles conduit à une perte en HCN, celle-ci n'est cependant pas toujours suffisante pour enlever au produit sa toxicité.

Cette opération peut se faire de deux façons : par rouissage et par un séchage rationnel.

Quant il s'agit de marchandises destinées à l'exportation, on ne peut guère procéder au rouissage, celui-ci laissant à la carotte une odeur *sui generis* très désagréable qui la fera déprécier ou refuser.

Nous avons rappelé au début de ce mémoire que, d'après les recherches de Heidt, quand on expose au soleil des produits contenant des hétérosides, ceux-ci sont hydrolysés avec mise en liberté de réducteurs.

Nous croyons ainsi que le meilleur moyen d'obtenir une marchandise exempte de produits toxiques et gardant un bel aspect est d'opérer comme suit :

La racine, préalablement pelée ou non, est débitée en cossettes ou en cubes. Ceux-ci seront exposés au soleil pendant toute la journée. Pour éviter l'action de l'humidité nocturne, la marchandise sera rentrée à la tombée du jour. Le lendemain, ou déjà la nuit même, la dessiccation sera parachevée dans une étuve à air chaud, où la

température ne dépassera guère 35-40° : des températures plus élevées pourraient donner à la marchandise un aspect brûlé et brunâtre. On peut prévoir que vers 70-80° les enzymes seront détruits.

S'il s'agit de produits destinés à la consommation immédiate sur place, il importe d'entailler profondément ou de débiter la carotte, de la laisser séjourner dans une grande quantité d'eau froide, dont on se débarrassera après l'opération.

Quand nous parlons de *cossettes*, spécifions qu'il est préférable de présenter des morceaux le plus petits possible, comme ceux qui sont débités en sucrerie en vue de la diffusion du sucre des betteraves sucrières ou que les agriculteurs belges hachent au coupe-racines pour leur bétail.

Outre que la matière ainsi préparée séchera beaucoup plus rapidement, elle aura l'avantage de mettre en contact, *sur une grande surface*, les enzymes et l'hétéroside, ce qui favorisera l'action diastasique.

Actuellement, sur la place d'Anvers, on entend par *cossettes* des morceaux de 10 à 15 cm de long sur 4 à 5 cm d'épaisseur, obtenus en coupant la carotte en quatre.

Sur le marché de Marseille on traite une qualité dite « bouchons » qui est faite de petits cubes de 3 à 4 cm. taillés dans de petites carottes décortiquées. Les *cossettes*, qui ont 3 mm d'épaisseur, sont débitées dans les déchets et dans les carottes plus grosses.

Les courtiers en produits coloniaux estiment qu'il est indispensable de présenter des *cossettes* de manioc bien sèches et exemptes de moisissures de tout genre. Ce résultat s'obtiendra aisément si le séchage peut se faire rapidement et surtout si l'on empêche que rosée et serain viennent rendre au produit une dose d'humidité qui nécessitera un séchage plus prolongé. Le conditionnement de marchandises humides fera, pour le surplus, éclore toute une microflore au cours du transport.

SAMENVATTING.

Deze over Congo-Cassavewortels handelende studie is onderverdeeld in :

een algemeen gedeelte, de hoofdstukken I, II, III bevattend;

een zuiver scheikundig gedeelte (hoofdstuk IV) waarin de op het laboratorium verrichte proeven zijn opgenomen;

een laatste gedeelte gewijd aan de uit bovengenoemd onderzoek afgeleide wetenschappelijke en praktische gevolgtrekkingen.

In het eerste algemeen gedeelte wordt herinnerd dat het giftig bestanddeel der Cassavewortels een heteroside is dat, door hydrolyse van het aglycone, blauwzuur kan leveren. De hoeveelheid, in de wortels aanwezig heteroside, stelt dus een uiterst belangrijke voorwaarde vast voor hun gebruik als voedingsmiddel. Daarom wordt de aandacht gevestigd op de factoren die dezes vorming in de plantcellen kunnen beïnvloeden. Anderzijds, zijn de schrijvers het niet eens over het nut van heterosiden. De eene vindt ze zelfs broodnoodig, terwijl de andere ze aanziet als afvalproducten. In de plant vindt men, naast giftige glucosiden, diastasen die de eigenschap bezitten ze te kunnen splitsen om HCN in vrijheid te brengen. Deze twee tegenstrijdige bestanddeelen schijnen nochtans in afzonderlijke cellen gelocaliseerd te zijn, zoodoende dat het noodzakelijk blijkt, om den invloed der emulsinen te verwezenlijken, ze in contact te brengen met het heteroside. Dit gebeurt doorgaans bij het oogsten der wortels, doch niet steeds op een dergelijke schaal dat ze het totaal verdwijnen van het giftig product voor gevolg heeft.

Vermits vergiftigingen met HCN zich eventl. zouden kunnen voordoen heeft men het nuttig gevonden de doo-

dende invloed van blauwzuur op het organisme te beschrijven en tevens de als tegengift gebruikte scheikundige lichamen te bestudeeren. Deze laatsten vertoonen meestal reducerende eigenschappen.

Daar het doel van dit werk bestaat o.m. in het zoeken naar een scheikundige stof die als tegengift zou kunnen gebruikt worden, zonder een schadelijken invloed op het organisme uit te oefenen, maar veeleer zelf een voedingsmiddel zou zijn, werd lang stil gebleven bij de door vele schrijvers verrichte onderzoekingen met suikers en inzonderlijk druivensuiker.

Een breedvoerige beschouwing doet, in hoofdstuk III, het nut uitschijnen van het onderzoek over Cassavewortels. Het komt er eerst en vooral op neer, vast te stellen hoe lang heteroside en emulsinen naast elkaar kunnen voortbestaan cenmaal den wortel uitgetrokken. Om dergelijk onderzoek te kunnen volbrengen, moeten natuurlijk de twee bestanddeelen den scheikundige voorhanden zijn. Dit blijkt moeilijk. Het natuurlijk product in Europa in groote hoeveelheid uit niet speciaal voorbereide wortels afzonderen is voorzeker een illusie; van het kunstmatig heteroside te synthetiseeren werd afgezien. Er bleef dan maar één middel over : het onderzoek doorvoeren met het aglycone, dimethylcyanhydrine, bekomen volgens de methode van Ultée.

