

105. Recherches sur l'amydon III.

Fractionnement et purification de l'amylose de maïs naturel

par Kurt H. Meyer, P. Bernfeld et E. Wolff.

(28. VI. 40.)

On sait que des solutions fraîchement préparées d'amylose laissent déposer peu à peu un précipité, phénomène désigné par « vieillissement » de la solution ou par « rétrogradation ». Comme *Katz*¹⁾ l'a déjà constaté (observation que nous avons pu confirmer), ce précipité présente des interférences des rayons X fort nettes (spectre B de *Katz*). Chauffé avec une quantité suffisante d'eau, il se dissout; mais après refroidissement, il réapparaît lentement. Il s'agit donc d'une cristallisation, comme *Maquenne* et *Roux*²⁾ l'avaient déjà supposé, mais cette cristallisation est caractérisée par une série de particularités qui s'expliquent toutes par le fait qu'il se produit la cristallisation d'un mélange avec formation de cristaux mixtes imparfaits, très petits, sous-microscopiques.

Après 6 semaines de repos à 5°, l'amylose de maïs s'est séparé d'une solution aqueuse au point qu'il n'y en a plus que 0,04 % environ dans la solution. L'extrait aqueux récent de grains d'amidon, préparé à 70°, contient environ 0,14—0,2 % d'amylose; on peut donc isoler ainsi les deux tiers aux trois quarts de l'amylose dissous, et le reste cristallise du filtrat après évaporation. D'après nos observations, l'amylose n'est pas dégradé même par contact prolongé avec de l'eau à 70°; on peut donc conclure au maintien de l'intégrité de l'amylose au cours de son extraction du grain d'amidon, de sorte que nous pouvons désigner nos produits par le terme d'« amylose naturel ».

En fractionnant l'amylose brut cristallisé au moyen de divers procédés, nous avons fait quelques observations nouvelles. Après dissolution dans la quantité d'eau tout juste nécessaire à 60°, et maintenu à cette température, l'amylose fournit au bout de quelques jours une fraction insoluble, une autre restant en solution. L'amylose brut peut donc donner naissance à des solutions sursaturées qui tendent lentement vers un état d'équilibre final. La fraction déposée peut de nouveau être fractionnée; au fur et à mesure du progrès du fractionnement, l'hydrosolubilité des fractions diminue toujours, et les amyloses d'un poids moléculaire supérieur à 25000 sont pratique-

¹⁾ Z. physikal. Ch. [A] **150**, 37, 60, 67, 81, 90 (1930); **155**, 199 (1930); **158**, 325 (1930); **182**, 72 (1938).

²⁾ C. r. **140**, 1303 (1905); Ann. chim. [8] **9**, 179 (1906).

ment insolubles dans l'eau. Même un extrait aqueux préparé à chaud ne se colore plus du tout avec l'iode. Avec le progrès de la purification, même les fractions facilement solubles au début, qui diffusent les premières de l'intérieur du grain d'amidon au cours du gonflement, perdent progressivement leur solubilité.

Un amylose brut obtenu par extraction à 70° a pu être scindé en quatre fractions au moyen d'un procédé décrit exactement dans la partie expérimentale de ce mémoire; le tableau suivant résume les propriétés de ces fractions.

Tableau 1.

Fraction	Solubilité dans H ₂ O à 25°	$\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c}$ sol. à 1% dans l'hydrate de chloral	$\lim_{c=0} \left[\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} \right]$	Poids mol. moyen	Interférences cristallines
I	perceptible	0,095	0,075	13 000	peu nettes
II	„	0,135	0,105	23 000	plus nettes
III	0,006—0,009%	0,150	0,115	26 000	nettes
IV	nulle	0,195	0,15	35 000	nettes

Ces quatre fractions proviennent des substances extraites en premier lieu du grain d'amidon; à titre de comparaison, rappelons les tableaux 4 et 5 du mémoire précédent qui font ressortir que les premiers 9% obtenus au cours d'une extraction fractionnée d'amidon contenaient de l'amylose d'un poids moléculaire de 40000 et que les produits des fractions ultérieures possédaient des poids moléculaires de > 50000.

