

Décembre 1961

Tome I

Numéro 4

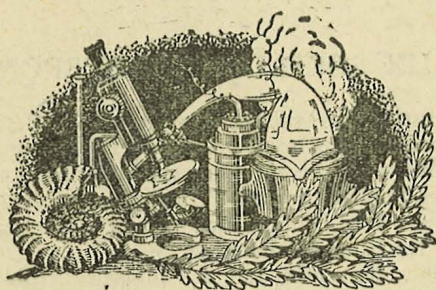
Mémoire I

**BULLETIN**  
DE LA  
**SOCIÉTÉ LORRAINE DES SCIENCES**

Ancienne Société des Sciences de Nancy  
(FONDÉE EN 1828)

TRIMESTRIEL

Abonnement annuel : 12 NF.



NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS  
Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1961

## AVIS AUX MEMBRES

**COTISATIONS.** — Les cotisations (12 NF) peuvent être réglées à M. CÉZARD, Jardin Botanique, Nancy. C.C.P. Nancy 45-24.

**SÉANCES.** — Les réunions ont lieu le deuxième jeudi de chaque mois, sauf vacances ou fêtes tombant ce jour, à 17 heures, Salle d'honneur de l'Université, 13, place Carnot, Nancy.

**BIBLIOTHÈQUE.** — Une très riche bibliothèque scientifique est mise à la disposition des Membres. Par suite d'un accord entre la Société et la Municipalité, les ouvrages sont en dépôt à la Bibliothèque Municipale, rue Stanislas, Nancy. Les Membres ont droit d'office au prêt des ouvrages, aussi bien ceux appartenant au fonds de la Société qu'au fonds de la Ville.

Sauf en périodes de vacances, la Bibliothèque est ouverte tous les jours. Se renseigner près du Conservateur de la Bibliothèque Municipale.

**BULLETIN.** — Afin d'assurer une parution régulière du Bulletin, les Membres ayant fait une communication sont invités à remettre leur manuscrit en fin de séance au Secrétaire du Bulletin. A défaut, ces manuscrits devront être envoyés à son adresse (141, avenue Carnot, Saint-Max) dans les quinze jours suivant la séance. Passé ce délai, la publication sera ajournée à une date indéterminée.

Les corrections d'auteurs sur les épreuves du Bulletin seront obligatoirement faites dans les huit jours suivant la réception des épreuves, faute de quoi ces corrections seront faites d'office par le Secrétaire, sans qu'il soit admis de réclamations. Les demandes de tirés à part non formulées en tête des manuscrits ne pourront être satisfaites ultérieurement.

Les clichés sont à la charge des auteurs.

Il n'y a pas de limitation de longueur ni du nombre des communications. Toutefois, les publications des travaux originaux restent subordonnées aux possibilités financières de la Société. En cas d'abondance de communications, le Conseil déciderait des modalités d'impression.

Il est précisé une nouvelle fois, en outre, que les observations, théories, opinions, émises par les Auteurs dans les publications de la Société des Sciences de Nancy, n'impliquent pas l'approbation de notre groupement. La responsabilité des écrits incombe à leurs Auteurs seuls.

## AVIS AUX SOCIÉTÉS CORRESPONDANTES

Les Sociétés et Institutions faisant avec la Société Lorraine des Sciences l'échange de leurs publications sont priées de faire connaître dès que possible, éventuellement, si elles ne reçoivent plus ses bulletins. La publication ultérieure de la liste révisée des Sociétés faisant l'échange permettra aux Membres de connaître les revues reçues à la Bibliothèque et aux Correspondants de vérifier s'ils sont bien portés sur les listes d'échanges.

L'envoi des échanges doit être fait à l'adresse : Bibliothèque de la Société Lorraine des Sciences, Bibliothèque Municipale, rue Stanislas, Nancy.

---

# MÉMOIRES

DE LA

SOCIÉTÉ LORRAINE DES SCIENCES

Ce Mémoire N° I paraît après le Mémoire N° II; ceci est dû à des retards dans des corrections d'épreuves; par sa date de dépôt, un texte ici présent est en effet antérieur à ceux du N° 1, lesquels étaient composés à la même époque. Finalement cette interversion dans la date de distribution rétablit la numérotation sans interruption.

La parution des « Mémoires », *sous le titre Bulletin*, correspond seulement à une organisation des publications: les travaux d'une certaine longueur, ou très spécialisés, sont réunis dans les sous-titres « Mémoires ». Ceux-ci sont diffusés aux Membres selon le règlement intérieur.

Nos Académies et Sociétés correspondantes reçoivent toujours directement ces « Mémoires ».

## SOMMAIRE

---

	Pages
E. LEGAIT et H. LEGAIT: Recherches morphologiques et histophysiologiques sur la <i>pars intermedia</i> de l'hypophyse des Rongeurs .....	1
Roger MARI, Michel NICLAUSE et Marjan DZIERZYNSKI: Cinétique et mécanisme d'oxydation lente du méthane vers 450-500° C. ....	29
Première partie : La théorie du branchement dégénéré et son application à la réaction d'oxydation lente du méthane pur dans un réacteur en pyrex ou en silice .....	33
Deuxième partie: Mise en évidence et étude d'un nouveau facteur auto-accelérateur dans l'oxydation lente du méthane dans un réacteur en pyrex ou en silice .....	36
Troisième partie: Proposition d'un mécanisme pour la réaction d'oxydation lente du méthane vers 450-500° C. ....	44
Avant-Propos .....	52
Joseph KURMANN: Etude sur la constance des caractéristiques utilisées pour la classification de 22 souches de bactéries propioniques .....	53

**RECHERCHES MORPHOLOGIQUES  
ET HISTOPHYSIOLOGIQUES  
SUR LA PARS INTERMEDIA  
DE L'HYPOPHYSE DES RONGEURS\***

PAR

E. LEGAIT et H. LEGAIT

---

Si nos connaissances sur la cytologie et la physiologie du lobe antérieur ainsi que du lobe postérieur de l'hypophyse des Mammifères ont, dans ces dernières années, notablement progressé, il n'en est pas de même en ce qui concerne la pars intermedia.

Cependant assez récemment diverses observations ont pu être réalisées qui, en apportant des éléments nouveaux d'observation, permettent de nous orienter d'une façon légèrement différente, dans cette question encore si mal connue de la physiologie du lobe intermédiaire chez les Mammifères.

Mais avant d'aborder ces recherches récentes rappelons rapidement l'essentiel des connaissances acquises sur la pars intermedia.

