Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 15 (1924)

Heft: 2

Artikel: La réaction de Cannizaro dans le mécanisme de la fermentation alcoolique

Autor: Schweizer, Ch. / Geilinger, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984377

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.— per Jahrgang. — Suisse fr. 10.— par année.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XV 1924 HEFT 2

La réaction de Cannizaro dans le mécanisme de la fermentation alcoolique.

Par CH. SCHWEIZER et H. GEILINGER.

(Travail exécuté au Service fédéral de l'Hygiène publique.)

1° Le problème.

Les théories modernes de la fermentation alcoolique prévoient presque toutes la transformation de corps à fonction aldéhydique d'après la réaction de Cannizaro. Cette réaction s'exprime par l'équation générale que voici:

$$2\ R \cdot CHO + H_2O = R \cdot CH_2OH + R \cdot COOH$$

Le chimiste la produit en secouant l'aldéhyde en présence d'une solution concentrée d'alcali. L'alcool formé est extrait avec de l'éther et l'acide est mis en liberté par un acide minéral ou autre.

Battelli et Stern, ainsi que Parnas, ont pu obtenir cette réaction également en présence de tissus animaux, et ils admettent l'existence d'un enzyme, appelé aldéhydase, dans ces tissus. Biologiquement, on a constaté cette dismutation avec les aldéhydes acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, isovalérianique, valérianique et l'œnanthole; d'une manière moins nette avec l'aldéhyde benzoïque et l'aldéhyde salicylique. Les résultats obtenus avec l'aldéhyde formique sont douteux. On peut aussi partir d'un mélange de plusiers aldéhydes et obtient alors les alcools et acides correspondants. Avec la glyoxale, la dismutation se produit même à l'intérieur de la molécule.

En nous basant sur les indications de Parnas, nous avons entrepris un premier essai d'orientation. 50 g de foie de porc ont été mélangés avec 2,5 g d'aldéhyde acétique et 2,1 g de bicarbonate de sodium, et le volume a été porté à 250 cm³ avec de l'eau distillée. Pour éliminer l'oxygène, nuisible

à la réaction, Parnas sature avec l'anhydride carbonique, tandis que Battelli et Stern ne font que le vide à la trompe. Après avoir tenu le mélange pendant quatre heures dans l'atmosphère d'anhydride carbonique et à une température de 38°, nous l'avons acidifié avec de l'acide sulfurique. Après avoir ajouté un peu de sulfate de zinc, on avait procédé à la distillation à la vapeur d'eau. La titration du produit de la distillation nous donna 0,13 g d'acide acétique, correspondant, suivant l'équation indiquée ci-dessus, à 0,10 g d'alcool; la quantité d'alcool trouvé, selon la méthode au bichromate, était de 0,11 g. La réaction est loin d'être quantitative, mais ce n'est que la proportion de la réaction de Cannizaro qui nous importe pour le moment.

On trouve également quelques indications qui nous laissent supposer l'existence de l'aldéhydase dans la levure. Buchner et Meisenheimer ont observé que même dans le suc de levure, excempt de cellules de levures ou de bactéries, il se forme de l'acide acétique; ils ont trouvé:

Avant la fermentation: 0,004—0,010 % d'acide acétique,
Après la fermentation: 0,08—0,33 % d'acide acétique.

Plus récemment, Effront, en résumant l'action des antiseptiques sur la fermentation alcoolique, fait la remarque suivante: «Reprenant les essais au formol, en étudiant son action, dans les moûts en fermentation, j'ai constaté que l'échec provenait de ce que le formol disparaît en cours de fermentation, à raison de l'intervention d'un enzyme secrété par la levure. On ne retrouvait dans le moût que l'acide formique.» Ce savant ne nous dit pas s'il a également trouvé une quantité proportionnelle d'alcool méthylique. Un bilan complet de cette transformation d'aldéhydes n'a, tant que nous sachions, jamais été établi avec la levure.

2° Les méthodes de dosage employées.