Sauf erreur, des amyloses fractionnés n'ont pas encore été décrits. Examinons donc ces produits d'un peu plus près.

Teneur en phosphore: les fractions d'amylose pur sont exemptes de phosphore; l'amylose brut par contre contient 0,005—0,01% P, qu'on peut éliminer d'ailleurs par une extraction à l'éther.

Composition centésimale, teneur en eau: séché à 105° dans le vide, l'amylose possède la composition C₆H₁₀O₅; amené à cet état de dessiccation, le produit ne présente plus d'interférences aux rayons X; à l'air, il s'hydrate de nouveau. La teneur en eau de la fraction IV en fonction de la tension de la vapeur d'eau est représentée dans le graphique de la fig. 1; sur l'acide sulfurique de 54%, le produit atteint la composition C₆H₁₂O₆, avec réapparition des interférences cristallines. Les cristallites semblent être très petits si bien que dans une atmosphère humide, la substance fixe de l'eau par adsorption ou par pénétration intermicellaire, au delà de l'eau de cristallisation.

Comportement vis-à-vis de l'eau: tel qu'il est présent dans le grain d'amidon, l'amylose est soluble dans de l'eau de 70—80°; comme *Maquenne* et *Roux* l'avaient déjà constaté, les fractions obtenues par cristallisation sont par contre très peu solubles dans l'eau, ou insolubles. L'amylose précipité de sa solution aqueuse par

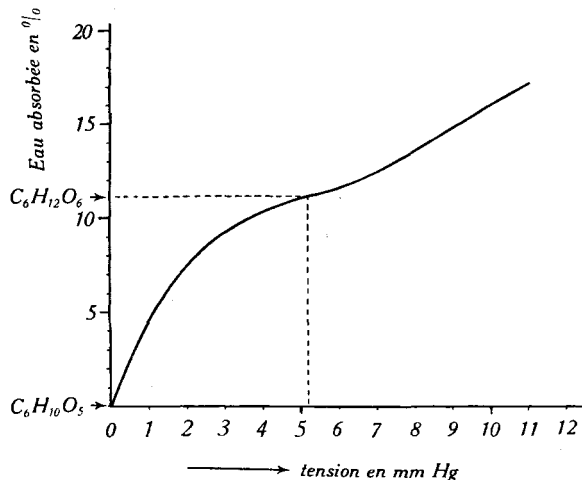


Fig. 1.

Absorption de l'eau par l'amylose en fonction de la tension (à 20°).

addition d'alcool est cependant soluble dans l'eau. Et même l'amylose insoluble peut être transformé en une modification hydrosoluble par dissolution dans de l'hydrate de chloral aqueux de 33 % et par précipitation à l'acétone. L'amylose hydrosoluble ne présente pas d'interférences cristallines; il perd sa solubilité déjà après quelques heures ou quelques jours. A moins d'être extrêmement diluées, les solutions préparées avec de l'amylose hydrosoluble sont sursaturées et laissent déposer lentement l'amylose dissous; plus le produit est pur, plus cette séparation est rapide: les fractions III et IV du tableau 1 rendues hydrosolubles, donnent des solutions dans de l'eau chaude qui se troublent déjà quelques minutes après le refroidissement à la température ordinaire et qui laissent déposer l'amylose presque quantitativement en quelques heures. Mais cet amylose déposé rapidement se distingue du produit de départ par le fait qu'il est encore soluble dans l'eau chaude; après un temps plus long, cette solubilité disparaît également.

