

Les hydrates de carbone dans la gélatine*

Par J. POURADIER

Centre de Recherches Kodak Pathé, 30, rue des Vignerons, 94-Vincennes (France)

Summary

Originally studied by biologists and biochemists, the carbohydrates existing in collagen and gelatin also interest the gelatin manufacturers and the photographic emulsions makers. Their study has largely developed during the last twenty years.

* Conférence faite le 15 juin 1967 lors de la réunion organisée au « Photographisches Institut » de l'ETH de Zurich à l'occasion du soixantième anniversaire du Professeur H. AMMANN-BRASS.

Besides their important role in biology, carbohydrates act in the cohesion of collagen. They are degraded during the preparation of gelatin (liming or acid treatment), but they are not completely eliminated under the normal conditions of the gelatin manufacture. Under these conditions, gelatins always contain carbohydrate substances: oses, polyoses, mucoproteins, uronic acids ... aldehydes ..., their nature and their concentration depending on the raw materials and on the preparative treatments.

These carbohydrates can react with other components of the gelatin to give new substances, and some of these reactions are discussed.

Etudiés tout d'abord par les biologistes et les biochimistes, les hydrates de carbone contenus dans le collagène et la gélatine ont très rapidement suscité l'intérêt des fabricants de gélatine et d'émulsions photographiques et leur étude a considérablement été développée au cours des deux dernières décennies. Ces études ont fourni des renseignements précieux dont l'intérêt a très largement débordé le cadre initial, mais, au risque de vous paraître pessimiste, je dirai que nous avons à peine dépassé les premiers balbutiements et que de vastes domaines restent inexploités.

Les hydrates de carbone trouvés dans les gélatines proviennent des matières premières utilisées pour les préparer et pour suivre l'ordre logique nous allons tout d'abord porter notre attention sur le collagène et les substances associées. La présence d'hydrate de carbone dans les os fut, si je ne me trompe, signalée pour la première fois en 1901 par P. B. HAWK et W. J. GIES¹ qui ont isolé à partir d'os de bœuf un mucopolysaccharide complexe. Cette observation a été confirmée depuis lors à plusieurs reprises et les analyses effectuées sur les mucopolysaccharides ainsi extraits ont révélé la présence d'hexosamines^{2, 3, 4, 5, 6} d'acides uroniques^{2, 5, 6} et de divers oses^{2, 6, 7}.

Tableau I. Composition du tissu osseux
(Diaphyse du fémur)

Collagène	18,64%
Substances minérales	
insolubles dans l'eau chaude	69,66%
solubles dans l'eau chaude	1,25%
Complexes protéine-mucopolysaccharide	0,24%
Protéines autres que le collagène	1,02%
Graisses	0,00%
Sucres autres que ceux des mucopolysaccharides	0,00%
Eau (séchage à 105°)	8,18%

Tableau II. Composition du complexe
protéine-mucopolysaccharide

Acides aminés (absence d'hydroxyproline)	
Glucosamine	1,23%*
Galactosamine	7,67%*
Acide uronique (galacturonique ou glucuronique)	≥ 3,0 %
Mannose	
Galactose	
Xylose ?	
Soufre (à l'état de sulfate)	1,63%

* Ces valeurs ne tiennent pas compte des pertes pendant l'hydrolyse. Après correction, on obtient pour Glucosamine + Galactosamine = 12,1%.

¹ P. B. HAWK et W. J. GIES, *Amer. J. Physiol.* 5 (1901) 387.

² H. HISAMURA, *J. Biochem.* (Tokyo) 28 (1938) 473.

³ H. MASAMUNE, Z. YOSIZAWA et M. MAKI, *Tohoku J. Exper. Med.* 53 (1951) 237.

⁴ H. J. ROGERS, *Nature* 164 (1949) 625.

⁵ H. J. ROGERS, cité par J. E. EASTOE⁶.

⁶ J. E. EASTOE et B. EASTOE, *Biochem. J.* 57 (1954) 453-9.

⁷ J. BEEK, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 27 (1941) 507-17.

Bien que les analyses n'aient généralement fourni que des résultats qualitatifs ou semi quantitatifs il est intéressant, pour fixer les idées et permettre une comparaison avec les données relatives à la gélatine, de donner quelques valeurs. Pour ce faire nous considérerons les travaux de J. E. EASTOE et B. EASTOE⁶ qui sont probablement les plus complets (tableaux I et II).