Het blijft dan te rechtvaardigen dat, niettegenstaande, de uitslagen toch uiterst belangrijke en nuttige wenken kunnen geven voor de praktijk.

Het onderzoek kon nu aangevangen worden en men zocht naar den invloed van de in Cassavewortels nog bestaande emulsinen op dit kunstmatig aglycone en op de synthese van zekere scheikundige lichamen met HCN en de hydrolyseproducten van het aglycone (hoofdstuk IV).

Eerst en vooral werd vastgesteld dat bedoelde monsters

Cassavewortels nog steeds emulsinen bevatten. Dit laatste gebeurde door ze te laten inwerken op amygdalozide en het vrijgekomen HCN na te sporen door middel van de reactie van Guignard met natriumpikraat.

Vervolgens werden proeven genomen met de monsters wortels of meel en het dimethylecyanhydrine. Door voorproeven werden de optimale voorwaarden der reactie vastgesteld en kon worden bevonden dat haast alle monsters, in min of meer groote mate, het vrijmaken van HCN begunstigen.

Nu kwam het er op aan na te gaan of, zooals bij andere emulsinen, deze uit Cassavewortels ook de synthese van HCN met enkele scheikundige producten gunstig beïnvloeden. Zonder uit te wijden over technische vragen en de natuur der gebruikte lichamen, kon worden bevonden dat de synthese van HCN met glucose, met uitstekende rendementen verloopt (wanneer zekere voorwaarden vervuld zijn) in tegenwoordigheid van de enzymen bevat in 2 gr Cassave. In de blancoproef bedraagt de hoeveelheid gebruikt blauwzuur slechts enkele gram procent.

Eindelijk werden samengebracht cyanhydrine, suiker, Cassave om te kunnen nagaan welke hoeveelheid blauwzuur kan gebonden worden met de suikers. Zooals te voorzien was blijft glucose het beste tegengift, in den zin dat, in tegenwoordigheid van dit glucide, de hoogste hoeveelheid vrij HCN uit de oplossing wordt opgenomen.

Buiten deze resultaten werd nog vastgesteld dat ruwe Cassave, gedroogd en gemalen, en Cassavemeel, dat voortkomt óf uit de inlandsche dorpen óf uit europeesche bloemmolens, niet meer dezelfde emulsinen schijnen te bevatten.

De met de eerste producten gedane proeven geven minder vrij blauwzuur bij de ontleding van cyanhydrine, en vrij hogere gehalten aan glucocyanhydrinen bij de synthese van blauwzuur met glucose. In tegenwoordigheid van Cassavemeel bekomt men meer vrij blauwzuur bij

ontleding van dimethylecyanhydrine en glucoecyanhydrine met snellere doch minder hooge rendementen.

Het blijkt dat het roten van wortels of het voorbereiden van meel zekere de synthese beïnvloedende emulsinen óf doodt óf doet verdwijnen óf nog dat door deze bewerking andere de synthese begunstigende lichamen worden verwijderd.

Al deze uitslagen werden bekomen in tegenwoordigheid van gemalen Cassavewortels of -meel en synthetische aglycone.

Gewoonlijk worden dergelijke proeven doorgevoerd met de uit het studiemateriaal afgezonderde diastasen. Opzettelijk werden ze hier gedaan met de emulsinen in hun natuurlijk milieu, bevattend zetmeel en andere bestanddeelen in mindere mate. Zoodoende werd zoo weinig mogelijk afgeweken van de voorwaarden die zich in de praktijk zullen voordoen.

Anderzijds kan men doen opmerken dat de met het aglycone bekomen uitslagen niet noodzakelijkerwijze identisch zullen zijn met die welke het heteroside zal leveren. Als antwoord hierop verwijst men naar het feit dat in 1905 reeds ter Meulen vond dat, indien aan een heterosideoplossing de suiker wordt toegevoegd die de hydrolytische splitsing zal leveren, deze laatste vertraagd wordt. In de in den loop van dit onderzoek gedane proeven werd glucose gebruikt en gevonden dat deze suiker zich gemakkelijk, in tegenwoordigheid van Cassave, met het vrijgemaakte blauwzuur verbindt. Bevat nu het milieu blauwzuurleverend heteroside en glucose, dan zal de hydrolyse van het heteroside vertraagd zijn en het trapsgewijze in vrijheid gestelde HCN zal geleidelijk met de druivensuiker een minder giftige verbinding geven.

Eindelijk, en als besluit, worden de gedane proeven met hun resultaat herinnerd en een bijzonder ongunstig, haast onmogelijk geval bestudeerd. Een praktischer geval : 5,4 gr glucose toegevoegd aan 1.000 gr gedroogde

en geïmporteerde Cassavewortels maken deze laatste hoeveelheid onschadelijk zelfs indien ze nog 100 mgr vrij blauwzuur bevat. Dergelijke dosis werd nooit gevonden. Indien men handelsprodukten naar blauwzuurhoudende stoffen onderzoekt dan vindt men louter sporen of zoo bitter weinig dat ze als totaal onschadelijk mogen betiteld worden.

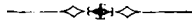
Vele moeilijkheden waren vermeden indien planter of exporteur Cassave goed hadden voorbereid.

Daarom wordt *in fine* aangeraden Cassave te exporteeren onder den vorm van kleine of grootere stukjes in de zon en later in de droogstoof gedroogd, en vochtvrij verpakt.

TABLE DES MATIERES.