Cette dépendance de la solubilité de l'amylose du mode de préparation ainsi que son « vieillissement » rappellent des phénomènes analogues présentés par certaines combinaisons minérales; dans chaque cas, ces particularités s'expliquent par le passage d'une substance amorphe à un état cristallisé avec des cristallites de plus en plus grands. Pour l'amylose avec son poids moléculaire élevé et ses

crystallites très petits (d'après la largeur des anneaux d'interférence, on peut en estimer le diamètre à environ 100 Å), des variations de la grandeur des cristallites peuvent avoir une influence très marquée sur la solubilité. On sait que *Gibbs* a établi d'une manière générale des relations quantitatives entre la grandeur des cristallites, la tension des surfaces-limite solide-liquide et diverses autres grandeurs, relations qui ont été appliquées à la solubilité par *W. Ostwald* et *Freundlich*¹⁾. Pour des cristallites sphériques, on a :

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{L_2}{L_1} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

(*M* poids moléculaire, L_2/L_1 quotient des solubilités des particules de rayon r_2 et r_1 , ρ la densité, σ l'énergie superficielle.)

Si r_1 est grand, on peut négliger $1/r_1$ par rapport à $1/r_2$; L_1 représente la solubilité de cristallites grands. On a alors :

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{L_2}{L_1} = \frac{2\sigma}{\rho r_2}; \quad \frac{L_2}{L_1} = e^{2M\sigma/RT\rho r_2}$$

L_2/L_1 , c'est-à-dire la solubilité rapportée à la solubilité normale, croît donc en raison d'une fonction exponentielle de $1/r_2$. Les variations de la solubilité en fonction de celles de r_2 sont d'autant plus marquées que l'expression $2M\sigma/RT$ devient plus grande. Dans le cas de substances de poids moléculaire élevé, les solubilités des grands et des très petits cristallites seront particulièrement différentes l'une de l'autre: un agrandissement de leur taille dans le rapport 1 à 3 peut déjà faire tomber la solubilité à une petite fraction de sa valeur primitive.

On ne peut donc guère avoir recours à la solubilité comme critère quantitatif pour caractériser des préparations d'amylose, quoiqu'il soit possible d'arriver, pour un produit donné, au même chiffre de solubilité en partant d'une solution non-saturée ou en partant d'une solution sursaturée; l'expérience suivante le prouve, dans laquelle on a suivi la variation de la teneur de solutions (par hydrolyse et titrage à l'hypoiodite) en contact avec un excès considérable de phase solide :

Tableau 2.
Solubilité de l'amylose de maïs.

	Sol. sursat. (25°)	Sol. non sat. (25°)
après 1 semaine	0,201%	0,009%
„ 2 semaines	0,180%	0,053%
„ 4 „	0,171%	0,090%
„ 5 „	0,162%	0,117%
„ 6 „	0,165%	0,126%
„ 10 „	—	0,154%
„ 12 „	—	0,167%

¹⁾ cf. *H. Freundlich*, *Kapillarchemie*, 4me édition, Leipzig 1930, vol. I, p. 218.

A 0°, la solubilité a été de 0,025 %.

Deux ans plus tard, la solubilité du même produit était tombée à seulement 0,01 %; par contre, après une reprecipitation, on trouve de nouveau une solubilité beaucoup plus élevée. Toute détermination de ce genre ne peut donc se rapporter qu'à un produit possédant des cristallites de dimensions déterminées.

Des expériences analogues ont donné pour l'amylose de riz brut une solubilité de 0,110 % et pour l'amylose de pomme de terre 0,054 %.

L'influence qu'a sur la solubilité la grandeur des cristallites explique aussi le fait que des mélanges (par exemple de l'amylose brut) sont beaucoup plus solubles que les fractions individuelles; les cristallites mixtes qui se déposent de la solution du mélange sont moins bien formés et plus petits (on le constate par la largeur des interférences) que ceux des fractions purifiées; c'est précisément ce qui conditionne leur solubilité plus grande.

Du moment que l'amylose naturel tel qu'il se trouve à l'intérieur des grains, se dissout déjà très perceptiblement dans l'eau froide, nous pouvons en tirer la conclusion que ce produit y est présent sous forme de très petits cristallites mixtes formés de molécules de grosseurs variables.

Bref, on peut dire que la solubilité de l'amylose dans l'eau dépend de son poids moléculaire, de son degré de pureté et de la grandeur de ses cristallites.

L'amylose migre vers l'anode. La constante de dissociation est égale à 5×10^{-12} ; elle est donc du même ordre de grandeur que celle des alcools polyvalents.