Calculée d'après les données des tableaux II et III, la teneur globale en hexosamines de l'os analysé était de l'ordre de 0,03%. Cette valeur est assez proche de celles (0,1 à 0,25%) obtenues par H. J. ROGERS⁴ en analysant des fémurs humains et dans la mesure où l'on peut généraliser ces quelques résultats il apparaît que la teneur en hexosamines des os durs varie dans un intervalle relativement étroit autour de 0,1%.

Ces hexosamines sont probablement combinées, tout au moins partiellement, et la présence de soufre (1,63%) à l'état de sulfate dans le complexe protéine-mucopolysaccharide extrait par EASTOE semble montrer qu'une portion importante du polysaccharide est constituée par du sulfate de chondroïtine. Cette observation renforce les conclusions des travaux antérieurs de H. HISAMURA² et H. J. ROGERS⁴ et de nombreuses publications plus récentes prouvent que la présence de sulfate de chondroïtine dans les os est un phénomène général.

Le sulfate de chondroïtine a également été signalé dans les cartilages^{8, 9, 10, 11...} et dans les peaux^{12, 13, 14...} où il est parfois accompagné par des substances de structures apparentées, telles les acides hyaluroniques^{13, 14, 15, 16, 17...} A l'encontre de ces observations, on doit cependant signaler que R. CONSDEN¹⁸ d'une part, J. H. BOWES *et al.*¹⁹ d'autre part, n'ont décelé aucun acide uronique dans des polysaccharides extraits de tissus souscutanés ou de peaux de veaux. Ils y ont par contre trouvé une quantité relativement importante de sucres aminés et principalement de glucosamine qui constituait l'élément prépondérant de la fraction non protéique. Ceci nous conduit à revenir en arrière et à rappeler que J. E. EASTOE et B. EASTOE⁶ ont au contraire trouvé plus de galactosamine que de glucosamine dans les os qu'ils avaient analysés et le rapprochement

⁸ H. G. BRAY, J. E. GREGORY et M. STACEY, *Biochem. J.* 38 (1944) 142-6.

⁹ S. M. PARTRIDGE, *Biochem. J.* 43 (1948) 387-97.

¹⁰ B. F. MATTHEWS, *Brit. Med. J. II* (1953) 660-1; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 12593 c.

¹¹ G. BERNARDI, C. CESSI et L. GOTTI, *Experientia* 13 (1957) 465-6; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 17465 d.

¹² I. AIZAWA, *Tohoku J. Exper. Med.* 65 (1957) 357-81; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 2958 c.

¹³ G. LOEWI, *Biochim. Biophys. Acta* 52 (1961) 435-40.

¹⁴ G. D. KATSI, *Visn. Sil's'kogospodar. Nauki* 7 (1964) 102-3; *Chem. Abstr.* 62 (1965) 4409 a.

¹⁵ E. CHAIN et E. S. DUTHIE, *Brit. J. Exper. Path.* 21 (1940) 324-38.

¹⁶ C. RIZZOLI, *Dermatologica* 103 (1951) 349-64.

¹⁷ S. SCHILLER et A. DORFMAN, *Nature* 185 (1960) 111-2.

¹⁸ R. CONSDEN, *Nature and Structure of Collagen*, J. I. RANDALL (ed.) Butterworths, 1953, p. 196-8.

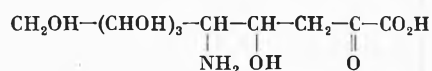
¹⁹ J. H. BOWES, R. G. ELLIOT et J. A. MOSS, *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*, G. STAINSBY (ed.), Pergamon Press, 1958, p. 71-5.

des deux observations met nettement en évidence la diversité de compositions des différentes matières premières servant à la préparation des gélatines.

Les peaux renferment également des sucres neutres parmi lesquels on peut citer le ribose, le désoxyribose, le fucose, le mannose, le glucose, le galactose...^{7, 18, 20, 21}.... D'après W.G. GRASSMANN et H. SCHLEICH²¹ et d'après J. BEEK⁷, les deux derniers oses, c'est-à-dire le glucose et le galactose, seraient en quantités approximativement équivalentes, ce qui suggérerait qu'ils sont associés en un disaccharide (lactose). Mais cette conclusion est contestée par d'autres auteurs^{22, 23}... qui, tenant compte de la similitude de réponse de tous les aldohexoses vis-à-vis des réactifs analytiques utilisés, pensent qu'il ne faut pas accorder trop de crédit aux résultats obtenus.