	Pages.
CHAPITRE PREMIER. — <i>La toxicité du manioc.</i>	
A. — Nature du toxique	3
a) Facteurs pouvant influencer l'élaboration d'hétérosides...	5
b) Destruction des hétérosides	6
c) Rôle des hétérosides	8
B — Effets toxiques et antidotes	13
a) Effets toxiques	13
b) Antidotes	15
BIBLIOGRAPHIE	24
CHAPITRE II. — <i>Préparation du manioc.</i>	
a) Rouissage	26
b) Grillage ou ébullition	27
BIBLIOGRAPHIE	29
CHAPITRE III. — <i>Exposé de la question.</i>	
A. — Agricole	31
B. — Chimique	32
a) Recherches sur des produits naturels	33
b) Recherches sur des produits de synthèse	35
c) Action des émulsines et des produits de synthèse	38
BIBLIOGRAPHIE	42
CHAPITRE IV. — <i>Recherches personnelles.</i>	
§ 1. Action de l'émulsine du manioc sur l'amygdalosite	47
§ 2. Action de l'émulsine sur la diméthyleauhydrine	50
A. — Essais préliminaires	50
I. — Premier groupe d'essais	50
II. — Deuxième groupe d'essais	55
III. — Essais complémentaires : quatrième série	58
IV. — Conclusions générales	61
B. — Recherche de l'action de l'émulsine dans plusieurs échantillons	62

	Pages.
§ 3 Action de l'émulsine du manioc sur la synthèse d'aldéhydes et de cétones avec HCN	65
A. — Essais préliminaires	65
I. — Données expérimentales	65
II. — Commentaires	71
III. — Conclusions	77
B. — Recherches sur l'action du glucose	79
I. — Première série de recherches	80
II. — Deuxième série de recherches	83
§ 4. Action des produits de décomposition de l'aglycone sur quelques glucides	90
A. — But des recherches et mode opératoire	90
B. — Essais avec des glucides réducteurs	90
I. — Généralités	90
II. — Bilan des réactions	96
III. — Conclusions	103
C. — Essais avec des glucides ne contenant pas de réducteurs	105
I. — Essais préliminaires	105
II. — Commentaires des expériences	111
§ 5. Comparaison des résultats obtenus dans chaque série d'essais	114
 <i>CHAPITRE V. — Conclusions générales.</i> 	
A. — Scientifiques	121
B. — Conclusions pratiques	128
1. Toxicité probable des carottes en présence de glucose	128
2. Préparation de produits en vue de l'exportation	131
SAMENVATTING	134
TABLE DES MATIÈRES	139



Tome VII.

1. STRUYF, le R. P. I., *Les Bakongo dans leurs légendes* (280 pages, 1936) . . . fr. 165 »
2. LOTAR, le R. P. L., *La grande chronique de l'Ubangi* (99 p., 1 fig., 1937) . . . fr. 45 »
3. VAN CAENEGHEM, de E. P. R., *Studie over de gewoontelijke strafbepalingen tegen het overspel bij de Baluba en Ba Lulua van Kasai* (Verhandeling welke in den Jaarlijkschen Wedstrijd voor 1937, den tweeden prijs bekomen heeft) (56 blz., 1938) . . . fr. 30 »
4. HULSTAERT, le R. P. G., *Les sanctions coutumières contre l'adultère chez les Nkundó* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1937) (53 pages, 1938) . . . fr. 30 »

Tome VIII.

- HULSTAERT, le R. P. G., *Le mariage des Nkundó* (520 pages, 1 carte, 1938) . . . fr. 300 »

Tome IX.

1. VAN WING, le R. P. J., *Etudes Bakongo. -- II. Religion et Magie* (301 pages, 2 figures, 1 carte, 8 planches, 1938) . . . fr. 180 »
2. TIARKO FOURCHE, J. A. et MORLIGHEM, H., *Les communications des indigènes du Kasai avec les âmes des morts* (78 pages, 1939) . . . fr. 35 »
3. LOTAR, le R. P. L., *La grande Chronique du Bomu* (163 pages, 3 cartes, 1940) . . . fr. 90 »
4. GELDERS, V., *Quelques aspects de l'évolution des Colonies en 1938* (82 pages, 1941) . . . fr. 40 »

Tome X.

1. VANHOVE, J., *Essai de droit coutumier du Ruanda* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1940) (125 pages, 1 carte, 13 planches, 1941) . . . fr. 85 »
2. OLBRECHTS, F. M., *Bijdrage tot de kennis van de Chronologie der Afrikaansche plastic* (38 blz., X pl., 1941) . . . fr. 40 »
3. DE BEAUCORES, le R. P. R., *Les Basongo de la Luniangu et de la Gobari* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1940) (172 p., 15 pl., 1 carte, 1941) . . . fr. 125 »
4. VAN DER KERKEN, G., *Le Mésoolithique et le Néolithique dans le bassin de l'Uele* (118 pages, 5 fig., 1942) . . . fr. 50 »
5. DE BOECK, le R. P. L.-B., *Premières applications de la Géographie linguistique aux langues bantoues* (219 pages, 75 figures, 1 carte hors-texte, 1942) . . . fr. 130 »

Tome XI.

1. MERTENS, le R. P. J., *Les chefs couronnés chez les Ba Kongo orientaux. Etude de régime successoral* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1938) (155 pages, 8 planches, 1942) . . . fr. 250 »
2. GELDERS, V., *Le clan dans la Société indigène. Etude de politique sociale, belge et comparée* (72 pages, 1943) . . . fr. 30 »
3. SOHIER, A., *Le mariage en droit coutumier congolais* (218 pages, 1943) . . . fr. 120 »

Tome XII.

1. LAUDE, N., *La Compagnie d'Ostende et son activité coloniale au Bengale* (260 pages, 7 planches et 1 carte hors-texte, 1944) . . . fr. 130 »
2. WAUTERS, A., *La nouvelle politique coloniale* (108 pages, 1945) . . . fr. 65 »
3. JENTGEN, J., *Etudes sur le droit cambiaire préliminaires à l'introduction au Congo belge d'une législation relative au chèque. -- I^{re} partie : Définition et nature juridique du chèque envisagé dans le cadre de la Loi uniforme issue de la Conférence de Genève de 1931* (260 pages, 1945) . . . fr. 85 »

Tome XIII.

- VAN DER KERKEN, G., *L'Ethnie Mongo :*
- I. Vol. I. Première partie : *Histoire, groupements et sous-groupements, origines.* Livre I (XII-594 pages, 1 carte, 3 croquis hors texte, 1944) . . . fr. 300 »
 2. Vol. I. Première partie. Livres II et III (X-639 pages, 1 carte, 3 croquis et 64 planches hors-texte, 1944) . . . fr. 465 »

SECTION DES SCIENCES NATURELLES ET MÉDICALES

Tome I.