Comportement vis-à-vis d'autres dissolvants. L'amylose donne des solutions limpides dans la formamide à chaud; mais les solutions d'amylose fractionné se gélifient à la température ordinaire au bout de quelques heures déjà, même à une concentration aussi faible que 0,5 %. On peut aisément suivre la formation progressive de micelles et de particules secondaires à la température ordinaire par l'observation de la viscosité; après dissolution à chaud et refroidissement, $\eta_{rel.}$ d'une solution de 0,5 %, a été à 20° de 1,39, après une heure 1,41, après 5½ heures 1,79 et après 24 heures 3,23. Une solution de 0,33 % conservait une viscosité constante de 1,085.

L'amylose se dissout bien dans une solution aqueuse à 33 % (poids pour cent) d'hydrate de chloral, dans l'hydrate d'hydrazine et l'hydrate d'éthylène-diamine purs. Il se dissout encore dans toutes les solutions salines qui sont susceptibles de faire gonfler l'amidon, telles que par exemple: le bromure de lithium concentré, l'iodomercurate de potassium, le chlorure de zinc. En solution dans de l'hydrate de chloral de 33 %, l'amylose possède un pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D = +152^\circ$ (rapporté à $C_6H_{12}O_6$). Avec l'hydrate de chloral, l'amylose forme une combinaison d'addition.

L'amylose se dissout dans de la soude caustique à 1 %, mais cette solution se transforme rapidement en un gel trouble du dérivé sodé.

Au contact d'oxyde cuprique ammoniacal, l'amylose est coloré en bleu sans être dissous. On a l'impression qu'il se forme une combinaison cuprique complexe qui est insoluble et qui rappellerait la combinaison cupri-sodique de la cellulose appelée « composé de *Normann* ».

Activité optique: dans de l'eau, l'amylose possède un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = 195^\circ - 197^\circ$ (rapporté à $C_6H_{12}O_6$; pour la formule $C_6H_{10}O_5$, on trouve $217^\circ - 219^\circ$; ces valeurs ont été déterminées avec des solutions fraîches d'amylose obtenues avec de l'amidon de maïs, dont la teneur (0,13 %) a été dosée d'après *Willstätter* et *Schudel*). Mais comme les solutions aqueuses de l'amidon naturel sont sursaturées, on n'a aucune garantie d'obtenir des résultats concordants; il est probable qu'en dispersion moléculaire dans de l'eau, l'amylose présenterait un pouvoir rotatoire encore un peu plus élevé.

Viscosité: on peut caractériser l'amylose et ses fractions par les viscosités de leurs solutions. Dans les divers dissolvants, on trouve des viscosités-limite différentes; mais à concentrations égales et à degré d'homogénéité comparable, les viscosités-limite sont proportionnelles aux longueurs des chaînes.

Par viscosité-limite, nous entendons la grandeur $\eta_{spéc.}/c$ extrapolée à la concentration zéro.

Poids moléculaire: Le poids moléculaire a été déterminé par la mesure de pression osmotique des acétates de la fraction IV et d'un amylose d'autre provenance. Les poids moléculaires des autres fractions ont été estimés d'après la règle de *Staudinger*.

Tableau 3.

Viscosités-limite $\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{spéc.}}{c} \right]$ d'amyloses.

Fraction	Hydrate de chloral	Hydrate d'hydrazine	Triacétate dans $(CHCl_2)_2$	Poids mol. de l'acétate par osmométrie	Poids mol.
I	0,075	0,15	0,25		13 000
II	0,105	0,27	0,46		23 000
III	0,115	0,30	0,52		26 000
IV	0,15	0,37	0,68	60 000	35 000
produit d'autre prov.	0,20	0,44	0,98	78 000	45 000

En examinant les viscosités des produits en question, on a pu constater que ni l'acétylation ni la saponification par l'hydrate d'hydrazine ne s'accompagnent d'une dégradation perceptible. L'amylose résiste également à un traitement prolongé par l'eau et à des recristallisations répétées.

RÉSUMÉ.