Parmi les sucres neutres existant dans les peaux, j'ai signalé il y a quelques instants le ribose et le désoxyribose. Ces deux pentoses sont des microconstituants très importants, car ils sont liés aux acides nucléiques, et ont de ce fait un rôle biologique et photographique considérable. Je les passerai cependant volontairement sous silence, car le Professeur H. AMMANN-BRASS a organisé sur ce sujet à Berne au mois de mars dernier une réunion de discussions extrêmement intéressante à laquelle plusieurs d'entre Vous ont participé et il me paraît préférable d'éviter des redites qui prolongeraient inutilement mon exposé.

L'attention a récemment été attirée sur une nouvelle classe d'hydrates de carbone qui accompagnent le collagène dans les os et les peaux, à savoir les acides sialiques. Ces acides sont des dérivés de l'acide neuraminique auquel on attribue la formule



Isolés pour la première fois en 1936 par G. BLIX²⁴ à partir de mucine de bœuf les acides sialiques, et des composés de structures voisines, ont été trouvés par la suite dans de nombreuses substances biologiques et en particulier dans des collagènes de peau^{25, 26, 27, 28} où le dérivé le plus abondant est l'acide N-acétylneuraminique^{25, 26}. La teneur en acides sialiques dans ces matériaux est généralement inférieure à 0,1% mais peut atteindre et même dépasser 0,2% dans certains cas (peaux de veaux...).

²⁰ I. BANGA, J. BALÓ et D. SZABÓ dans *Collagen 1962*, 305-9, editor: N. RAMANATHAN, Interscience.

²¹ W. GRASSMANN et H. SCHLEICH, *Biochem. Z.* 277 (1935) 320-8.

²² J. M. LANDUCCI, J. POURADIER et M. PIMONT, *Bull. Soc. Chim. France* 20 (1953) 1072-3.

²³ H. W. WOOD, *J. Phot. Sci.* 6 (1958) 170-5.

²⁴ G. BLIX, *Z. physiol. Chem.* 240 (1936) 43.

²⁵ C. DEASY, *Collagen 1962*, 397-400, editor: N. RAMANATHAN, Interscience.

²⁶ EYLAR, cité par K. T. JOSEPH et S. M. BOSE, *Collagen 1962*, 395, editor: N. RAMANATHAN, Interscience.

²⁷ C. DEASY, *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 57 (1962) 116-20.

²⁸ S. M. BOSE, *Biochim. Biophys. Acta* 74 (1963) 265-74.

Bien que les hydrates de carbone que nous venons d'envisager ne soient pas les seuls qui aient été décelés dans les peaux et les os, il y a lieu d'arrêter ici l'énumération et de porter l'attention sur le tableau récapitulatif (tableau III) qui résume les données essentielles à l'intelligence de cet exposé.

Tableau III. Hydrates de carbone associés au collagène des mammifères*

I. Polysaccharides		
Mucopolysaccharides		
Acides polyuroniques		
Acides hyaluroniques		
Sulfate de chondroïtine		
donnant par hydrolyse		
Sucres neutres	Sucres aminés	Acides uroniques
Fucose	Glucosamine	Acide glucuronique
Mannose	Galactosamine	Acide galacturonique
Glucose		
Galactose		
II. Acides sialiques		
principalement Acide N-acétyl neuraminique		
III. Acides nucléiques (Ribose et désoxyribose)		

* Les proportions relatives de ces différentes substances dépendent de l'origine du prélèvement, certaines d'entre elles pouvant même être absentes.

Les hydrates de carbone ont un rôle biologique important qu'il ne m'appartient pas d'envisager, néanmoins, je dois signaler qu'ils interviennent dans la cohésion du collagène^{9, 29, 30}... et que plusieurs auteurs dont R. REED³¹ ont admis qu'en libérant les fibres, leur rupture lors du chaulage est une étape essentielle de la fabrication des gélatines.

Si après ce bref aperçu sur les hydrates de carbone associés aux collagènes, nous envisageons maintenant les microconstituants hydrocarbonés des gélatines, nous constatons que la situation est beaucoup plus complexe car, à côté de toutes les substances existant dans les matières premières, nous rencontrons dans les gélatines des produits de dégradation dont la nature et la concentration dépendent des matières premières employées et des conditions de traitement.