C'est assez naturellement l'anatomie comparée de cette région de l'hypophyse qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux et de plusieurs revues générales (ROMEIS, 1940; HERLANT, 1953; OBOUSSIER, 1955). Nous savons ainsi que ce lobe intermédiaire est bien développé chez les Poissons (principalement les Sélaciens), qu'il est toujours important chez les Batraciens mais que son extension est très variable chez les Reptiles (SAINT-GIRONS, 1960). Absent chez les Oiseaux, son importance diminuerait chez les Mammifères les plus évolués: les Primates et l'Homme ne possèdent, avec une fente hypophysaire transitoire, qu'une zone intermé-

\*Conférence donnée à la séance du 9 mars 1961.

diaire restreinte. Un certain nombre de Mammifères, par ailleurs (Cétacés, Siréniens, Edentés) dont le lobe nerveux est séparé du lobe antérieur par une lame conjonctive plus ou moins épaisse ne possèdent ni pars intermedia, ni fente hypophysaire. Bien qu'en ce domaine de très nombreuses recherches ont été effectuées, les données actuelles sont encore fort incomplètes: les proportions volumétriques des divers lobes hypophysaires ne sont connues que pour un nombre limité d'espèces (SAINT-GIRONS, 39 Reptiles; OBOUSSIER, 42 Mammifères; H. LEGAIT et M. ROUX, 21 Rongeurs; H. LEGAIT, 11 Carnivores, 10 Batraciens): l'histologie comparée de la pars intermedia comme l'indique ROMETS est à peine esquissée: très peu d'espèces en effet ont été étudiées par des méthodes cytologiques et cytochimiques.

On sait depuis ZONDEK et KROHN (1932) que le lobe intermédiaire renferme un principe mélanophoro-dilatateur généralement désigné en France sous le nom d'interméline, ou encore de princine ou d'hormone mélanotrope (mélanotropine) ou mélanophorétique: c'est l'hormone de stimulation mélanocytaire (melanocyte stimulating hormone: M.S.H.) de LERNER et ses collaborateurs (1954).

L'interméline est présente dans tout l'appareil pituitaire hypophysaire avec un maximum de concentration dans la pars intermedia qui semble bien être son lieu d'élaboration. Chez les animaux dépourvus de lobe intermédiaire, elle est élaborée par le lobe antérieur (chez les Oiseaux, elle paraît provenir principalement de la partie céphalique du lobe antérieur: KLEINHOLZ et RAHN, 1939; MIAHLE-VOLOSS et BENOIT, 1954). Elle se fixe électivement au niveau de l'hypothalamus (MIAHLE-VOLOSS et STUTINSKY, 1953) et à un degré moindre en diverses régions de l'encéphale. L'hypophyséctomie chez le Rat (MIAHLE-VOLOSS, 1958) s'accompagne d'une disparition de l'interméline au niveau des diverses parties du cerveau. Il semble que ce soit par voie sanguine plutôt que neurocrine que l'interméline pénètre dans l'encéphale.

L'interméline a été trouvée non pas seulement dans les hypophyses des espèces qui possèdent des chromatophores actifs, mais aussi dans l'hypophyse de la plupart des Vertébrés: elle existe dans le sang chez l'Homme (KARKUN, LAN-

TABLEAU INDIQUANT LES PROPORTIONS VOLUMETRIQUES  
DES TROIS LOBES HYPOPHYSAIRES  
CHEZ DIVERS REPTILES  
(d'après SAINT-GIRONS, 1961)

	L. antér.	L. nerv.	L. inter.
Anolis carolinensis	22	8	70
Acanthodactylus pardalis	37	8	55
Agama bibroni	29	17	54
Chamaeleo basiliscus	53	11	36
Chamaeleo lateralis	55	11	34
Varanus griseus (jeune)	57	11	32
Malpolon monspessulanus (jeune)	46	22	32
Quedenfeldtia trachyblepharus	55	15	30
Tarentola mauritanica	49	23	28
Hemidactylus turcicus	53	21	26
Scincus officinalis	54	24	22
Natrix maura	57	21	22
Mimophis mahafalensis	67	11	22
Eumeces algeriensis	62	17	21
Natrix natrix	62	21	17
Varanus niloticus	67	18	15
Anguis fragilis	72	14	14
Macroprotodon cucullatus	68	18	14
Vipera berus	69	17	14
Acanthodactylus erythurus	76	11	13
Coronella austriaca	64	23	13
Vipera aspis	72	16	12
Lacerta viridis	63	25	12
Liopholidophis lateralis	71	18	11
Psammodromus algirus	81	8	11
Chalcides ocellatus	66	23	11
Ophisaurus koellikeri	81	9	10
Cerastes cerastes	64	26	10
Elaphe scalaris	68	23	9
Cerastes vipera	65	26	9
Chalcides mionecton	85	7	8
Lacerta muralis	75	17	8
Lycodryas sp.	58	36	8
Elaphe longissima	68	23	9
Trogonophis wiegmannii	70	27	3
Erix jaculus	77	21	2
Blanus cinereus	74	25	1
Typhlops punctatus	66	34	0
Leptotyphlops dulcis	96	4	0



GREBE, MAIN et MITCHELL, 1960, etc...) et dans les urines (DIETEL, 1931, etc...). Le taux sanguin présenterait (JORES et JEACKEL, 1935) des variations cycliques journalières; l'excrétion urinaire augmenterait au cours de divers états physiologiques (grossesse) et pathologiques.

Polypeptide thermostable, isolé à l'état pur, sa structure chimique complète est connue et l'identification de ses acides aminés constituants a été réalisée. HARRIS et LERNER (1957) et HARRIS (1958-59) ont montré que  $\alpha$  M.S.H. est un tri-décapeptide possédant la séquence des 13 premiers acides aminés de la chaîne de l'A.C.T.H. avec en outre un groupe N. acétyle en position N. terminale et une fonction amide en position C terminale; GUTTMANN et BOISSONNAS en ont réalisé la synthèse (1959). La constitution de  $\beta$  M.S.H. est, d'après GESCHWIND, LI et BARNAFI (1957), celle d'un octo-décapeptide dont la synthèse a été réalisée par SCHWYSER, KAPPELER, ISELIN, RITTEL et ZUBER (1959).  $\alpha$  et  $\beta$  M.S.H. bien que chimiquement voisins de l'A.C.T.H. en diffèrent cependant, leurs propriétés physiologiques étant par ailleurs très distinctes.