Le constituant à molécules non-ramifiées, facilement extrait du grain d'amidon par l'eau chaude (7—20 % de l'amidon) peut être séparé en fractions dont les poids moléculaires varient entre 10 000 et 50 000. A mesure que leur purification progresse, les fractions de poids moléculaire supérieur à 20 000 perdent leur solubilité dans l'eau; par divers procédés, on peut rétablir cette hydrosolubilité; les fractions rendues de nouveau solubles dans l'eau perdent toutefois assez rapidement cette propriété. La solubilité est une fonction de la grandeur des cristallites.

Partie expérimentale.

Préparation de l'amylose.

On introduit 250 gr. d'amidon de maïs séché à l'air par très petites portions dans 12,5 litres d'eau distillée à 70°, agitée au régime d'environ 20 tours par minute (une agitation trop rapide entraîne facilement une destruction mécanique des grains); l'opération doit durer à peu près 5 minutes. On maintient alors la température durant 60 minutes aussi exactement que possible à 70° en continuant toujours l'agitation lente. On verse ensuite dans un grand vase cylindrique. Après trois heures de repos, on peut syphonner 9 à 10 litres de solution légèrement trouble. Le reste est centrifugé. On réunit la liqueur centrifugée limpide à la fraction syphonnée et filtre le tout sur un filtre à plis. On obtient 10,4 litres d'une solution limpide contenant 0,144% d'amidon, soit 15 gr. ou 6% de la matière mise en œuvre.

On recouvre la solution d'une couche de toluène et la conserve durant 6 semaines à 5°. Après environ 4 semaines, la majeure partie de la substance dissoute s'est déjà déposée, mais la solution est encore assez trouble; après 6 semaines, la précipitation est à peu près terminée et la liqueur surnageante est assez limpide.

On syphonne, et centrifuge la boue qu'on reprend ensuite dans un peu d'eau glacée pour répéter la centrifugation. Cette manipulation est encore répétée deux à trois fois avec de l'eau fraîche. A la fin, l'eau de lavage centrifugée ne doit plus se colorer en bleu avec de l'iode, ou ne se colorer que très faiblement. On transvase alors la boue dans la cartouche d'un *Soxhlet*, où elle est extraite à l'alcool de 95% pendant 24 heures. On a avantage à changer l'alcool au bout de 12 heures. On continue alors cette extraction pendant 24 heures avec de l'éther, également en changeant l'éther après 12 heures. Le produit encore imbibé d'éther est séché dans un grand tube de centrifugeuse en l'inclinant autant que possible tout en le faisant tourner constamment autour de son axe longitudinal et en le heurtant doucement, de manière à éviter que la substance ne reste collée aux parois. Pendant cette opération, le produit change considérablement d'aspect. Humide d'éther, le produit est très volumineux, mais durant l'évaporation de l'éther, l'amylose se contracte fortement. On obtient ainsi 10 gr., soit 4% de l'amidon utilisé, d'un produit pulvérulent.

Les rendements et la qualité du produit obtenus ne sont jamais constants lorsqu'on change d'échantillon de matière première. En outre, de très petits écarts de la température de 70° du traitement se traduisent par des différences très appréciables de la viscosité du produit obtenu ainsi que du rendement.

Cet amylose brut contient encore 0,01 à 0,005% de phosphore. Mais on peut faire tomber la teneur en phosphore au-dessous de 0,0005% en suspendant la boue d'eau d'amylose humide dans de l'eau et en extrayant cette solution pendant plusieurs semaines à l'éther.

Fractionnement de l'amylose.

Une solution saturée à 80° d'amylose de maïs fraîchement préparé a été maintenue à 60° au thermostat. Après quelques jours, une partie de l'amylose s'est déposée sous forme d'un précipité floconneux se déposant rapidement. La fraction précipitée est moins soluble dans l'eau que le produit de départ (solubilité dans l'eau à 25°, 0,09% contre 0,156% pour le produit de départ). Les interférences aux rayons X sont plus nettes avec le produit moins soluble.