Nous avons vu que dans la réaction produite chimiquement, on peut extraire l'alcool par de l'éther et mettre ensuite l'acide en liberté. Notre produit de réaction contenant des quantités assez élevées de matières organiques, nous avons préféré de séparer l'alcool et l'acide par une distillation à la vapeur d'eau. A titre d'exemple, nous citons ici la marche de la distillation d'un produit obtenu en présence d'aldéhyde acétique et d'un essai-témoin qui était dépourvu de cette substance. Nous avons récolté des fractions de 250 cm³ et trouvé les nombres suivants d'acide décinormal, avec la phénolphtaléine comme indicateur:

Fraction	Avec aldéhyde	Sans aldéhyde
1	76,5	6,0
2	23,5	2,2
3	9,5	1,0
4	3,6	0,7
5	1,9	0,5
6	1,2	0,5
7	1,0	0,5
8	0,8	0,5

Il suffit donc de ne récolter que les quatre premières fractions de la distillation à la vapeur. Un papier de tournesol, d'une qualité pas très sensible, ne laissait d'ailleur déjà plus déceler de l'acidité au bout du réfrigérant quand nous en avons encore trouvé 3,6 cm³ décinormal par titration. En traçant un graphique avec les chiffres que nous venons d'indiquer, nous pourrions encore mieux nous rendre compte de la diminution très rapide, mais régulière, de l'acidité. Il ne nous a pourtant pas été possible d'arriver à zéro; des particules qui se condensaient déjà dans le réfrigérant, et qui présentaient une réaction acide avec le tournesol, semblaient se former continuellement dans le produit de réaction auquel on avait ajouté de l'acide sulfurique pour la mise en liberté de l'acide acétique formé. Ces particules solides dans le réfrigérant s'observent également en absence d'aldéhyde, avec l'essai-témoin, et ne semblent donc rien avoir à faire avec la réaction de Cannizaro.

En ce qui concerne l'alcool, nous avons aussi soumis à la distillation à la vapeur 250 cm³ d'une solution aqueuse contenant 2 g d'alcool éthylique. En récoltant également des fractions de 250 cm³, nous avons déjà retrouvé dans la première fraction 1,99 g d'alcool, tandis que les fractions suivantes en étaient complètement privées. Pour le dosage de l'alcool, nous avons comparé la méthode au pycnomètre avec celle au bichromate de potassium et obtenu les résultats que voici:

Essai	Pycnomètre	Bichromate
1	0,77	0,75
2	0	0,04
3	0,50	0,50
4	0,16	0,15
5	0,10	0,13
6	0,13	0,14

Dans nos expériences, nous nous étions alors servis que du pycnomètre. L'emploi du pycnomètre exige l'élimination d'aldéhyde éventuellement pas transformé. Nous avons d'abord essayé de le retenir par du bisulfite. En soumettant 150 cm³ d'une solution, contenant 1 g de combinaison aldéhydique du bisulfite de potassium, à la distillation ordinaire et en récoltant 100 cm³, on peut déceler dans le produit de la distillation l'aldéhyde à l'aide du chlorhydrate de m-phénylènediamine; aussi, cet aldéhyde, se laisse-t-il facilement reconnaître par son odeur. Tel n'était plus le cas quand on eut répété une même distillation en présence d'un excès de bisulfite. Nous avons également essayé la méthode au m-phénylènediamine, recommandée particulièrement par Neuberg; les deux méthodes nous ont donné le même résultat. Les chiffres suivant obtenus avec le pycnomètre, nous montrent qu'un tel traitement est nécessaire:

Essai	Sans traitement au m-phénylènediamine	Après traitement au m-phénylènediamine
1	0,80	0,74
2	0,69	0,64
3	0,80	0,64
4	0,21	0,21

Les essais 1 à 3 ont tous été faits en présence d'aldéhyde, tandis que l'essai 4 servait de témoin sans aldéhyde. Avec la m-phénylènediamine, il faut avoir soin de distiller assez lentement si l'on ne veut pas entrainer également des traces de cette substance qui se laisse d'ailleurs facilement reconnaître par la coloration qu'elle donne à la solution. Il est en outre recommandable de séparer d'abord l'alcool des sels, formés lors de la titration de l'acide, par une distillation et de ne traiter que la solution distillée, contenant l'alcool, avec le m-phénylènediamine.