1. ROBYNS, W., *La colonisation végétale des laves récentes du volcan Rumoka (laves de Kateruzi)* (33 pages, 10 planches, 1 carte, 1932) . . . fr. 45 »
2. DUBOIS, le Dr A., *La lèpre dans la région de Wamba-Pawa (Uele-Nepoko)* (87 pages, 1932) . . . fr. 40 »
3. LEPLAE, E., *La crise agricole coloniale et les phases du développement de l'agriculture dans le Congo central* (31 pages, 1932) . . . fr. 15 »
4. DE WILDEMAN, F., *Le port sufrutescent de certains végétaux tropicaux dépend de facteurs de l'ambiance !* (51 pages, 2 planches, 1933) . . . fr. 30 »

5. ADRIAENS, I., CASTAGNE, E. et VLASSOV, S., *Contribution à l'étude histologique et chimique du Sterculia Bequaertii De Wild.* (112 p., 2 pl., 28 fig., 1933) . . . fr. 70 »
6. VAN NUISEN, le Dr R., *L'hygiène des travailleurs noirs dans les camps industriels du Haut-Katanga* (348 pages, 4 planches, carte et diagrammes, 1933) . . . fr. 135 »
7. STEYAERT, R. et VRYDAGH, J., *Etude sur une maladie grave du colonnier provoquée par les piqûres d'Helopeltis* (55 pages, 32 figures, 1933) . . . fr. 60 »
8. DELEVOY, G., *Contribution à l'étude de la végétation forestière de la vallée de la Lukuga (Katanga septentrional)* (124 p., 5 pl., 2 diagr., 1 carte, 1933) . . . fr. 120 »

Tome II.

1. HAUMAN, L., *Les Lobelia géants des montagnes du Congo belge* (52 pages, 6 figures, 7 planches, 1934) . . . fr. 45 »
2. DE WILDEMAN, E., *Remarques à propos de la forêt équatoriale congolaise* (120 p., 3 cartes hors-texte, 1934) . . . fr. 80 »
3. HENRY, J., *Etude géologique et recherches minières dans la contrée située entre Ponthierville et le lac Kivu* (51 pages, 6 figures, 3 planches, 1934) . . . fr. 50 »
4. DE WILDEMAN, E., *Documents pour l'étude de l'alimentation végétale de l'indigène du Congo belge* (264 pages, 1934) . . . fr. 100 »
5. POLINARD, E., *Constitution géologique de l'Entre-Lulua-Bushimaie, du 7^e au 8^e parallèle* (74 pages, 6 planches, 2 cartes, 1934) . . . fr. 70 »

Tome III.

1. LERRUX, J., *Les espèces congolaises du genre Ficus L.* (79 p., 4 fig., 1934) . . . fr. 35 »
2. SCHWEIZ, le Dr J., *Contribution à l'étude endémiologique de la malaria dans la forêt et dans la savane du Congo oriental* (45 pages, 1 carte, 1934) . . . fr. 25 »
3. DE WILDEMAN, E., TBOLEI, GREGOIRE et OBOLOVITCH, *A propos de médicaments indigènes congolais* (127 pages, 1934) . . . fr. 50 »
4. DELEVOY, G. et ROBERT, M., *Le milieu physique du Centre africain méridional et la phylogéographie* (104 pages, 2 cartes, 1935) . . . fr. 50 »
5. LEPLAE, E., *Les plantations de café au Congo belge. — Leur histoire (1881-1935). — Leur importance actuelle* (248 pages, 12 planches, 1935) . . . fr. 120 »

Tome IV.

1. JADIN, le Dr J., *Les groupes sanguins des Pygmées* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1935) (26 pages, 1935) . . . fr. 15 »
2. JULIEN, le Dr P., *Bloedgraeponderzoek der Fjê pygmeeën en der omliggende Negerstammen* (Verhandeling welke in den jaarlijkschen Wedstrijd voor 1935 eene eervolle vermelding verwierf) (32 bl., 1935) . . . fr. 20 »
3. VLASSOV, S., *Espèces alimentaires du genre Artocarpus. — 1. L'Artocarpus integrifolia L. ou le Jacquier* (80 pages, 10 planches, 1936) . . . fr. 55 »
4. DE WILDEMAN, E., *Remarques à propos de formes du genre Uragoga L. (Rubiaceae). — Afrique occidentale et centrale* (188 pages, 1936) . . . fr. 80 »
5. DE WILDEMAN, E., *Contributions à l'étude des espèces du genre Uapaga BAILL. (Euphorbiacées)* (192 pages, 13 figures, 5 planches, 1936) . . . fr. 100 »

Tome V.

1. DE WILDEMAN, E., *Sur la distribution des saponines dans le règne végétal* (94 pages, 1936) . . . fr. 50 »
2. ZAHLEBRUCKNER, A. et HAUMAN, L., *Les lichens des hautes altitudes au Ruwenzori* (31 pages, 5 planches, 1936) . . . fr. 30 »
3. DE WILDEMAN, E., *A propos de plantes contre la lèpre (Crinum sp. Amaryllidacées)* (58 pages, 1937) . . . fr. 30 »
4. HUSSETTE, le Dr J., *Oncocercose oculaire* (120 pages, 5 planches, 1937) . . . fr. 75 »
5. DUREN, le Dr A., *Un essai d'étude d'ensemble du paludisme au Congo belge* (86 pages, 4 figures, 2 planches, 1937) . . . fr. 50 »
6. STANER, P. et BOUTIQUE, R., *Matériaux pour les plantes médicinales indigènes du Congo belge* (228 pages, 17 figures, 1937) . . . fr. 120 »

Tome VI.