Un autre procédé de fractionnement consiste à traiter de l'amylose à 90° avec une quantité insuffisante pour une dissolution intégrale. Le schéma de la page 862 indique la manière de laquelle nous avons préparé quatre fractions désignées par I—IV, et dont nous avons donné une description dans la première partie de ce mémoire.

Détermination de la solubilité.

Les solubilités ont été déterminées chaque fois sur deux solutions, l'une sursaturée et obtenue par chauffage et refroidissement successif, et l'autre obtenue en agitant une suspension non-chauffée additionnée d'un peu de toluène à 25° dans un thermostat à eau. Les dosages ont été effectués selon *Willstätter* et *Schudel* sur des prises centrifugées. Pour les résultats numériques cf. première partie.

La constante de dissociation de l'amylose.

Il est possible d'estimer la valeur de la constante de dissociation pour l'amylose en comparant la solubilité de celle-ci dans l'eau d'une part et dans l'alcali dilué d'autre part. Il faut admettre que pratiquement dans l'eau pure il n'y a que de l'amylose non-dissocié.

La solubilité de l'amylose dans les alcalis s'explique par la formation d'un sel alcalin dont la dissociation est complète. On établit alors la formule

$$\frac{[\text{amylose}'] [\text{H}^+]}{[\text{amylose non-dissoc.}]} = K.$$

On trouvait pour l'amylose à 0° une solubilité dans l'eau de 0,027%; dans l'alcali, $p_{\text{H}} = 12,4$ de 0,44% et à un $p_{\text{H}} = 13,4$ de 3,85%