Nous avons enfin essayé d'éliminer l'acide et l'alcool, provenant de la fabrication et contenus dans la levure pressée. On fait une suspension de levure avec 25 g de levure pressée du commerce dans 50 cm³ de solution physiologique de chlorure de sodium. Après une demie-heure de centrifugation à 3000 tours par minute, on a séparé le dépôt du liquide surnageant par décantation. Dans l'eau de lavage décantée, on procéda à la titration de l'acidité en présence de phénolphtaléine et au dosage de l'alcool. Cette opération fut plusieurs fois répétée et les résultats étaient les suivants:

	Acide décinormal	Alcool
Première eau de lavage . .	3,2	0
Deuxième » » » . .	2,2	0
Troisième » » » . .	1,4	0
Quatrième » » » . .	1,3	0

Cette manière d'éliminer l'acidité aurait donc été trop longue pour notre cas; c'est pourquoi nous avons encore étudié la dialyse. 25 g de levure pressée ont été suspendus dans 50 cm³ d'eau ordinaire et dialysés dans l'eau courante. Après la dialyse, la levure fut séparée par centrifugation, reprise par 50 cm³ d'eau ordinaire et encore une fois soumise à l'action de la centrifuge pendant une demie-heure à une vitesse de 3000 tours à la minute. L'eau de lavage ainsi obtenue nous a servi, comme précédemment, au dosage de l'acidité et de l'alcool:

	Acide décinormal	Alcool
Sans dialyse	1,8	0
Après 6 h. de dialyse . .	1,1	0
» 24 h. » » . .	0,5	0

Le résidu du lavage fut suspendu dans 50 cm³ d'eau, et, de cette suspension, on en ajouta un cinquième à 200 cm³ d'une solution de saccharose à 10% pour déterminer le pouvoir-ferment dans l'appareil de Hayduck à la température de 30°. Les volumes de gaz dégagé, en cm³, étaient les suivants:

	Sans dialyse	Après 6 h. de dialyse	Après 24 h. de dialyse
Première demie-heure .	25	5	5
Deuxième » .	30	15	15
Troisième » .	70	20	20
Quatrième » .	85	25	25
Total	210	65	65

L'acidité de la levure pressée ne se laisse donc, aussi bien par lavage que par dialyse, s'éliminer que difficilement et nous y avons renoncé. Retenons encore le fait que par la dialyse le pouvoir-ferment avait déjà sensiblement diminué après une dialyse de 6 heures, sans diminuer d'avantage après 24 heures de dialyse; c'est un exemple de plus pour démontrer combien la fermentation dépend de la présence de sels dialysables.

3° Elimination de l'oxygène par une atmosphère d'anhydride carbonique.

Comme nous l'avons déjà indiqué, Parnas éliminait l'oxygène en saturant avec l'anhydride carbonique; le mélange de réaction contenant du bicarbonate de sodium, il se produit pendant la réaction une surpression assez considérable. Nous avons donc préféré de remplacer le simple bouchon qui a servi à Parnas par une soupape de Bunsen.

25 g de levure pressée du commerce ont été suspendus dans 50 cm³ d'eau distillée. Après avoir ajouté 25 cm³ d'une solution de bicarbonate de sodium à 4 %, nous avons complété le volume à 100 cm³, avec de l'eau distillée également, et ensuite nous avons saturé le mélange par de l'anhydride carbonique. Ensuite nous ajoutâmes 25 cm³ d'une solution d'aldéhyde acétique à 5 %. Pendant cinq minutes, on laissa encore circuler lentement, pour ne pas chasser l'aldéhyde, le courant d'anhydride carbonique. Sans arrêter ce courant, nous avons posé, aussi vite que possible, un bouchon en caoutchouc, muni d'une soupape de Bunsen, sur le flacon de réaction.