Il serait très séduisant d'expliquer intégralement les transformations subies par les hydrates de carbone lors de la fabrication de la gélatine et de préciser le mécanisme de leur évolution, mais ce projet est à l'heure actuelle beaucoup trop présomptueux et plus modeste-ment, je me contenterai de présenter quelques cas simples dont on a pu, sinon établir la filiation complète, du moins élaborer le schéma de l'évolution. Pour ce faire, nous reconsidérerons les principaux hydrates de

²⁹ J. H. BOWES, R. G. ELLIOTT et J. A. MOSS, *Nature and Structure of Collagen*, editor: J. T. RANDALL, Butterworths, 1953, p. 199-207.

³⁰ H. HÖRMANN, *Leder* 11 (1960) 173-9.

³¹ R. REED, *J. Soc. Leather Trades' Chem.* 37 (1953) 75-81.

carbone accompagnant le collagène et comparerons avec les produits trouvés dans les gélatines*.

La présence d'acides sialiques dans les gélatines photographiques a été découverte par H.W. WOOD³² qui a montré que leur teneur varie suivant les échantillons entre 50 et 300 p.p.m. Si l'on se souvient que cette teneur dans les principales matières premières employées pour la fabrication des gélatines est de l'ordre de 500 à 2000 p.p.m., on voit qu'une proportion importante de l'acide sialique des matériaux initiaux a disparu au cours des traitements.

Il en est de même des sucres neutres et aminés dont la teneur dans les gélatines terminées est significativement inférieure à celle des collagènes de départ^{21, 23, 33}. Les pertes se produisent principalement pendant les traitements acides et alcalins, car polysaccharides et mucopolysaccharides sont instables aux pH utilisés. Lorsque la dégradation est suffisante les produits formés diffusent dans le collagène gonflé et se dissolvent dans les bains de traitement qui entraînent ainsi à chaque renouvellement une certaine quantité d'hydrates de carbone. L'élimination dépend des conditions de traitement et les gélatines préparées par voie acide retiennent généralement une plus forte proportion des mucoprotéines du collagène initial que les gélatines chaulées³⁴. Ces dernières peuvent avoir perdu jusqu'aux deux tiers des substances hydrocarbonées initialement présentes³⁵ et d'après les analyses faites sur des matériaux chaulés la teneur en sucre décroît considérablement au cours des premiers jours de traitement (cf. tableau IV). Simultanément les bains s'enrichissent en hydrates de carbone et l'analyse d'eaux de chaulage usagées a révélé

la présence de quantités relativement importantes d'aldéhydes³⁷.

Dans les conditions normales de fabrication l'élimination des hydrates de carbone n'est jamais complète et les gélatines commerciales renferment toujours:

- α) des sucres non dégradés
- β) des substances hydrocarbonées dérivées des sucres

Les principaux sucres trouvés dans les gélatines sont le galactose et le glucose, ce dernier en moindre quantité²³, les hexosamines³⁸ et polyhexosamines³⁹, les uronides^{37, 38, 40}, le ribose et le désoxyribose^{41, 42}. A l'exception des deux pentoses, les sucres sont généralement associés à une molécule protéique dont la composition diffère de celle du collagène et de la gélatine. Ils constituent des mucoprotéines, qui d'après A.A. LEACH³⁸ seraient de deux types dérivant de substances apparentées existant dans les tissus conjonctifs. La teneur en ces mucoprotéines, qui dépend de l'origine de la gélatine considérée, serait d'après les quelques analyses dont les résultats ont été publiés de l'ordre de 0,1 à 0,2% et pourrait dans certains cas atteindre et même dépasser 0,3%^{34, 38, 43}.

Des essais effectués sur des gélatines diversement hydrolysées ont montré qu'une partie des sucres est labile et réagit aisément, tandis que le reste est dissimulé et doit être libéré par une hydrolyse préalable pour pouvoir réagir. Cette observation suggère l'existence de liaisons d'énergies différentes, les composés réactifs étant probablement libres ou tout au moins faiblement liés, les autres étant attachés beaucoup plus énergiquement à la molécule protéique^{37, 40}. Il a été constaté par exemple, en étudiant la cinétique de réaction du naphto-résorcinol, que certaines gélatines contenaient des acides uroniques de réactivités variées, les uns réagissant immédiatement, alors que les autres ne se manifestaient qu'après un chauffage d'une heure à 100°C en milieu chlorhydrique 2,5 M. Cette dissimulation temporaire doit provenir de l'état structural et il est loisible de supposer que les «précurseurs d'acides uroniques» sont des acides polyuroniques ou hyaluroniques qui ne peuvent réagir qu'après avoir subi une dépolymérisation poussée*. Les polyuronides ainsi décelés dans les gélatines ont des origines diverses: certains préexistaient dans les matières premières tandis que d'autres sont apparus au cours de la fabrication. Les proportions relatives des deux fractions dépendent naturellement des techniques