1. BURGEON, L., *Liste des Coléoptères récoltés au cours de la mission belge au Ruwenzori* (140 pages, 1937) . . . fr. 75 »
2. LEFERSONNE, J., *Les terrasses du fleuve Congo au Stanley-Pool et leurs relations avec celles d'autres régions de la cuvette congolaise* (68 p., 6 fig., 1937) . . . fr. 35 »
3. CASTAGNE, E., *Contribution à l'étude chimique des légumineuses insecticides du Congo belge* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1937) (102 pages, 2 figures, 9 planches, 1938) . . . fr. 135 »
4. DE WILDEMAN, E., *Sur des plantes médicinales ou utiles du Majumbe (Congo belge), d'après des notes du R. P. Wellens † (1891-1924)* (97 pages, 1938) . . . fr. 50 »
5. ADRIAENS, L., *Le Ricin au Congo belge. — Etude chimique des graines, des huiles et des sous-produits* (206 pages, 11 diagrammes, 12 planches, 1 carte, 1938) . . . fr. 180 »

Tome VII.

1. SCHWETZ, le Dr J., *Recherches sur le paludisme endémique du Bas-Congo et du Kwango* (164 pages, 1 croquis, 1938) fr. 85 »
2. DE WILDEMAN, E., *Dioscorea alimentaires et toxiques* (morphologie et biologie) (262 pages, 1938) fr. 135 »
3. LEPLAE, E., *Le palmier à huile en Afrique, son exploitation au Congo belge et en Extrême-Orient* (108 pages, 11 planches, 1939) fr. 90 »

Tome VIII.

1. MICHOT, P., *Étude pétrographique et géologique du Ruwenzori septentrional* (271 pages, 17 figures, 18 planches, 2 cartes, 1938) fr. 250 »
2. BOUCKAERT, J., CASIER, H., et JADIN, J., *Contribution à l'étude du métabolisme du calcium et du phosphore chez les indigènes de l'Afrique centrale* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1938) (25 pages, 1938) fr. 18 »
3. VAN DEN BERGHE, L., *Les schistosomes et les schistosomoses au Congo belge et dans les territoires du Ruwanda-Urundi* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1939) (154 pages, 14 figures, 27 planches, 1939) fr. 135 »
4. ADRIAENS, L., *Contribution à l'étude chimique de quelques gommes du Congo belge* (100 pages, 9 figures, 1939) fr. 70 »

Tome IX.

1. POLINARD, E., *La bordure nord du socle granitique dans la région de la Lubi et de la Bushimai* (56 pages, 2 figures, 4 planches, 1939) fr. 50 »
2. VAN RIEL, le Dr J., *Le Service médical de la Compagnie Minière des Grands Lacs Africains et la situation sanitaire de la main-d'œuvre* (58 pages, 5 planches, 1 carte, 1939) fr. 40 »
3. DE WILDEMAN, E., Drs TROLLI, DRICOT, TESSITORE et M. MORTIAUX, *Notes sur des plantes médicinales et alimentaires du Congo belge* (Missions du « Foréami ») (VI-356 pages, 1939) fr. 120 »
4. POLINARD, E., *Les roches alcalines de Chirnga (Angola) et les tufs associés* (32 pages, 2 figures, 3 planches, 1939) fr. 35 »
5. ROBERT, M., *Contribution à la morphologie du Katanga; les cycles géographiques et les pénéplaines* (59 pages, 1939) fr. 30 »

Tome X.

1. DE WILDEMAN, E., *De l'origine de certains éléments de la flore du Congo belge et des transformations de cette flore sous l'action de facteurs physiques et biologiques* (365 pages, 1940) fr. 180 »
2. DUBOIS, le Dr A., *La lèpre au Congo belge en 1938* (60 pages, 1 carte, 1940) fr. 35 »
3. JADIN, le Dr J., *Les groupes sanguins des Pygmoides et des nègres de la province équatoriale (Congo belge)* (42 pages, 1 diagramme, 3 cartes, 2 pl., 1940) fr. 30 »
4. POLINARD, E., *Het doleriet van den samenloop Sankuru-Bushimai* (42 pages, 3 figures, 1 carte, 5 planches, 1941) fr. 45 »
5. BURGEON, L., *Les Colasposoma et les Euryope du Congo belge* (43 pages, 7 figures, 1941) fr. 25 »
6. PASSAU, G., *Découverte d'un Céphalopode et d'autres traces fossiles dans les terrains anciens de la Province orientale* (14 pages, 2 planches, 1941) fr. 20 »

Tome XI.

1. VAN NITSEN, le Dr R., *Contribution à l'étude de l'enfance noire au Congo belge* (82 pages, 2 diagrammes, 1941) fr. 40 »
2. SCHWETZ, le Dr J., *Recherches sur le Paludisme dans les villages et les camps de la division de Mongwalu des Mines d'or de Kilo (Congo belge)* (75 pages, 1 croquis, 1941) fr. 40 »
3. LEBRUN, J., *Recherches morphologiques et systématiques sur les cafiers du Congo* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1937) (184 p., 19 pl., 1941) fr. 200 »
4. RODHAIN, le Dr J., *Étude d'une souche de Trypanosoma Cazalboni (Vivax)* (38 pages, 1941) fr. 30 »
5. VAN DEN ABEELE, M., *L'Erosion. Problème africain* (30 pages, 2 planches, 1941) fr. 20 »
6. STANER, P., *Les Maladies de l'Herca au Congo belge* (42 p., 4 pl., 1941) fr. 25 »
7. RESSELER, R., *Recherches sur la calcémie chez les indigènes de l'Afrique centrale* (54 pages, 1941) fr. 40 »
8. VAN DEN BRANDEN, le Dr J.-F., *Le contrôle biologique des Néoarsphénamines (Néo-salvarsan et produits similaires)* (71 pages, 5 planches, 1942) fr. 40 »
9. VAN DEN BRANDEN, le Dr J.-F., *Le contrôle biologique des Glyphénarsines (Tryparsamide, Trypanarsyl, Novatoxyl, Trypotane)* (75 pages, 1942) fr. 40 »

Tome XII.