Le flacon fut abandonné, dans un bain-marie, pendant six heures à la température de 40°, en mélangeant de temps en temps. Après ce laps de temps, on entend encore un sifflement très net en approchant l'oreille de la fermeture-soupape; la réaction n'était donc pas encore terminée. Ne cherchant que des valeurs relatives, nous l'avons quand-même interrompue. Le mélange, montrant maintenant une réaction neutre ou très faiblement acide au papier tournesol, fut acidifié par 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après avoir ajouté un peu de sulfate de zinc, pour éviter la formation d'une mousse trop forte lors de la distillation, nous procédâmes à la distillation à la vapeur d'eau.

Dès que tout l'acide volatil eut passé, nous nous sommes assurés que le résidu était toujours bien acide. Dans le produit de la distillation nous avons trouvé une acidité de 90,4 cm³ décinormale.

Pour obtenir l'alcool, la solution titrée fût concentrée en soumettant chaque fois 200 cm³ à une distillation et en récoltant chaque fois 100 cm³, jusqu'à ce que le volume entier fut réduit à 100 cm³. Après un traitement au bisulfite de sodium en excès dissout dans environ 50 cm³ d'eau, on procéda de nouveau à une distillation, dont on récolta également les premiers 100 cm³. Avec la méthode au pycnomètre, on y trouva 0,77 g d'alcool.

En traitant encore, pendant 30 minutes à la température ordinaire et ensuite pendant une heure au réfrigérant à reflux, avec 3 g de chlorhydrate de m-phénylènediamine et 50 cm³ d'eau, et en redistillant comme précédemment, on trouva de nouveau 0,77 g d'alcool.

Le lendemain, un essai témoin sans aldéhyde fut fait avec la levure de la même fabrication, dont on avait conservé la quantité nécessaire pendant la nuit à la glacière. On remplaça les 25 cm³ de la solution d'aldéhyde par 25 cm³ d'eau distillée.

On procéda de suite à la distillation à la vapeur. La titration exigea 18,9 cm³ de soude décinormale; dans ce cas, nous n'avons point trouvé d'alcool. Nous avons donc comme acidité:

1° avec aldéhyde	90,4 cm³ $\frac{n}{10}$
2° sans aldéhyde	18,9 cm³ $\frac{n}{10}$
Acidité provenant d'aldéhyde . . .	71,5 cm³ $\frac{n}{10}$

Ces 71,5 cm³ décinormaux correspondent à 0,43 g d'acide acétique ou, selon l'équation de Cannizaro, à 0,33 g d'alcool éthylique. Le dosage de l'alcool ayant donné 0,77 g, nous sommes loin d'avoir les proportions de cette équation.

L'essai suivant nous montre que l'acidité et l'alcool de la levure pressée peut augmenter à la simple présence d'alcali. On a repris l'essai-témoin précédent, c'est-à-dire sans aldéhyde, et on procéda d'une part à la distillation immédiate et d'autre part on laissa la levure avec l'alcali pendant 6 heures dans une atmosphère d'anhydride carbonique à 40°, comme dans l'essai avec aldéhyde. On a obtenu:

	Acidité	Alcool
Avec distillation après 6 heures	23,3	0,50
Avec distillation immédiate . .	17,7	0,16
Formation nouvelle	5,6	0,34

Une acidité de 5,6 cm³ décinormale correspond à 0,034 g d'acide acétique ou à 0,026 g d'alcool éthylique. Ayant trouvé 0,34 g d'alcool, il ne s'agit ici guère d'une réaction de Cannizaro, mais il faut tenir compte de cette formation d'acide et d'alcool en établissant des essais-témoins.