Physiologiquement son action mélanophoro-dilatatrice chez les Vertébrés inférieurs est la seule qui ait fait l'objet de nombreuses recherches (KOLLER et RODEWALD, 1933, etc...) ainsi que de certaines applications thérapeutiques (vitiligo). Les relations qui existent chez les Batraciens entre la structure de la pars intermedia, l'éclairement continu (STUTINSKY, 1936), l'obscurité (FLORENTIN et STUTINSKY, 1936) l'énucléation, la section de la lame infundibulaire, l'ablation de la pars anterior ou la déshydratation ont été envisagées. L'existence de réflexes opto-pituito-mélanocytaires est actuellement une notion classique.

Chez les Reptiles, l'hypertrophie du lobe intermédiaire est manifeste chez les espèces capables de changer de couleur (Anolis, Chamaeleo). Selon SAINT-GIRONS (1960) les dimensions du lobe intermédiaire varient en fonction directe de la quantité d'insolation normalement subie par l'espèce envisagée, tout au moins dans le cadre de chaque famille.

Existe-t-il des relations entre interméline et phénomènes d'adaptation (JORES, 1933)? Il est possible que cette hormone

intervienne dans le phénomène de la régénération du pourpre rétinien (HANAOKA, 1953).

Cependant l'interméline n'interviendrait pas seulement dans la dispersion des grains de mélanine dans le mélanocyte, mais encore dans la synthèse des mélanines (FOSTVED, 1939-1940) ou dans le métabolisme des acides aminés cycliques impliqués dans la mélanogénèse; l'emploi d'amino-acides marqués semble indiquer d'autre part que la tyrosine en est l'élément essentiel (MARKETT, 1955); l'hypertyrosinémie la favorise, tandis qu'au contraire elle est inhibée par le cortex surrénal, la médullo-surrénale et au moins dans certains cas le sympathique.

Cependant il paraît prématuré de réunir (DURLACH, 1956) interméline, médullo-surrénostimuline et T.S.H. en une stimuline pituitaire des biosynthèses tyrosiniques.

I. — *Action du lobe intermédiaire sur la mélanocinèse et la mélanogénèse chez quelques Rongeurs*

L'action de l'interméline sur la mélanogénèse et la mélanocinèse chez les Vertébrés inférieurs a été longuement envisagée; mais cette action reste douteuse chez les Mammifères. Or il nous est apparu que dans certaines conditions cette action peut être mise en évidence: c'est ce qu'il résulte d'observations faites sur plusieurs souches de Rats (P.V.G.: souche pie noire (1) et A.G.: pie sable); ces observations sont particulièrement faciles à vérifier sur les Rats de la souche P.V.G.; ces animaux sont caractérisés par une coloration noire des téguments de la tête, du cou et de la région dorsale médiane, tandis que le reste du corps est blanc; ils possèdent des plexus choroïdes du quatrième ventricule riches en mélanocytes, mais surtout une grande accumulation de ces éléments au niveau de la dure-mère de la base du crâne; ceux-ci sont surtout nombreux au voisinage des nerfs trijumeaux et des trajets vasculaires; ils suivent en particulier le parcours des deux artères hypophysaires postérieures qui se rendent à la pars nervosa sous la dure-mère. D'une façon générale,

(1) PIEBALD, VIROL, GLAXO indiquent le type, l'origine et le lieu de conservation de cette souche obtenue en 1946 aux Laboratoires Virol (Angleterre).

ces mélanocytes dure-mériens dépassent rarement vers la ligne médiane le niveau de la pars intermedia. Celle-ci chez les sujets jeunes ou adultes est normalement apigmentée; mais

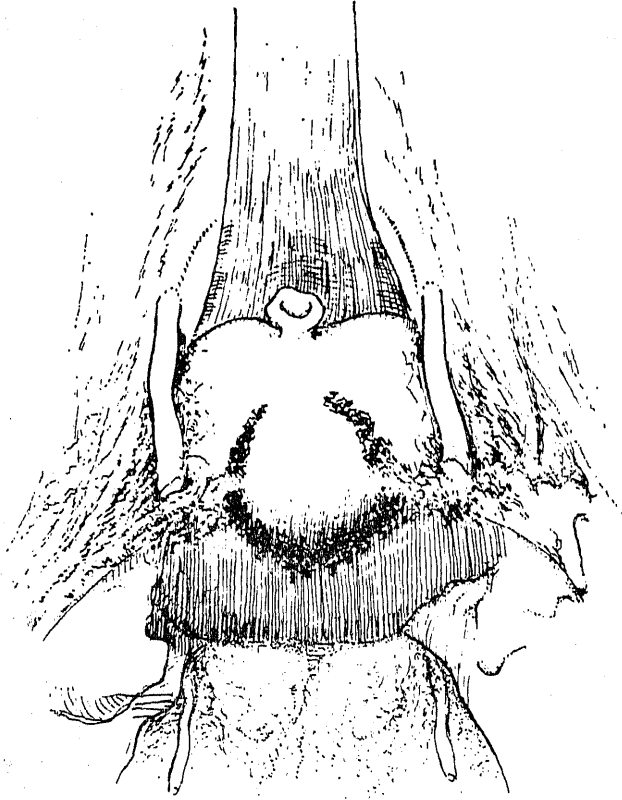


FIG. 1.

Aspect de la région hypophysaire d'un Rat de souche P.V.G. (1 an 1/2) après enlèvement du cerveau, l'hypophyse étant recouverte par la dure-mère; la pars intermedia, en forme de fer à cheval, est intensément pigmentée. Les mélanocytes dure-mériens suivent latéralement le trajet des artères hypophysaires postérieures jusqu'à la pars intermedia.

il n'en est pas de même chez les animaux âgés. En effet chez les Rats d'un an et plus, dans un pourcentage très élevé de cas (40 %) la pars intermedia examinée (1), l'hypophyse étant en place dans la selle turcique, après enlèvement du cer-

(1) 55 Rats de souche P.V.G. âgés de plus d'un an ont été étudiés.

veau, apparaît sous l'aspect d'un liséré noir entourant la pars nervosa, celle-ci comme la pars anterior ayant une coloration blanchâtre. Il est aisé de constater que cette coloration est due à la présence d'un grand nombre de mélanocytes péri-vasculaires, strictement localisés à la pars intermedia. Mais cette accumulation de mélanocytes n'est pas toujours uniformément répartie (principalement chez les femelles); elle est quelquefois localisée à une moitié de la pars intermedia; on constate alors que la dure-mère du même côté est particulièrement riche en mélanocytes; elle est quelquefois limitée à

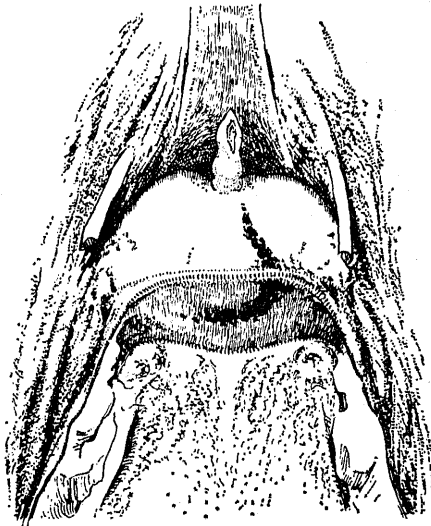


FIG. 2.