1. DE WILDEMAN, E., *Le Congo belge possède-t-il des ressources en matières premières pour de la pâte à papier?* (IV-156 pages, 1942) fr. 70 »
2. BASTIN, R., *La biochimie des moisissures (Vue d'ensemble. Application à des souches congolaises d'Aspergillus du groupe « Niger » THOM. et CHURCH.)* (125 pages, 2 diagrammes, 1942) fr. 70 »
3. ADRIAENS, L. et WAGEMANS, G., *Contribution à l'étude chimique des sols salins et de leur végétation au Ruanda-Urundi* (186 pages, 1 figure, 7 pl., 1943) fr. 100 »
4. DE WILDEMAN, E., *Les latex des Euphorbiacées. I. Considérations générales* (68 pages, 1944) fr. 40 »

Tome XIII

1. VAN NITSEX, R., *Le pian* (128 pages, 6 planches, 1944) fr. 70 »
2. FALLON, F., *L'éléphant africain* (51 pages, 7 planches, 1944) fr. 40 »
3. DE WILDEMAN, E., *A propos de médicaments antilépreux d'origine végétale. II. Les plantes utiles des genres Aconitum et Hydrocotyle* (86 pages, 1944) fr. 45 »
4. ADRIAENS, L., *Contribution à l'étude de la toxicité du manioc au Congo belge* (mémoire qui a obtenu une mention honorable au concours annuel de 1940) (140 pages, 1945) fr. 80 »

Tome XIV.

1. SCHWEITZ, le Dr J., *Recherches sur les Moustiques dans la Bordure orientale du Congo belge (lac Kivu-lac Albert)* (94 pages, 1 carte hors-texte, 6 croquis, 7 photographies, 1944) fr. 60 »
2. SCHWEITZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Recherches sur les Mollusques de la Bordure orientale du Congo et sur la Bilharziose intestinale de la plaine de Kasengi, lac Albert* (77 pages, 1 carte hors-texte, 7 planches, 1944) fr. 45 »
3. SCHWEITZ, le Dr J., *Recherches sur le paludisme dans la bordure orientale du Congo belge* (216 pages, 1 carte, 8 croquis et photographies, 1944) fr. 120 »

SECTION DES SCIENCES TECHNIQUES

Tome I.

1. FONTAINAS, P., *La force motrice pour les petites entreprises coloniales* (188 pages, 1935) fr. 60 »
2. HELLINGKX, L., *Etudes sur le Copal-Congo* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1935) (64 pages, 7 figures, 1935) fr. 35 »
3. DEVROEY, E., *Le problème de la Lukuga, exutoire du lac Tanganika* (130 pages, 14 figures, 1 planche, 1938) fr. 90 »
4. FONTAINAS, P., *Les exploitations minières de haute montagne au Ruanda-Urundi* (59 pages, 31 figures, 1938) fr. 55 »
5. DEVROEY, E., *Installations sanitaires et épuration des eaux résiduaires au Congo belge* (56 pages, 13 figures, 3 planches, 1939) fr. 60 »
6. DEVROEY, E., et VANDERLINDE, R., *Le lac Kivu* (76 pages, 51 figures, 1939) fr. 90 »

Tome II.

1. DEVROEY, E., *Le réseau routier au Congo belge et au Ruanda-Urundi* (218 pages, 62 figures, 2 cartes, 1939) fr. 180 »
2. DEVROEY, E., *Habitations coloniales et conditionnement d'air sous les tropiques* (228 pages, 94 figures, 33 planches, 1940) fr. 200 »
3. LEGRAYE, M., *Grands traits de la Géologie et de la Mineralisation aurifère des régions de Kilo et de Moto (Congo belge)* (135 pages, 25 figures, 13 planches, 1940) fr. 100 »

Tome III.

1. SPRONCK, R., *Mesures hydrographiques effectuées dans la région divagante du bief maritime du fleuve Congo. Observation des mouvements des alluvions. Essai de détermination des débits solides* (56 pages, 1941) fr. 40 »
2. BETTE, R., *Aménagement hydro-électrique complet de la Lusira à « Chutes Cornet » par régularisation de la rivière* (33 pages, 10 planches, 1941) fr. 70 »
3. DEVROEY, E., *Le bassin hydrographique congolais, spécialement celui du bief maritime* (172 pages, 6 planches, 4 cartes, 1941) fr. 125 »
4. DEVROEY, E. (avec la collaboration de DE BACKER, E.), *La réglementation sur les constructions au Congo belge* (290 pages, 1942) fr. 100 »

Tome IV

1. DEVROEY, E., *Le béton précontraint aux Colonies. (Présentation d'un projet de pont démontable en éléments de série préfabriqués)* (48 pages, 9 planches hors-texte, 1944) fr. 30 »
2. ALGRAIN, P., *Monographie des Matériels Aigrain* (148 pages, 92 figures, 25 planches, 4 diagrammes et 3 tableaux hors-texte, 1944) fr. 150 »

COLLECTION IN-4°

SECTION DES SCIENCES MORALES ET POLITIQUES

Tome I.

1. SCHEBESTA, le R. P. P., *Die Bambuti-Pygmäen vom Huri* (tome I) (1 frontispice, XVII-440 pages, 16 figures, 11 diagrammes, 32 planches, 1 carte, 1938) . . . fr. 750 »

Tome II.

1. SCHEBESTA, le R. P. P., *Die Bambuti-Pygmäen vom Huri* (tome II) (XII-284 pages, 189 figures, 5 diagrammes, 25 planches, 1941) . . . fr. 400 »

SECTION DES SCIENCES NATURELLES ET MÉDICALES

Tome I.

1. ROBYNS, W., *Les espèces congolaises du genre Digitaria Hall* (52 pages, 6 planches, 1931) . . . fr. 60 »
2. VANDERYST, le R. P. H., *Les roches oolithiques du système schisto-calcaire dans le Congo occidental* (70 pages, 10 figures, 1932) . . . fr. 60 »
3. VANDERYST, le R. P. H., *Introduction à la phytogéographie agrostologique de la province Congo-Kasaï. Les formations et associations* (154 pages, 1932) . . . fr. 66 »
4. SCAËTTA, H., *Les famines périodiques dans le Ruanda. — Contribution à l'étude des aspects biologiques du phénomène* (42 pages, 1 carte, 12 diagrammes, 10 planches, 1932) . . . fr. 80 »
5. FONTAINAS, P. et ANSCOITE, M., *Perspectives minières de la région comprise entre le Nil, le lac Victoria et la frontière orientale du Congo belge* (27 pages, 2 cartes, 1932) . . . fr. 30 »
6. ROBYNS, W., *Les espèces congolaises du genre Panicum L.* (80 pages, 5 planches, 1932) . . . fr. 75 »
7. VANDERYST, le R. P. H., *Introduction générale à l'étude agronomique du Haut-Kasaï. Les domaines, districts, régions et sous-régions géo-agronomiques du Vicariat apostolique du Haut-Kasaï* (82 pages, 12 figures, 1933) . . . fr. 75 »

Tome II.