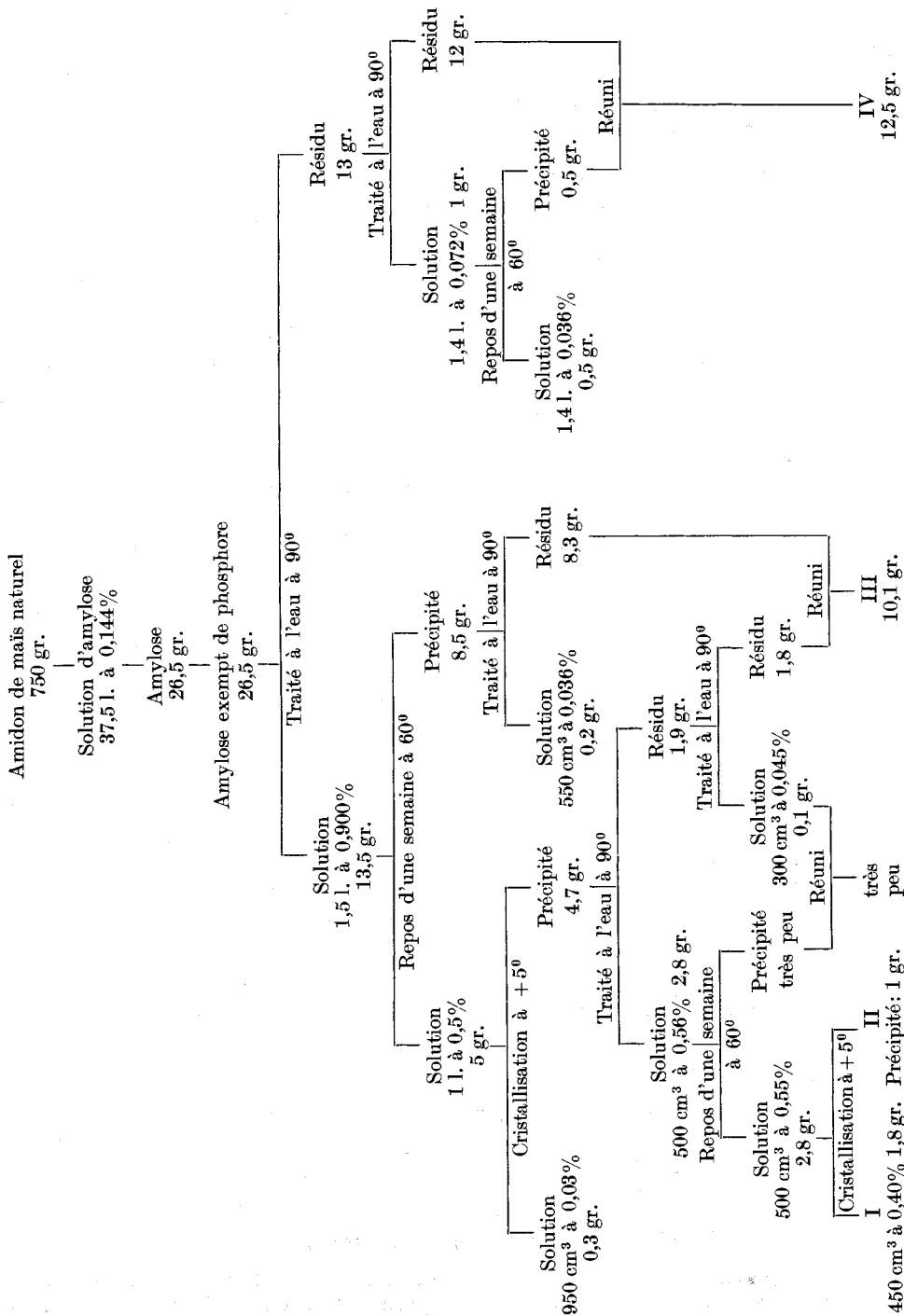
Il s'en suit que

$$1. K = \frac{(0,44 - 0,027) \times 10^{-12,4}}{0,027} = 6 \times 10^{-12}$$

$$2. K = \frac{(3,85 - 0,027) \times 10^{-13,4}}{0,027} = 5 \times 10^{-12}$$

Préparation d'amylose facilement soluble.

On dissout 3 gr. d'amylose peu soluble ou insoluble dans 100 cm³ d'une solution d'une partie d'hydrate de chloral dans deux parties d'eau, en chauffant jusqu'à 80°.



La solution limpide est filtrée sur un filtre en verre fritté d'Iéna G3 pour éliminer des traces d'impuretés. La solution est introduite dans un entonnoir de séparation dont le tube d'écoulement est finement étiré. On relie l'orifice supérieur à de l'air sous pression fourni par une trompe à eau de manière à projeter en un filet mince la solution d'amylose. Ce jet très fin tombe dans 200 cm³ d'acétone violemment agités dans un becher. Il faut éviter l'introduction de la solution sous forme de gouttes. Le tube capillaire ne doit pas plonger dans l'acétone. L'amylose précipité se dépose très rapidement sous forme de flocons blancs, volumineux. On décante et rajoute de l'acétone. On traite ensuite le précipité à l'acétone dans un Soxhlet pendant 2 heures, puis encore à l'éther également pendant 2 heures. En projetant l'amylose imbibé d'éther à la surface d'eau chauffée à 90—100°, on obtient des solutions absolument limpides même à des teneurs en amylose de 2 à 3%. Cette opération de reprecipitation devrait être terminée dans la journée; si non, on court le risque d'une insolubilisation progressive. Par séchage du produit imbibé d'éther, la solubilité diminue rapidement.

Après reprecipitation, l'amylose ordinaire non-fractionné donne des solutions à 1% stables quelque temps à la température ordinaire; mais à la longue, 80—90% de l'amylose dissous reprecipitent. L'amylose fractionné par contre précipite parfois quantitativement déjà après quelques minutes. Ce précipité est alors encore facilement soluble dans l'eau chaude, propriété qu'il ne perd qu'au bout d'un certain temps. L'amylose solubilisé est toujours coloré en bleu pur par l'iode.

Combinaison d'addition (C₆H₁₂O₆) · CCl₃CH(OH)₂.