Aspect de la région hypophysaire d'une Ratte de souche P.V.G. (1 an 1/2); l'accumulation de mélanocytes intra-intermédiaires est localisée à droite du côté où se trouve le plus grand nombre de mélanocytes dure-mériens.

quelques îlots mélaniques, mais ils sont alors presque toujours situés dans la partie superficielle et dorsale de la pars intermedia, au voisinage du point de croisement des artères hypophysaires postérieures. Ces faits laissent entendre que les mélanocytes de la pars intermedia pourraient provenir de la dure-mère avoisinante où ils sont nombreux; mais comme la coloration de la pars intermedia, par la méthode au nitrate d'argent ammoniacal et par la méthode de Bielchowsky met

en évidence des éléments ramifiés pré-pigmentés, on peut se demander s'il ne peut se produire dans cette souche de Rats une mélanogénèse intra-intermédiaire.

Semblables observations ont été réalisées chez le Surmulot (*Rattus norvegicus*) par plusieurs auteurs (POOS, 1927; LEHMANN, 1928; ADDISON et FRAZER, 1932; BENJAMIN, 1935), et par nous-même; l'importance de l'accumulation de mélanocytes au niveau de la pars intermedia paraît augmenter chez les animaux âgés: seul, parmi tous les observateurs, BENJAMIN indique que la pars tuberalis peut être, de même que la pars intermedia, également pigmentée à partir, semble-t-il, de mélanocytes provenant de la leptoméninge avoisinante.

Mais d'autre part, l'étude de la pars intermedia du Rongondin nous a montré que les cellules intermédiaires principalement basophiles sont susceptibles de renfermer, comme celles de plusieurs Batraciens des grains de mélanine (réaction argentaffine positive) de taille variable qui paraissent bien être élaborés par ces éléments cellulaires. Ces cellules basophiles pouvant émigrer à l'intérieur du lobe nerveux, de la mélanine peut être retrouvée à ce niveau.

Ces observations semblent par conséquent montrer que le lobe intermédiaire possède chez quelques Rongeurs une action sur la mélanocinèse et la mélanogénèse; mais cette action peut rarement être démontrée; il nous apparaît donc que celle-ci n'est que secondaire chez les Mammifères au regard d'une action nerveuse que suggèrent d'autres observations.

## 2. — *Importance variable de la pars intermedia chez les Rongeurs et résistance différente au cours d'épreuves de déshydratation*

Deux faits morphologiques sur lesquels tous les observateurs s'accordent, nous ont servi de guide dans un essai d'étude histophysique de la pars intermedia; cette région de l'hypophyse chez tous les Vertébrés possède une innervation neurosécrétoire d'origine hypothalamique et une

vascularisation commune avec le lobe nerveux. Dans ces conditions on peut prévoir que la physiologie du lobe intermédiaire est distincte de celle du lobe glandulaire et étroitement associée à celle du système hypothalamo-neurohypophysaire.

Des recherches préliminaires nous avaient montré l'importance de la pars intermedia chez un Rongeur de la famille des Gerbillidés: *Meriones crassus* (1). Chez cette espèce, en effet, adaptée à la vie désertique et qui peut être conservée au labo-

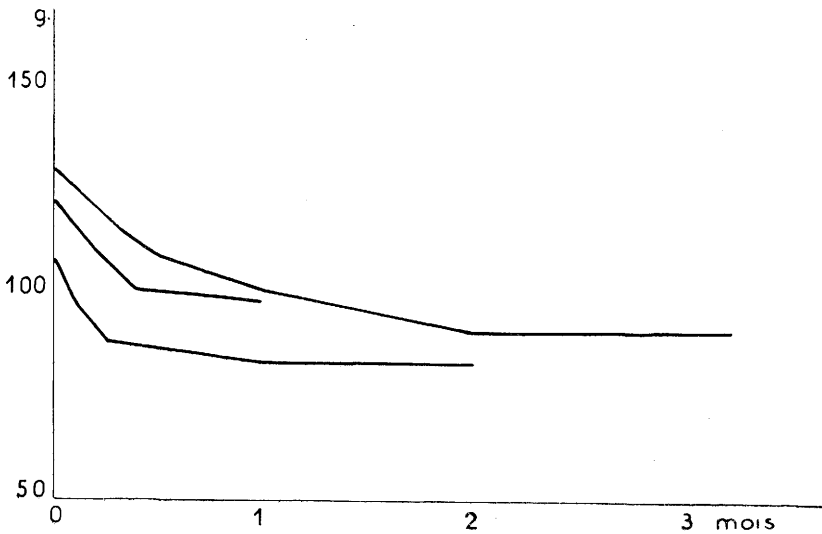


FIG. 3.

Courbes d'évolution pondérale de trois Mériens privés d'eau, nourris exclusivement de graines séchées et conservées à une température de 24°; ces trois animaux ont été sacrifiés un mois, deux mois et trois mois après le début de l'expérience. Il a été possible de conserver des Mériens dans ces conditions pendant plus de huit mois.

ratoire à une température de 24°, sans eau, avec une nourriture exclusivement sèche, pendant plus de huit mois (2), la pars intermedia représente près du tiers du volume total de l'hypophyse. On se souvient d'autre part que cette pars inter-

(1) ABOU-HARB (1958) étudiant les glandes céphaliques de plusieurs espèces de Mériens a fait la même observation.

(2) Cette résistance a déjà été mise en évidence chez *Meriones libycus* par Petter (1953).