Tableau IV

Durée du chaulage (jours)	Sucre % Collagène de peau ³⁹	Osséine ³⁵
0	0,95	0,65
7	0,82	
10		0,38
14	0,68	
30		0,34
50		0,25
70		0,23
90		0,23

* L'usage a prévalu pendant plusieurs années de distinguer dans les gélatines quatre constituants: protéines, protéoses, peptones, aminoacides. Cette classification correspondait à des variations de propriétés physiques et devait traduire des états de polymérisation différents mais ne correspondait absolument pas à des variations de propriétés chimiques. Il faut se méfier de ces désignations qui peuvent prêter à confusion, en particulier, on ne doit pas déduire de la désinence «ose» que les protéoses sont des hydrates de carbone ou des substances complexes associant des protéines et des sucres.

³² H. W. WOOD, *J. Phot. Sci.* 8 (1960) 151-4.

³³ H. W. WOOD, *J. Phot. Sci.* 6 (1958) 91-6.

³⁴ A. COURTS, *Biochem. J.* 73 (1959) 600-3.

³⁵ E. A. ZIMKIN, YA. B. DEVYATOV et A. G. MAKRAKOV, *Zh. Prikl. Kbi.* 38 (1965) 2581-5; *J. Appl. Chem. USSR* 1965, 2518-21.

³⁶ J. N. BLAKE et F. H. PLASTER, *J. Soc. Leather Trades' Chem.* 34 (1950) 177-86.

* Ces «précurseurs d'acides uroniques» ne dérivent probablement pas du sulfate de chondroïtine car il n'a pas été décelé d'hexosamines dans les gélatines considérées⁴⁰.

³⁷ J. M. LANDUCCI, Thèse, Paris 1955; *Ann. Chim.* 10 (1955) 1061-118.

³⁸ A. A. LEACH, *J. Appl. Chem.* 10 (1960) 367-72.

³⁹ A. STEIGMANN, *Sci. Ind. Phot.* [2] 35 (1964) 145-57.

⁴⁰ A. M. VENET, J. POURADIER et J. M. LANDUCCI, *Bull. Soc. Chim. France* 1957, 1325-9.

⁴¹ A. M. VENET et J. POURADIER, *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 922-8.

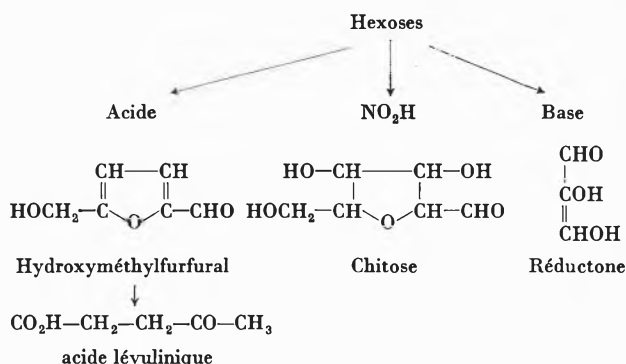
⁴² J. POURADIER et A. M. ACCARY, *Sci. Ind. Phot.* [2] 31 (1960) 301-3; *Collagen* 1962, 411-7, editor: N. RAMANATHAN, Interscience.

⁴³ A. A. LEACH, *Biochem. J.* 74 (1960) 61-71.

de fabrication et les traitements oxydants, effectués en vue d'améliorer l'inertie photographique de la gélatine, provoquent parfois une augmentation notable de la teneur en polyuronides, probablement aux dépens des polyoses neutres⁴⁰.

Nous allons maintenant abandonner les sucres que, malgré des dépolymérisations probables ou certaines, nous avons considérés comme non dégradés, et nous allons porter notre attention sur les produits résultants de la dégradation poussée des hydrates de carbone associés au collagène. Ces produits de dégradation sont nombreux et leur étude est compliquée par leur grande réactivité qui les rend aptes à se combiner avec les divers groupes libres de la gélatine. Par malchance, moins heureux que Thésée, nous ne disposons pas du fil d'Ariane pour nous guider dans ce labyrinthe chimique, et nous devons nous contenter de quelques observations dispersées pour orienter nos conclusions.

De multiples réactions sont susceptibles d'intervenir lors de la dégradation des sucres et les premiers stades sont probablement bien représentés par les trois équations suivantes^{44, 45}.