Dans l'essai immédiatement distillé, on n'a pas ajouté du bicarbonate. Pour avoir des conditions tout-à-fait identiques, sauf le facteur temps, on répéta ces mêmes expériences en ajoutant dans les deux cas de l'alcali. Les résultats suivants montrent qu'il y a en tous cas augmentation de l'acidité, quand la levure pressée est laissée en contact avec de l'alcali et à l'abri de l'air:

	Acidité	Alcool
Distillation après 6 heures . .	10,5	0,18
Distillation immédiate	6,9	0,18
Formation nouvelle	3,6	0

N'ayant ici point de formation d'alcool, comme c'était le cas dans l'essai précédent, et n'ayant pas voulu entrer, pour le moment, dans les détails de ces observations, nous avons jugé prudent d'ajouter dorénavant de l'alcali aussi dans tous les essais-témoins.

En reprenant ces mêmes essais, nous avons eu des cas où les résultats s'approchaient d'avantage de la théorie, comme par exemple:

	Acidité	Alcool
Avec aldéhyde	82,8	0,48
Sans aldéhyde	14,2	0,23
Formé à partir de l'aldéhyde .	68,6	0,25

Ces 68,6 cm³ décinormaux correspondent à 0,41 g d'acide acétique ou 0,32 g d'alcool éthylique, au lieu de 0,25 g d'alcool trouvé.

Nous avons pu observer que l'inversion de l'ordre des essais, c'est-à-dire si l'on fait l'essai-témoin le premier jour et l'essai complet seulement le lendemain avec la levure conservée à la glacière, n'a probablement pas une influence sur la formation d'acide et d'alcool.

4° Absorption de l'oxygène par un mélange d'acide pyrogallique et d'alcali.

La méthode à l'anhydride carbonique ne nous ayant pas donné des résultats satisfaisants, nous avons encore étudié la méthode de Wright-Burri, dont on se sert en bactériologie pour la culture des anaérobies.

Nous avons de nouveau pris 25 g de levure pressée, 25 cm³ de solution de bicarbonate de sodium à 4 %, 25 cm³ d'une solution d'aldéhyde acétique à 5 %, et le volume final a été complété à 125 cm³. Le mélange a été versé dans un cylindre d'environ 200 cm³. On enfonça alors un bouchon de ouate non dégraissée, d'une hauteur d'environ deux centimètres, de manière à presque toucher le niveau du liquide, afin de ne laisser aussi peu d'espace de libre que possible. Sur ce bouchon on en adapta un second de la même dimension, mais en cotton dégraissé, déstiné à recevoir le mélange absorbant l'oxygène. Sur cette deuxième fermeture on laissa couler 4 cm³ d'une solution d'acide pyrogallique à 20 %, versa ensuite d'un seul coup 4 cm³ d'une solution de soude caustique à 20 % également, et ferma immédiatement avec un bouchon en caoutchouc. Au lieu d'un simple bouchon de caoutchouc, dont on se sert généralement dans la culture des anaérobies, nous avons pris un bouchon muni d'une soupape de Bunsen, afin de permettre l'échappement du gaz carbonique qui se dégage au cours de la réaction. On doit avoir soin qu'entre le liquide et les trois bouchons ne se trouve plus qu'un espace aussi petit que possible. Nous avons pu nous assurer de la quantité suffisante de mélange absorbant par le fait, que ce mélange ne devenait très foncé qu'après une nouvelle mise en contact avec de l'air.

Le cylindre ainsi fermé fut placé pendant 6 heures dans un bain-marie de 40°; on constata nettement le dégagement gazeux produit par l'action de l'acide formé sur le bicarbonate. Après 6 heures, on acidifia par 5 cm³ d'acide sulfurique concentré, en refroidissant en même temps sous l'eau courante. Après adjonction d'un peu de sulfate de zinc, nous procédâmes à la distillation à la vapeur d'eau. Les fractions de 250 cm³ récoltées avaient les teneurs suivantes en acidité décinormale:

Fraction	Acidité
1	70,5
2	19,5
3	8,7
4	3,7
Total	102,4

Après traitement de la première fraction avec 3 g de chlorhydrate de m-phénylènediamine, comme précédement, on a obtenu 0,69 g d'alcool.