TABLEAU INDIQUANT LES PROPORTIONS VOLUMETRIQUES  
DES TROIS LOBES HYPOPHYSAIRES  
CHEZ DIVERS RONGEURS  
d'après H. LEGATT et M. ROUX (1961)

	L. antér. (%)	L. nerv. (%)	L. inter. (%)
Mérion ( <i>Meriones crassus</i> ) .....	59,8	13,2	27
Gerbille ( <i>Dipodillus campestris</i> ) .....	69,5	8,4	22,1
Souris albinos (d'après Saller 1933) .....	69,8	10,9	19,3
Gerbille ( <i>Gerbillus pyramidum</i> ) .....	76,1	8,6	15,4
Mérion ( <i>Meriones shawi</i> ) .....	78,3	6,3	15,4
Pachyuromys ( <i>Pachyuromys duprasi</i> ) .....	72,5	12,2	15,3
Mulot gris ( <i>Apodemus sylvaticus</i> ) .....	71,6	13,2	15,2
Mérion ( <i>Meriones vinogradovi</i> ) .....	75,5	10,5	14
Campagnol ( <i>Microtus oreadensis</i> ) .....	65	21	14
Lapin (d'après Björkman 1915) .....	73,5	14,1	12,4
Campagnol roussâtre ( <i>Clethrionomys glareolus</i> )	66,54	22,63	10,81
Mulot fauve ( <i>Apodemus flavicollis</i> ) .....	72,60	17,05	10,35
Campagnol des champs ( <i>Microtus arvalis</i> ) ...	66,82	23,13	10,05
Rat à mamelles multiples ( <i>Mastomys erythro-</i> <i>leucus</i> ) .....	82,1	7,9	10
Rat blanc (d'après Jackson 1917) .....	82	8,3	9,7
Ragondin ( <i>Myocastor coypus</i> ) .....	82,7	8	9,3
Hamster doré ( <i>Mesocricetus auratus</i> ) .....	76,74	14,77	8,49
Hamster ( <i>Cricetus cricetus</i> ) .....	78,13	14,41	7,46
Rat musqué ( <i>Fiber zibethicus</i> ) .....	83	10	7
Surmulot ( <i>Rattus norvegicus</i> ) .....	78,04	15,56	6,4
Cochon d'eau ( <i>Hydrochaerus</i> ) .....	85,5	10,5	4
Loir ( <i>Glis glis</i> ) .....	59,4	39,3	1,3
Lérot ( <i>Eliomys quercinus</i> ) .....	64,9	34,9	0,2

media fait défaut chez divers Mammifères marins (Cétacés, Siréniens) ou chez des Mammifères très divers vivant habituellement à proximité de points d'eau (Eléphants, etc...). C'est pourquoi nous avons systématiquement recherché quelles sont les proportions relatives des trois lobes, antérieur, nerveux et intermédiaire, dans la constitution de l'hypophyse chez 21 Rongeurs. C'est à dessein que nous avons choisi cet ordre de Mammifères en raison des adaptations très diverses (désertique, souterraine, arboricole, semi-aquatique) que l'on peut y rencontrer. Parallèlement à cette étude morphologique, nous avons recherché quelle est la résistance à la vie sans eau des diverses espèces envisagées.

Les espèces adaptées à la vie désertique que nous avons pu étudier possèdent une pars intermedia fort développée: le Mériion (*Meriones crassus*) 27 à 31 % du volume total de

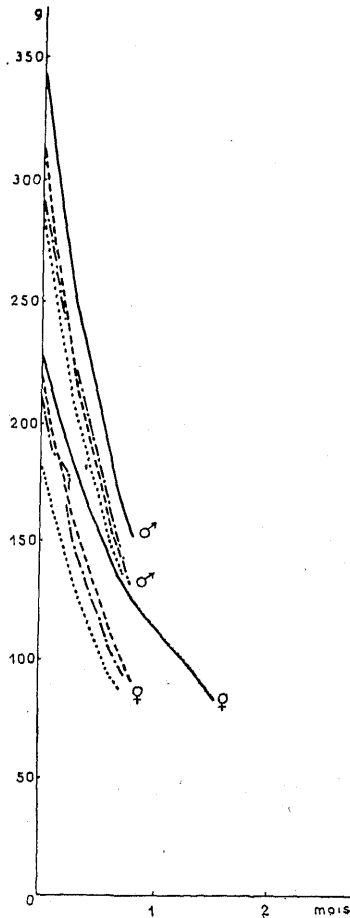


FIG. 4.

Courbes d'évolution pondérale de quatre Rats (Wistar) et quatre Rattes privées d'eau, nourris exclusivement de graines séchées et conservées à une température de 24°; l'expérience a été poursuivie jusqu'à la mort des animaux utilisés.

l'hypophyse, les Gerbilles 15 à 24 % (*Dipodillus campestris* 22 à 24 %, *Gerbillus pyramidum* 15 à 16 %), le *Pachyuromys* (*Pachyuromis duprasi* 15 à 16 %). Ces animaux peuvent être conservés au laboratoire dans les conditions indiquées ci-



dessus pendant de longues périodes : les Mérions pendant plus de 8 mois, les Gerbilles pendant 4 à 6 mois, les Pachyuromys pendant 2 mois et plus. La Souris blanche possède également une grande résistance à la vie sans eau (nous avons pu en

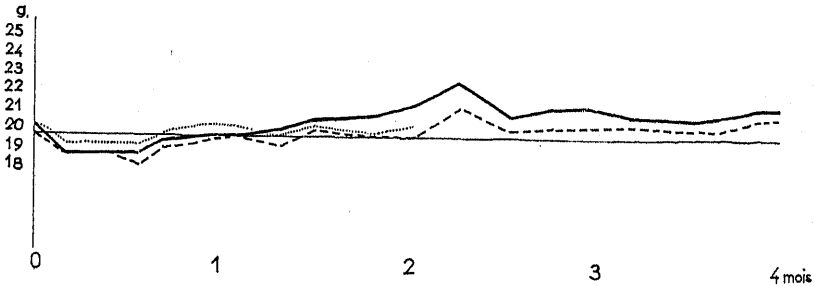


FIG. 5.

Courbes d'évolution pondérale de Souris blanches privées d'eau et nourries exclusivement de graines séchées, à une température de 24°.

conserver quelques exemplaires pendant 10 mois). Il est connu que sa pars intermedia est importante (18,8 à 19,3 % d'après SALLER).

Par contre un grand nombre d'espèces n'ont qu'une survie plus limitée (entre 15 et 30 jours) dans les conditions précédentes et une pars intermedia qui n'intervient que pour une part plus restreinte dans la constitution de leur appareil hypophysaire : le Mulot (*Apodemus sylvaticus*) 15 %, le Campagnol (*Microtus orcadensis*) 14 %, le Rat à mamelles multiples (*Mastomys erythroleucus*) 10 %, le Rat blanc 9,7 % (d'après JACKSON).