Ces composés instables se décomposent à leur tour, et le schéma du tableau V, emprunté à la thèse de J.M. LANDUCCI³⁷, donne une idée des principales réactions possibles.

Les termes ultimes de ces dégradations sont des acides ou des diacides (acide formique, acide oxalique) mais, remarque importante, il se forme intermédiairement des composés doués d'un pouvoir réducteur énergétique en particulier des aldéhydes et des cétones.

La présence d'aldéhydes* dans les gélatines a été mentionnée pour la première fois en 1950 par A. STEIGMANN⁴⁶ dans une publication qui peut être considérée comme l'instigatrice des recherches effectuées depuis lors sur ce sujet. L'élan étant donné, les études furent poursuivies

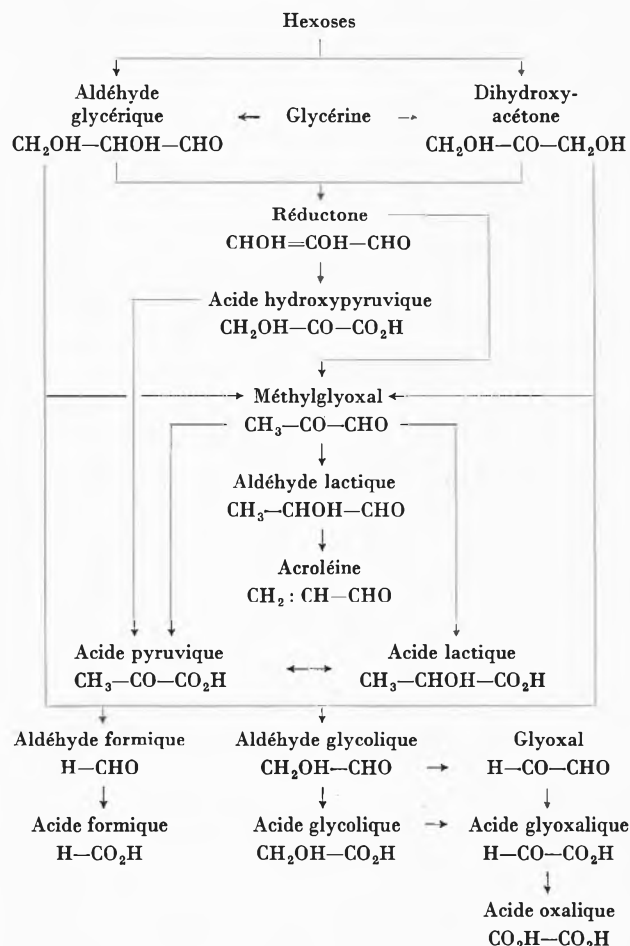
* Bien qu'ils ne répondent pas à la définition chimique des aldéhydes il est d'usage lorsqu'on considère les microconstituants des gélatines de grouper sous le nom d'aldéhydes divers composés réducteurs portant un groupe $>\text{C}=\text{O}$.

⁴⁴ A. STEIGMANN, *Sci. Ind. Phot.* [2] 22 (1951) 441-53.

⁴⁵ *Encyclopedia of Chemical Technology* (KIRK-OTHMER), Interscience, 1954, Vol. 13, p. 263.

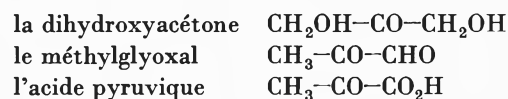
⁴⁶ A. STEIGMANN, *Sci. Ind. Phot.* [2] 21 (1950) 10-6.

Tableau V



dans plusieurs laboratoires et il est vite apparu que les aldéhydes décelés étaient les mêmes dans toutes les gélatines analysées, quels que soient leur provenance (peaux ou os de bovidés, peaux de porc, peaux de lapin, peaux de chèvre...), leur mode de préparation (chaulage ou voie acide) et les traitements subis (déminéralisation, traitement au charbon actif, aux peroxydes). Seules la quantité globale et la labilité des aldéhydes présents varient d'une gélatine à l'autre⁴⁷.