1. THOREAU, J., et DU TRIEU DE TERDONCK, R., *Le gîte d'uranium de Shinkolobwe-Kasolo Kabanga* (70 pages, 17 planches, 1933) . . . fr. 150 »
2. SCAËTTA, H., *Les précipitations dans le bassin du Kivu et dans les zones limitrophes du fossé tectonique (Afrique centrale équatoriale). — Communication préliminaire* (108 pages, 28 figures, cartes, plans et croquis, 16 diagrammes, 10 planches, 1933) . . . fr. 180 »
3. VANDERYST, le R. P. H., *L'élevage extensif du gros bétail par les Bampembos et Baholos du Congo portugais* (50 pages, 5 figures, 1933) . . . fr. 45 »
4. POLINARD, E., *Le socle ancien inférieure à la série schisto-calcaire du Bas-Congo. Son étude le long du chemin de fer de Matadi à Léopoldville* (116 pages, 7 figures, 8 planches, 1 carte, 1934) . . . fr. 120 »

Tome III.

- SCAËTTA, H., *Le climat écologique de la dorsale Congo-Nil* (335 pages, 61 diagrammes, 20 planches, 1 carte, 1934) . . . fr. 300 »

Tome IV.

1. POLINARD, E., *La géographie physique de la région du Lubitash, de la Bushimate et de la Lubé vers le 6° parallèle Sud* (38 pages, 9 figures, 4 planches, 2 cartes, 1935) . . . fr. 75 »
2. POLINARD, E., *Contribution à l'étude des roches éruptives et des schistes cristallins de la région de Bondo* (42 pages, 1 carte, 2 planches, 1935) . . . fr. 45 »
3. POLINARD, E., *Constitution géologique et pétrographique des bassins de la Kotto et du M'Bari, dans la région de Bria-Yalinga (Oubangui-Chari)* (160 pages, 21 figures, 3 cartes, 13 planches, 1935) . . . fr. 180 »

Tome V.

1. ROBYNS, W., *Contribution à l'étude des formations herbueses du district forestier central du Congo belge* (151 pages, 3 figures, 2 cartes, 13 planches, 1936) . . . fr. 180 »
2. SCAËTTA, H., *La genèse climatique des sols montagnards de l'Afrique centrale. — Les formations végétales qui en caractérisent les stades de dégradation* (351 pages, 10 planches, 1937) . . . fr. 350 »

Tome VI.

1. GYSIN, M., *Recherches géologiques et pétrographiques dans le Katanga méridional* (259 pages, 4 figures, 1 carte, 4 planches, 1937) fr. 200 »
2. ROBERT, M., *Le système du Kundelungu et le système schisto-dolomitique* (Première partie) (108 pages, 1940) fr. 90 »
3. ROBERT, M., *Le système du Kundelungu et le système schisto-dolomitique* (Deuxième partie) (35 pages, 1 tableau hors-texte, 1941) fr. 35 »
4. PASSAG, G., *La vallée du Lualaba dans la région des Portes d'Enfer* (66 pages, 1 figure, 1 planche, 1943) fr. 60 »

Tome VII

1. POLINARD, E., *Etude pétrographique de Fentre-Lutua-Lubilash, du parallèle 7°30' S. à la frontière de l'Angola* (120 pages, 1 figure, 2 cartes hors-texte, 1944) fr. 100 »
2. ROBERT, M., *Contribution à la géologie du Katanga. — Le système des Kibaras et le complexe de base* (91 pages, 1 planche, 1 tableau hors-texte, 1944) fr. 75 »
3. PASSAG, G., *Les plus belles pépites extraites des gisements aurifères de la Compagnie minière des Grands Lacs Africains (Province Orientale — Congo belge)* (32 pages, 20 planches hors-texte, 1945) fr. 200 »

SECTION DES SCIENCES TECHNIQUES

Tome I.

1. MAURY, J., *Triangulation du Katanga* (140 pages, figure, 1930) fr. 75 »
2. ANTHOINE, R., *Triangulation des minerais aurifères d'origine pléistocène aux mines d'or de Kilo-Moto* (163 pages, 63 croquis, 12 planches, 1933) fr. 150 »
3. MAURY, J., *Triangulation du Congo oriental* (177 pages, 4 fig., 3 pl., 1934) fr. 150 »

Tome II.

1. ANTHOINE, R., *L'amalgamation des minerais à or libre à basse teneur de la mine du mont Tsi* (29 pages, 2 figures, 2 planches, 1936) fr. 30 »
2. MOLLE, A., *Observations magnétiques faites à Elisabethville (Congo belge) pendant l'année internationale polaire* (120 pages, 16 fig., 3 pl., 1935) fr. 135 »
3. DEHALU, M., et PAUWEN, L., *Laboratoire de photogrammétrie de l'Université de Liège. Description, théorie et usage des appareils de prises de vues, du stéréoplanigraphe C₂ et de l'Aéromultiplex Zeiss* (80 pages, 40 fig., 2 planches, 1938) fr. 60 »
4. TONSEAU, R., et CHARPENTIER, J., *Etude de la récupération de l'or et des sables noirs d'un gravier alluvionnaire* (Mémoire couronné au Concours annuel de 1938) (95 pages, 9 diagrammes, 1 planche, 1939) fr. 100 »
5. MAURY, J., *Triangulation du Bas-Congo* (41 pages, 1 carte, 1939) fr. 45 »

Tome III.