Les Rongeurs à vie semi-aquatique possèdent une pars intermedia peu développée : le Ragondin (*Myocastor coypus*) 9,3 %, le Rat musqué (*Fiber zibethicus*) 7 %. Leur survie est courte (4 à 8 jours) au cours d'épreuves de déshydratation.

Deux Rongeurs possèdent une pars intermedia à peine esquissée : ce sont le Loir (*Glis glis*) avec 1,3 % et le Lérot (*Eliomys quercinus*) avec 0,2 %. Frugivores l'un et l'autre, ils ne résistent que quelques jours à une épreuve de vie sans eau.

Indiquons par ailleurs que les importantes recherches d'anatomie comparée effectuées par OBOUSSIER (voir tableau annexe) dans des ordres différents de Mammifères appor-

TABLEAU INDIQUANT LES PROPORTIONS RELATIVES  
DES TROIS LOBES HYPOPHYSAIRES  
CHEZ DIVERS MAMMIFERES  
(d'après OBOUSSIER, 1955)

	L. antér. (%)	L. nerv. (%)	L. inter. (%)
<i>Marsupiaux</i>			
Macropus benetti .....	67	28,9	4,1
Macropus rufus .....	70	27,6	2,4
Sarcophilus ursinus .....	60	39,1	0,9
Macropus giganteus .....	78	21,3	0,7
Macropus giganteus .....	69,7	29,8	0,5
Macropus robustus .....	69	30,75	0,25
<i>Xenarthres</i>			
Tamandua ♀ .....	70	27,4	2,6
Tamandua ♂ .....	67	30,5	2,5
Choloepus ♀ .....	54	44,6	1,4
Choloepus ♂ .....	62	36,6	1,4
<i>Pinipèdes</i>			
Arctocephalus pusillus .....	71,1	14,1	8,8
Obodenus rosmarus .....	55,3	36	8,7
Otarie .....	78,9	14,9	6,2
Zalophus californianus .....	77,3	17	5,7
<i>Artiodactyles</i>			
Lama. ....	65,9	17,1	17
Guanaco .....	74,7	12,8	12,5
Chevreuil .....	71,8	19,2	9
Pecari .....	68,1	23,1	8,8
Cerf .....	82,5	9,5	8
Sanglier .....	69,1	23,4	7,6
Pudu .....	67,6	28,4	4
Mouton des Landes .....	86,8	9,3	3,9
Mouton de viande .....	92,5	4,9	2,6
Babirussa .....	78,5	19,4	2,1
Girafe .....	93,2	5,6	1,2
<i>Ursidés</i>			
Ursus maritimus .....	67	21	12
Tremarctos ornatus .....	61	30,2	8,8
Ursus arctos .....	70	21,8	8,2
<i>Carnivores</i>			
Belette. ....	55,4	27,8	16,8
Hermine .....	55,5	30,3	14,2
Putois .....	69	22,5	8,5
Loutre .....	65,1	29,5	5,4
Blaireau .....	66,5	28,8	4,7
<i>Primates</i>			
Hapale jacchus .....	70,5	19,4	10,1
Nysticebus tardigradus .....	70,7	24,9	4,4
Papio hamadryas .....	58,2	39,2	2,6
Chimpanzé .....	80,3	19	0,7
Gibbon .....	87,1	12,3	0,6
Homo sapiens (d'après Rasmussen, 1934)	74,8	23,1	2,1

tent des résultats qui, dans l'ensemble, viennent à l'appui de nos observations. La pars intermedia est peu développée chez les Marsupiaux, les Xénarthes et les Pinnipèdes; elle est au contraire importante chez les Carnivores (à l'exception de la Loutre) et parmi les Artiodactyles, seulement chez les Camélidés.

### 3. — *Modifications de la pars intermedia au cours d'épreuves de déshydratation*

Mais quel que soit le développement de la pars intermedia, celle-ci présente chez toutes les espèces que nous avons pu envisager lorsqu'elles sont privées d'eau, une involution manifeste (chez le Mériion après 8 mois de vie sans eau, la pars intermedia ne représente plus que 8 à 10 % de l'hypophyse

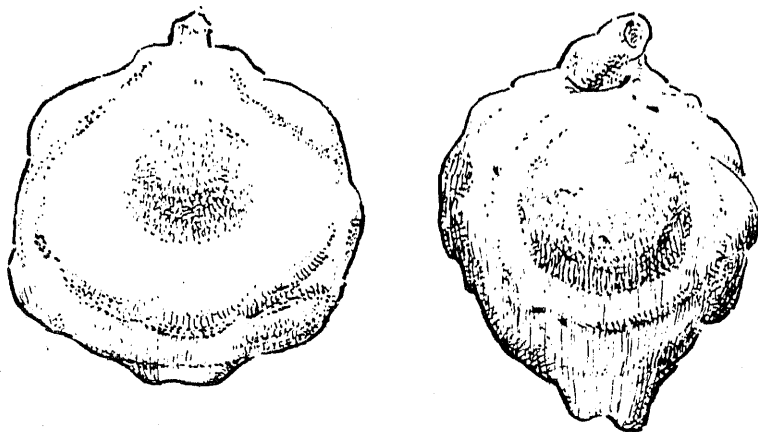


FIG. 6.

Aspects de l'hypophyse du Mériion (*Meriones crassus*)  
à gauche, après ingestion d'eau sucrée pendant dix jours,  
à droite, privé d'eau et nourri de graines séchées pendant 50 jours.  
(Gr.  $\times$  4,5).

totale (1) alors que la pars anterior reste presque inchangée et que la pars nervosa, plus intensément vascularisée, augmente de poids). Chez le Léroto, la pars intermedia après 4 jours de vie sans eau ne peut quelquefois plus être observée.

(1) SELVE et HALL (1953) ont observé les premiers chez le Rat blanc une involution de la pars intermedia après ingestion d'eau salée hypertonique.

Par contre l'ingestion libre d'une solution de dextrose à 5 % détermine une hyperplasie de la pars intermedia, alors que la pars nervosa régresse légèrement.

La cytologie de la pars intermedia est profondément modifiée au cours des épreuves de déshydratation.

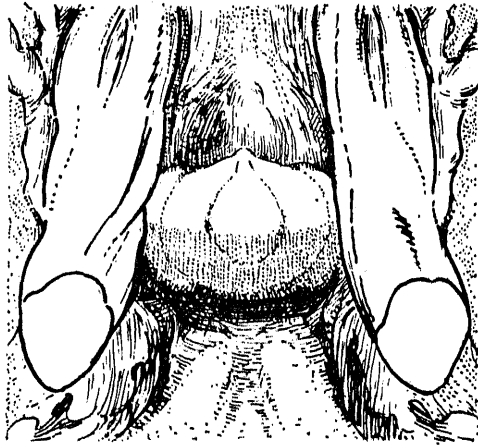


FIG. 7.