D'après des études colorimétriques et chromatographiques les principaux aldéhydes retenus par les gélatines sont³⁷:



Ces composés sont en majeure partie, sinon en totalité, retenus très solidement et ne peuvent être extraits sans dégradation préalable des matières protéiques. Les liaisons impliquées, dont l'énergie est de l'ordre de 11 kcal · mole⁻¹,³⁷ intéressent très probablement les groupes

⁴⁷ J. POURADIER et A.M. VENET, *Bull. Soc. Chim. France* 19 (1952) 347-50; *Sci. Ind. Phot.* [2] 23 (1952) 303-7.

amines libres de la gélatine et parmi eux les α -aminés situés en bout de chaînes⁴⁸. Le blocage par un aldéhyde de certains groupes NH_2 terminaux mérite de retenir notre attention quelques instants car si, comme il est généralement admis, ces aldéhydes préexistent dans le collagène, leur présence en bout de chaînes implique qu'ils font parties intégrantes de la molécule de collagène, au même titre que les acides aminés. Cette hypothèse, pour le moins révolutionnaire, a été discutée à plusieurs reprises, mais à ma connaissance aucun argument péremptoire n'a permis de l'établir ou de la réfuter.

A moins d'effectuer des séparations longues et compliquées, les aldéhydes associés aux gélatines ne peuvent être dosés individuellement et l'ambition de l'analyste doit être limitée à l'obtention d'une teneur globale. Cette teneur dépend de la provenance de la gélatine et des traitements subis et, pour donner une idée de l'éventail de variation possible, on a rassemblé ci-après quelques valeurs extrêmes publiées par différents auteurs.

Tableau VI. Teneurs en aldéhydes (p. p. m.)

Exprimée en	min.	max.	Ref.
Méthylglyoxal	30	300	48
Glycéraldéhyde	170	600	48
Glyoxal	290	≥ 600	50

Ce qui correspond à un pouvoir réducteur compris entre 1 et $20 \cdot 10^{-6}$ électron gramme / gramme de gélatine.

Ces résultats appellent deux remarques:

- Dans l'ignorance où nous sommes de la nature exacte des aldéhydes associés aux gélatines, et à fortiori de leurs proportions, on ne peut calculer la masse des composés aldéhydiques présents et la seule donnée analytique rigoureuse serait la teneur en groupes >C=O . Mais ce mode de représentation est peu parlant pour les non-initiés et, afin de simplifier l'énoncé de leurs résultats, les auteurs ont assimilé l'ensemble des aldéhydes présents à un aldéhyde unique choisi arbitrairement.
- Une étude critique des techniques analytiques employées révèle des déficiences susceptibles de provoquer des erreurs regrettables.

Il apparaît par exemple que les titrages oxydoréducteurs à potentiel contrôlé ne sont pas spécifiques des aldéhydes et que les résultats obtenus risquent d'être erronés par excès. Les méthodes colorimétriques sont également criticables, car elles impliquent un étalonnage préalable avec un aldéhyde dont la réactivité

peut différer notablement de celles des composés réellement présents. Dans ces conditions les valeurs du tableau VI doivent être retenues avec circonspection car elles sont plus des indications d'ordre de grandeur que des données absolues.

Il est évident, d'après ce qui a été dit tout au long de cet exposé, que les aldéhydes ne sont pas les seuls réducteurs associés aux gélatines et que d'autres composants appartenant à différentes familles chimiques (oses, polyoses..., uronides..., sucres aminés..., méthionine...) sont susceptibles d'intervenir dans des réactions d'oxydo-réduction. En raison de leur grande diversité de constitutions, ces composés présentent des caractères réducteurs variés et tandis que les uns ne réagissent qu'en présence d'oxydants énergiques, les autres sont capables de réduire des produits moins actifs. Dans ces conditions, la proportion des réducteurs efficaces est fonction de la réactivité de l'oxydant en présence et le pouvoir réducteur d'une gélatine est d'autant plus élevé que l'oxydant utilisé pour le mesurer est plus énergique. La durée de réaction intervient également et après ces quelques considérations il est inutile d'insister sur l'impossibilité de définir un pouvoir réducteur intrinsèque. Qui plus est, on ne doit pas oublier que les pouvoirs réducteurs mesurés n'ont de signification que si les conditions expérimentales adoptées pour les mesures sont parfaitement définies.

Les oxydants les plus employés sont: le nitrate d'argent qui est utilisé pour la mesure du Pouvoir VOGEL⁵¹, l'iode⁵², le ferricyanure⁵³, le chromate de potassium³⁷, les sels auriques...⁵⁴ Ces derniers conduisent probablement aux valeurs les plus élevées du pouvoir réducteur et la compilation de tous les résultats dont je dispose montre que les gélatines photographiques, à moins de traitements exceptionnels, réduisent de 20 à 70 μMole d'or aurique par gramme^{54, 55, 56}. Si l'on tient compte que la réduction nécessite deux électrons pour amener l'or aurique (Au^{+3}) à l'état aureux (Au^+) on voit que la gélatine cède de 40 à 140 10^{-6} électrongramme/gramme.