Un essai-témoin fut fait en présence de l'oxygène, c'est-à-dire dans un flacon Erlenmeyer d'un litre et non bouché. On le tint également pendant 6 heures dans le bain-marie de 40°, mais en secouant fréquemment, afin d'avoir un contact intime avec l'air. Après ce laps de temps, l'odeur d'aldéhyde avait complètement disparue. Les fractions de la distillation à la vapeur donnèrent les acidités que voici:

Fraction	Acidité
1	55,2
2	18,7
3	9,2
4	3,7
Total	86,8

0,56 g d'alcool furent formés.

Un deuxième essai-témoin fut fait sans aldéhyde, en remplaçant les 25 cm³ d'aldéhyde acétique à 5 % par 25 cm³ d'eau distillée. Ici, on n'observa point de dégagement gazeux. Toutes les autres conditions furent exactement les mêmes comme dans l'essai principal, c'est-à-dire on se servit également du cylindre avec le bouchage de Wright-Burri et la soupape de Bunsen. On a trouvé:

Fraction	Acidité
1	6,0
2	2,2
3	1,0
4	0,7
Total	9,9

La teneur en alcool était de 0,05 g.

Il s'était donc formé la quantité suivante d'acide:

	Sans air	En présence d'air
cm³ $\frac{n}{10}$ trouvé	102,4	86,8
cm³ $\frac{n}{10}$ préformé	— 9,9	— 9,9
	92,5	76,9
correspondant à g acide acétique . .	0,55	0,46

Comme alcool on trouva:

	Sans air	En présence d'air
Quantité trouvée en g . . .	0,69	0,56
Quantité préformée en g . .	0,05	0,05
	0,64	0,51
au lieu de la quantité théorique . . .	0,42	0,35

Les mêmes essais furent répétés avec une autre levure et en renversant l'ordre des essais, c'est-à-dire en faisant celui sans aldéhyde le premier jour. Cette fois, on trouva comme acidité décinormale:

Fraction	Sans air	En présence d'air
1	76,5	51,0
2	23,5	16,0
3	9,5	6,9
4	3,6	3,7
Total	113,1	77,6

Grammes d'alcool trouvés:

Sans air	En présence d'air
0,58	0,47

L'essai-témoin sans aldéhyde donna comme acidité décinormale:

Fraction	Acidité
1	8,8
2	4,2
3	2,5
4	1,5
Total	17,0

et contenait 0,37 g d'alcool. Il s'était donc formé:

	Sans air	En présence d'air
Grammes acide acétique . . .	0,58	0,36
Grammes alcool éthylique . .	0,21	0,10
Au lieu de la quantité théorique	0,44	0,28

Ici, nous avons donc trouvé moins d'alcool que la quantité théorique, tandis que dans la première série c'était juste le contraire. Comme nous avons déjà vu, l'inversion de l'ordre des essais ne joue guère de rôle, et nous devons attribuer cette différence plutôt à la différence d'alcool préformé dans les levures des deux séries d'essais, dont la quantité était:

1° dans la première série . . . . . 0,05 g;
2° dans la seconde série . . . . . 0,37 g.

Mais, dans les deux cas, nous n'avons point réussi à obtenir les proportions de l'équation de Cannizaro et nous avons dû chercher de meilleures conditions.

5° Combination de la méthode à l'anhydride carbonique et de celle à l'acide pyrogallique-alcali.

On sait, et nos essais précédents l'ont également démontré, que la présence d'oxygène est nuisible à la «fonction aldéhydase». La méthode à l'anhydride carbonique a l'avantage de bien entraîner tout l'oxygène qui se trouve dans le liquide, mais en posant le bouchon on ne peut guère éviter qu'une petite quantité d'air soit de nouveau introduite dans le flacon. Par contre, la fermeture avec le mélange absorbant l'oxygène, élimine rapidement tout l'oxygène qui se trouve entre le liquide et les bouchons, mais ne peut

absorber que lentement l'oxygène dissout dans le liquide. Pour la culture des anaérobies d'après Wright-Burri, on soumet le liquide d'abord à l'ébullition pour chasser l'oxygène dissout, ce qui, dans notre cas, n'était pas possible. Nous avons donc essayé de parvenir à ce même effet par un barbotage à l'anhydride carbonique, en le combinant avec le bouchage à l'acide pyrogallique et alcali.