- HERMANS, L., *Résultats des observations magnétiques effectuées de 1934 à 1938 pour l'établissement de la carte magnétique du Congo belge* (avec une introduction par M. Dehalu) :
1. Fascicule préliminaire. — *Aperçu des méthodes et nomenclature des Stations* (88 pages, 9 figures, 15 planches, 1939) fr. 120 »
 2. Fascicule I. — *Elisabethville et le Katanga* (15 avril 1934-17 janvier 1935 et 1^{er} octobre 1937-15 janvier 1938) (105 pages, 2 planches, 1941) fr. 125 »
 3. Fascicule II. — *Kivu, Ruanda, Région des Pares Nationaux* (20 janvier 1935-26 avril 1936) (138 pages, 27 figures, 24 planches, 1941) fr. 200 »
 4. Fascicule III. — *Région des Mines d'or de Kilo-Moto, Ituri, Haut-Uele* (27 avril-16 octobre 1936) (71 pages, 9 figures, 15 planches, 1939) fr. 120 »
 5. HERMANS, L., et MOLLE, A., *Observations magnétiques faites à Elisabethville (Congo belge) pendant les années 1933-1934* (83 pages, 1941) fr. 100 »

Tome IV.

1. ANTHOINE, R., *Les méthodes pratiques d'évaluation des gîtes secondaires aurifères appliquées dans la région de Kilo-Moto (Congo belge)* (218 pages, 56 figures, planches, 1941) fr. 190 »
2. DE GRANDRY, G., *Les grabens africains et la recherche du pétrole en Afrique orientale* (77 pages, 4 figures, 1941) fr. 65 »
3. DEHALU, M., *La gravimétrie et les anomalies de la pesanteur en Afrique orientale* (80 pages, 15 figures, 1943) fr. 70 »

Sous presse.

- VAN DER KERKEN, G., *L'Ethnie Mongo* :
 Vol. II et III. Deuxième partie : Visions, Représentations et Explications du monde.
- DR PETER SCHUMACHER, M. A., *Expedition zu den zentralafrikanischen Kivu-Pygmäen* (in-4°) :
 I. Die physische und soziale Umwelt der Kivu-Pygmäen;
 II. Die Kivu-Pygmäen.
- DUBOIS, A., *Chimiothérapie des Trypanosomiases* (in-8°).
- ROGER, E., *La pratique du traitement électrochimique des minerais de cuivre du Katanga* (in-8°).
- DE WILDEMAN, E., *A propos de médicaments antilépreux d'origine végétale. III. Les plantes utiles du genre Strychnos* (in-8°).
- RESSELER, R., *Het droog-bevaren van microbiologische wezens en hun reactieproducten. De droogtechniek* (in-8°).
- VAN DE PUTTE, M., *Le Congo belge et la politique de conjoncture* (in-8°).
- SCHWETZ, le Dr J., *Sur la classification et la nomenclature des Planorbidae (Planorbinae et Buliminiae) de l'Afrique centrale et surtout du Congo belge* (in-8°).
- SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Synopsis des Planorbidae africains, principalement au Congo belge, contenus dans les collections du Musée de Tervuren en 1943* (in-4°).
- ADRIAENS, L., *Recherches sur la composition chimique des placourtiacées à huile chaumogrique du Congo belge* (in-8°).
- PASSAU, G., *Gisements sous basalte au Kivu (Congo belge)* (in-8°).
- DE WILDEMAN, E., *J. Gillet (S. J.) et le Jardin d'essais de Kisanu (1866-1893-1943)* (in-8°).
- LOTAR, le R. P. I., *La grande Chronique de l'Uele* (in-8°).
- DE WILDEMAN, E., *A propos de médicaments antilépreux d'origine végétale. IV. Des Strophiarius et de leur utilisation en médecine* (in-8°).
- SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Contribution à l'étude de la faune malacologique des grands lacs africains (1^{re} étude : Les lacs Albert, Edouard et Kivu)* (in-8°).
- SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Sur l'origine des mollusques thalassoïdes du lac Tanganika* (in-8°).
- SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Contribution à l'étude de la faune malacologique des grands lacs africains (2^e étude : Le lac Tanganika)* (in-8°).
- SCHWETZ, le Dr J. et DARTEVELLE, E., *Contribution à l'étude de la faune malacologique des grands lacs africains (3^e étude : Sur la faune malacologique du lac Moero, principalement d'après les récoltes de L. Slappers et les relations de cette faune avec celle de la rivière Luapula et du lac Bangweto)* (in-8°).
- DE CLEENE, X., *Le clan matrilinéal dans la société indigène. Hier, aujourd'hui, demain* (in-8°).
- DIËREN, le Dr A., *Les serpents venimeux du Congo belge* (in-8°).
- POLINARD, E., *Le minéral de manganèse à polianite et hollandite de la Haute-Lulua* (in-8°).

BULLETIN DES SÉANCES DE L'INSTITUT ROYAL COLONIAL BELGE

	Belgique.	Congo belge.	Union postale universelle.
Abonnement annuel.	fr. 480. —	fr. 240. —	fr. 225. —
Prix par fascicule	fr. 75. —	fr. 90. —	fr. 90. —

Tome I (1929-1930)	608 pages	Tome IX (1938)	871 pages
Tome II (1931)	694 »	Tome X (1939)	473 »
Tome III (1932)	680 »	Tome XI (1940)	598 »
Tome IV (1933)	884 »	Tome XII (1941)	592 »
Tome V (1934)	738 »	Tome XIII (1942)	510 »
Tome VI (1935)	765 »	Tome XIV (1943)	632 »
Tome VII (1936)	626 »	Tome XV (1944)	442 »
Tome VIII (1937)	895 »		

Table décennale du Bulletin des Séances 1930-1939, par E. DEVROEY fr. 60 »
Tienjarige inhoudstafel van het Bulletin der Zittingen 1930-1939, door E. DEVROEY fr. 60 »

M. HAYEZ, Imprimeur de l'Académie royale de Belgique, rue de Louvain, 112, Bruxelles.
 (Domicile légal : rue de la Chancellerie, 4)

Made in Belgium