Le rapprochement de ces valeurs avec celles afférentes aux aldéhydes est très significatif car il montre que les aldéhydes ne constituent qu'une petite partie des réducteurs présents (environ le dixième). Dans ces conditions leur intervention* lors de la sensibilisation à l'or ne peut être imputée qu'à leur grande réactivité.

La réactivité des hydrates de carbone se manifeste également vis-à-vis des autres constituants de la gélatine et les réactions qui en résultent sont responsables de la

* Action qui a été contestée par certains auteurs.

⁵¹ H. W. VOGEL, *Eder's Jahrbuch Photo 10* (1899) 476.

⁵² S. KIKUCHI et T. FUJII, *J. Soc. Sci. Phot. Japan 11* (1947) 7-10; *Sci. Ind. Phot.* [2] 21 (1950) 100-1.

⁵³ A. BIČYCHIN, A. SEHLIK, B. KOVAŘIK et C. HALAMEK, *Prěhled Foto. Filmové Techn.* 5 (1952) 12-6; *Sci. Ind. Phot.* [2] 25 (1954) 407.

⁵⁴ J. POURADIER, A. M. MAILLIET et B. CERISY, *J. Chim. Physique* 63 (1966) 469-75.

⁵⁵ H. HIRSCH, communication personnelle.

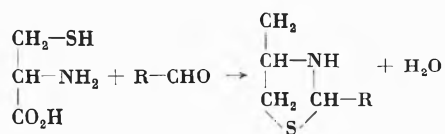
⁵⁶ J. POURADIER et M. C. GADET, résultats non publiés.

⁴⁸ J. M. LANDUCCI, J. POURADIER et M. DURANTE, *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*, éditeur: G. STAINSBY, Pergamon Press, 1958, p. 62-7.

⁴⁹ J. N. ARMES, *J. Phot. Sci.* 14 (1966) 143-8.

⁵⁰ A. AELVOET et R. VINCENT, *Communication de la Compagnie Rousselot à l'Internationale Arbeitsgemeinschaft zum Studium der Hemmkörper in Photogelatinen*, Bern 1967.

formation de produits nouveaux. A. STEIGMANN⁴⁴ a montré par exemple que les aldéhydes réagissent avec la cystéine (apportée par des protéines étrangères accompagnant le collagène) et forment de l'acide thiazolidine-4-carboxylique:



Ce cas de réaction entre constituants de la gélatine n'est pas isolé et si nous n'en connaissons que quelques-uns avec certitude, nous en soupçonnons beaucoup d'autres. En raison de leurs répercussions, ces interférences nous obligent à repenser le problème général de l'action photographique des gélatines et à réviser nos conceptions sur les modes d'études des constituants actifs. Il ne faut plus les examiner isolément, mais au contraire les envisager dans leur conjoncture.

Si vous me permettez une analogie mathématique, je dirai que nous sommes actuellement en présence d'un ensemble comportant de nombreuses variables interdépendantes, dont nous avons précisé quelques aspects, mais dont nous ignorons les relations fondamentales. Dans ces conditions, compte tenu de la complexité des

systèmes qui interfèrent, il devient évident que, sauf coup de chance inespérée, nous ne ferons avancer nos connaissances qu'en accumulant les observations systématiques. Ces recherches devant envisager conjointement la composition chimique et les propriétés photographiques, il faudra faire appel simultanément aux techniques analytiques classiques et aux méthodes étudiées spécialement en vue de leur application aux gélatines. Parmi ces dernières, la méthode néphélométrique universellement connue, que nous devons au Professeur H. AMMANN-BRASS, jouera certainement un rôle prépondérant, car elle fournit rapidement, avec un appareillage simple, des renseignements précieux sur les caractéristiques photographiques des échantillons analysés.

Je ne sousestime pas la somme de travail qui reste encore à fournir et si nous sommes appelés à rencontrer encore bien des déboires je suis cependant intimement persuadé que ces recherches seront rentables et qu'elles ouvriront, tant aux biochimistes qu'à ceux qui s'intéressent plus directement à la gélatine, des horizons nouveaux. Aussi, souhaiterai-je en terminant que le groupe de travail organisé et animé par le Professeur H. AMMANN-BRASS, et dont je m'honore de faire partie, poursuive avec toujours autant de foi et de succès ses travaux si efficacement débutés.