25 g de levure pressée ont été suspendu dans 50 cm³ d'eau distillée, et, après avoir ajouté 25 cm³ d'une solution de bicarbonate de sodium, on compléta le volume à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Le mélange fut versé dans le cylindre précédemment décrit et exposé pendant quelques minutes à un barbotage énergique à l'anhydride carbonique. Après avoir ralenti le courant de gaz carbonique, on ajouta 25 cm³ de la solution d'aldéhyde acétique à 5 %, et on laissa encore circuler lentement le courant gazeux pendant 5 minutes. Ensuite on posa le dispositif de Wright-Burri et, après avoir ajouté 4 cm³ de solution d'acide pyrogallique à 20 % et 4 cm³ de soude caustique à 20 %, on ferma immédiatement avec le bouchon de caoutchouc muni de la soupape de Bunsen.

Comme précédemment, on tint le cylindre pendant 6 heures à la température de 40°, et après on procédait également à la distillation à la vapeur d'eau. Les différentes fractions donnèrent, avec la phénolphtaléine comme indicateur, l'acidité suivante:

Fraction	Acidité
1	63,8
2	24,4
3	10,7
4	5,6
Total	104,5

Après traitement de la première fraction au m-phénylènediamine, nous avons trouvé 0,64 g d'alcool.

Un essai avec la même levure, mais en faisant seulement le barbotage à l'anhydride carbonique et en bouchant le cylindre simplement avec le bouchon à soupape de Bunsen, c'est-à-dire en laissant de côté le dispositif de Wright-Burri, donna les valeurs correspondantes suivantes:

Fraction	Acidité
1	59,0
2	21,5
3	9,0
4	5,3
Total	94,8

Alcool: 0,64 g.

En renonçant au barbotage au gaz carbonique et en appliquant par contre le dispositif absorbant l'oxygène, les chiffres obtenus par la titration à la soude décinormale furent les suivants:

Fraction	Acidité
1	66,6
2	19,6
3	8,7
4	5,3
Total	100,2

L'alcool trouvé était, dans ce cas, de 0,74 g.

Un essai-témoin, sans aldéhyde, avec la combination de la méthode à l'anhydride carbonique et de celle à l'acide pyrogallique-alcali, montra la présence de l'acidité préformée que voici:

Fraction	Acidité
1	10,3
2	4,1
3	2,6
4	1,8
Total	18,8

L'alcool était de 0,21 g.

En déduisant les valeurs de cet essai-témoin, il se serait formé:

	Acide acétique	alcool éthylique	Au lieu de l'alcool calculé
I. avec la fermeture de Wright-Burri	0,49 g	0,53 g	0,37 g
II. avec la saturation à CO_2	0,46 g	0,43 g	0,35 g
III. avec I et II combiné	0,52 g	0,43 g	0,39 g

On s'approcha donc le plus des proportions de l'équation de Cannizaro en combinant les deux méthodes d'anaérobiose, c'est-à-dire en éliminant autant que possible l'oxygène.

Pour plus de sûreté, nous avons répété cet essai, et, cette fois, nous avons obtenu 0,51 g d'acide acétique et 0,44 g d'alcool, au lieu de 0,39 g calculé d'après la quantité d'acide. La coïncidence de ce résultat avec la théorie est donc un peu moindre que dans l'essai précédent, mais toujours assez satisfaisant.

6° Résumé.

Pour obtenir, avec de la levure pressée et de l'aldéhyde acétique, un bilan aussi exact que possible de la réaction de Cannizaro, il est nécessaire d'éliminer autant que possible la présence d'oxygène. En nous servant d'un barbotage à l'anhydride carbonique pour éliminer l'air dissout dans le liquide ainsi que d'un mélange d'acide pyrogallique et d'alcali pour absorber l'oxygène qui se trouve au-dessus du liquide, nous sommes arrivés à obtenir des résultats qui correspondent nettement à l'équation de la réaction de Cannizaro.