Aspect de la région hypophysaire d'une Souris blanche normale montrant l'importance de la pars intermedia.

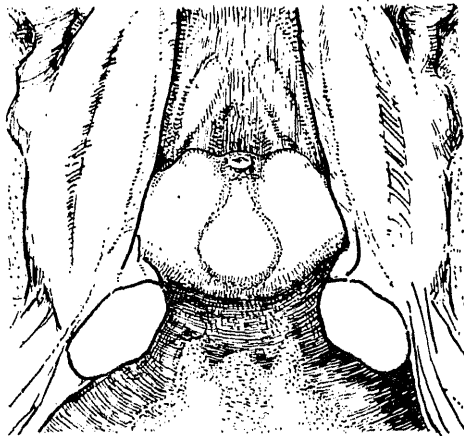


FIG. 8.

Aspect de la région hypophysaire d'une Souris blanche privée d'eau, nourrie exclusivement de graines séchées et conservée à une température de 24° pendant deux mois. La pars intermedia est considérablement réduite d'importance.

On sait qu'il existe au niveau de la pars intermedia trois types d'éléments cellulaires principaux: les cellules indifférenciées, les cellules intermédiaires proprement dites (et leur variété hyperchromatique) et les cellules basophiles.

Les premières sont surtout placées au voisinage de la fente hypophysaire qu'elles limitent; chromophobes elles s'invaginent chez le Mériion de place en place, perpendiculairement à cette fente hypophysaire formant des massifs cellulaires à partir desquels peuvent se développer des vésicules qui contiennent quelquefois une colloïde très colorable par le P.A.S., semblable à celle que l'on trouve à l'intérieur de la fente hypophysaire. Chez le Rat et la Souris ces cellules indifférenciées ne forment pas de massifs cellulaires aussi individualisés mais se continuent radiairement par transitions ménagées avec les cellules intermédiaires proprement dites.

Les cellules intermédiaires proprement dites qui se colorent en violet clair par le crésazan sont caractérisées par la présence de vacuoles intranucléaires; celles-ci sont particulièrement nombreuses chez les Rongeurs adaptés à la vie désertique, mais elles peuvent être observées chez la plupart des espèces étudiées. Leur origine nucléolaire est souvent évidente: leur contenu qui se colore faiblement par la pyronine semble pouvoir passer dans le cytoplasme. Celui-ci renferme fréquemment d'importantes vacuoles chromophiles (Mériion, Gerbille). Ces cellules intermédiaires possèdent d'autre part un ergastoplasme très développé et sont riches en ribonucléoprotéines; par contre elles sont très faiblement colorées par le P.A.S. et sont le plus souvent orangeophiles (en utilisant le P.A.S. orange); l'aldéhyde fuchsine en colore un certain nombre en mauve ou en violet pâle.

Les cellules intermédiaires principales sont quelquefois hyperchromatiques; leur noyau est dense, quelquefois pycnotique; elles se colorent en violet rose par le crésazan et renferment quelquefois des granulations roses ou rouges juxtanucléaires; elles sont différentes des cellules éosinophiles ou érythrosinophiles qu'on ne rencontre guère que chez les Téléostéens et les Chéloniens et qui sont rares chez les Mammifères (Mériion et Gerbille soumis à l'ingestion d'eau sucrée).

Les cellules basophiles qui sont bien moins nombreuses

FIG. 9.

Accumulation de mélanocytes au niveau de la pars intermedia chez un Rat de souche P.V.G. De haut en bas, la pars anterior, la fente hypophysaire, la pars intermedia et les mélanocytes péri-vasculaires, la pars nervosa.

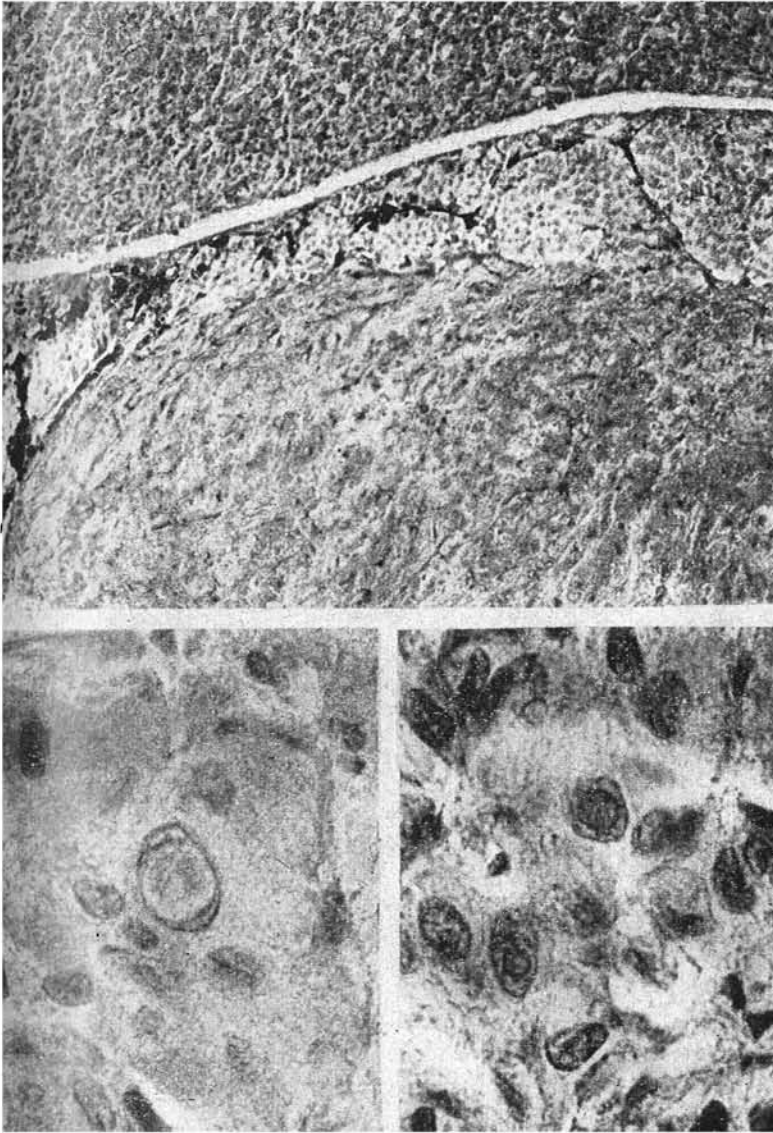


FIG. 10.