0,4 gr. d'amylose fraction III ont été dissous dans 40 cm³ d'hydrate de chloral à 33% (1 partie d'hydrate de chloral et 2 parties d'eau) à une chaleur modérée. La solution refroidie à 0° a été additionnée de 20 cm³ d'eau glacée. Après 6 heures de repos, la solution encore limpide a été additionnée d'une nouvelle portion de 20 cm³ d'eau glacée. Après un nouveau repos de 4 jours à 0°, on a essoré le précipité formé sur un filtre en verre d'Iéna 3G3; sans laver le précipité, on le laisse à l'air dans le creuset filtrant pendant 24 heures. Le produit sec a été pulvérisé, lavé trois fois avec de l'acétone glacée pendant 20 secondes et finalement séché à l'air. Aux rayons X, ce produit donne de bonnes interférences, dont les intensités et les distances réciproques sont différentes de celles que donne l'amylose.

Dosage de l'amylose: une prise pesée, dissoute dans de l'eau, est extraite à l'éther pour l'élimination de l'hydrate de chloral. Une partie de l'amylose précipite pendant cette opération. Après évaporation de l'éther, la suspension est additionnée d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition durant 30 minutes. Le glucose formé est dosé selon Willstätter et Schudel. Dosage du chlore selon Carius.

(C ₆ H ₁₂ O ₆) · C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃	Calculé C ₆ H ₁₂ O ₆	68,5	Cl	20,2%
	Trouvé	„	66,2	„ 19,9%

0,1 gr. du produit d'addition est dissous dans 10 cm³ d'eau. Après quinze jours de repos, on centrifuge l'amylose précipité, on le lave à l'eau, à l'alcool et finalement à l'éther, et on sèche ce produit à 105° dans le vide. Viscosité du produit pour $c = 1$: $\eta_{spéc./c} = 0,190$ (amylose de départ: 0,195).

Y a-t-il dégradation au cours de la reprecipitation ou de l'acétylation ?

En solution de 1%, dans l'hydrate d'hydrazine, l'amylose III possède une viscosité relative de 1,39. Après reprecipitation d'une solution dans l'hydrate de chloral selon le procédé décrit, le produit a été acétylé au moyen d'anhydride acétique dans de la pyridine. 0,160 gr. de l'acétate sec sont dissous dans 10 cm³ d'hydrate d'hydrazine à une chaleur modérée; la dissolution s'accompagne de la saponification. La solution d'amylose à 1% ainsi obtenue possédait une viscosité relative de 1,38; ces transformations n'avaient donc entraîné aucune dégradation.

Électrodialyse de l'amylose.

Une solution d'amylose obtenue par extraction d'amidon à 80°, clarifiée par filtration, a été soumise à une tension de 220 volts dans l'électrodialyseur. La concentration initiale a été de 0,19% ; après 48 heures, la couche anodique (supérieure) contenait 0,22% de substance, et la couche cathodique (inférieure) 0,15%. Il y a donc eu migration vers l'anode.

Une solution troublée par la précipitation d'amylose devient rapidement limpide par électrodialyse; les particules d'amylose se déposent à l'anode.

Viscosités de l'amylose.

On a mesuré la viscosité d'un produit à différentes concentrations; la viscosité-limite

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c} \right]$$

a été déterminée graphiquement. La viscosité des autres fractions a été mesurée à une seule concentration et la viscosité limite a été calculée selon le rapport trouvé lors de l'expérience faite sur le premier produit. Pour l'amylose, cette viscosité limite est 7—20% inférieure à la viscosité à une concentration de 1 gr. dans 100 cm³.

Viscosités en $\frac{\eta_{\text{spéc.}}}{c}$ (c en g/100 cm³).

Fraction	Hydrate de chloral à 33%			Hydrate d'hydrazine		
	1 gr. ds. 100 cm ³	0,33 gr. ds. 100 cm ³	viscosité limite	1 gr. ds. 100 cm ³	0,33 gr. ds. 100 cm ³	viscosité limite
I	0,095		0,075	0,162		0,155
II	0,135		0,105	0,290		0,27
III	0,150		0,115	0,317		0,30
IV	0,195	0,165	0,150	0,393	0,378	0,37
	Formamide	Hydrate d'éthylène-diamine		Acide phosphorique		
	0,33 g/100 cm ³	1 g/100 cm ³		1 g/100 cm ³		
IV	0,255		0,383		0,395	

Laboratoires de chimie inorganique et organique de
l'Université de Genève.