Vacuoles intra-nucléaires au niveau de la pars intermedia chez le Mériion normal (*Meriones crassus*).

que les deux premières, sont habituellement périvasculaires ou placées à proximité de la pars nervosa dans laquelle elles peuvent pénétrer (1); colorées en bleu ou en violet par le crésazan, elles se teintent en violet pâle par l'aldéhyde fuchsine et en rouge violet par le P.A.S.; ces caractéristiques tinctoriales ont fait conclure semble-t-il prématurément à l'identité de ces éléments avec les cellules basophiles du lobe antérieur; cependant elles ne se colorent habituellement pas par le bleu Alcian et ne renferment jamais de vacuoles chez le Rat après thyroïdectomie ou castration, contrairement aux cellules cyanophiles du lobe antérieur.

Les images de division amitotique sont très fréquentes au niveau de la pars intermedia normale, amitoses par bourgeonnement, mais surtout amitoses par clivage. Des images d'endocytogénèse peuvent également être observées comme au niveau de la pars anterior (Ragondin). Par contre les mitoses sont rares et d'ordinaire placées à proximité de la fente hypophysaire.

Ce qui frappe d'emblée chez des animaux soumis à des épreuves de déshydratation, c'est la diminution d'importance de l'aire cytoplasmique des cellules intermédiaires; les vacuoles intracytoplasmiques comme intranucléaires disparaissent; les ribonucléoprotéines chez toutes les espèces étudiées diminuent considérablement d'importance et semblent même disparaître; la coloration des éléments cellulaires par l'aldéhyde fuchsine s'estompe tandis qu'au contraire leur coloration par le P.A.S. augmente. Les noyaux sont plus petits mais les images de division amitotique sont aussi plus nombreuses. Cette vague amitotique qui apparaît au début d'une épreuve de déshydratation peut être démontrée chez *Pachyromys* dont la pars intermedia n'est à ce moment guère modifiée en volume alors que le nombre des noyaux a presque doublé. Les cellules basophiles, au moins au début de ces épreuves, apparaissent plus nombreuses et semblent pénétrer en grand nombre à l'intérieur de la pars nervosa. L'ingestion de solution de dextrose, par contre, diminue la cyanophilie des éléments intermédiaires et leur colorabilité par le P.A.S.;

(1) Cette invasion est connue de longue date, elle a été signalée par THOM (1901) ERDHEIM (1903), LOEWENSTEIN (1907), LUCIEN (1909), etc...

Fig. 11

a

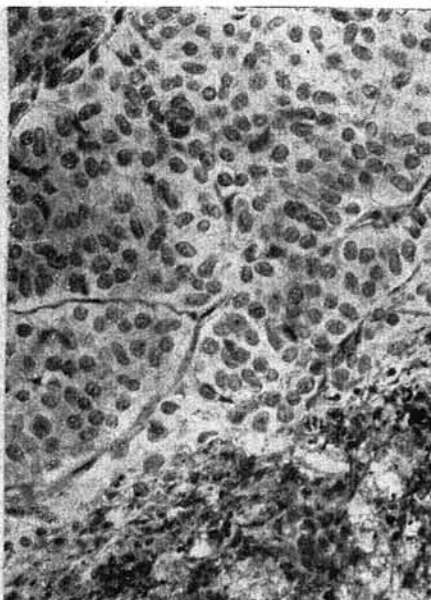
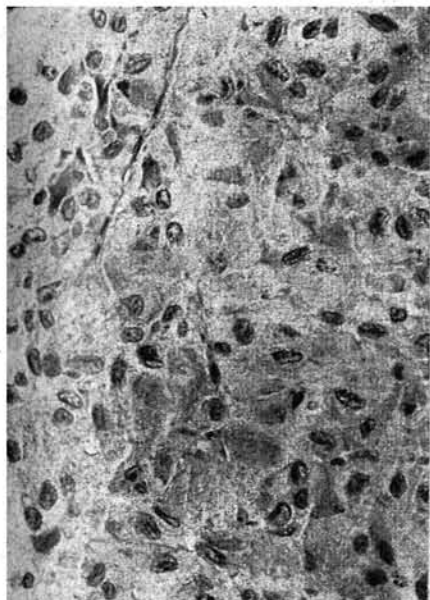
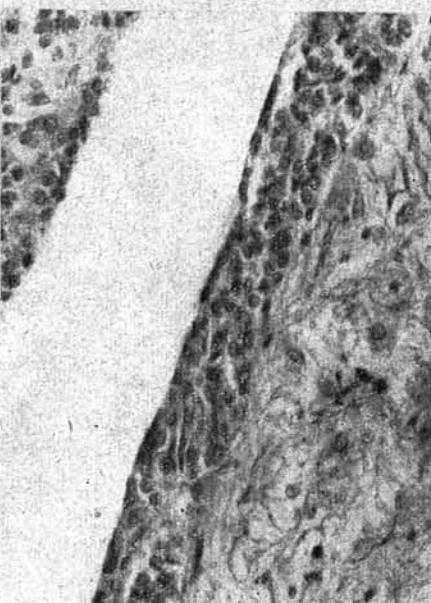
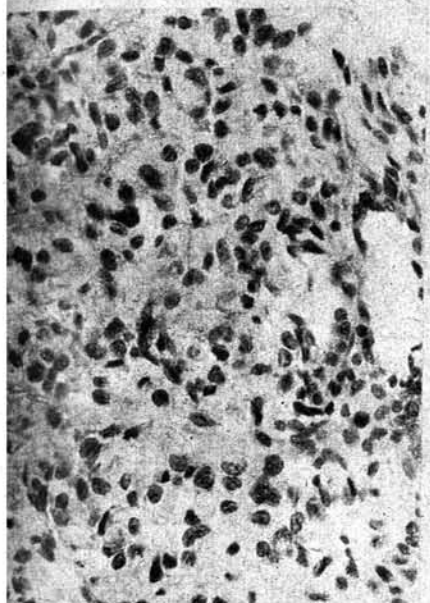


Fig. 1

a

b



b

FIG. 11.

Aspects de la pars intermedia.

a) chez le Mériion normal.

b) après une épreuve de déshydratation poursuivie pendant 50 jours  
( $\times$  375).

FIG. 12.

Aspects de la pars intermedia chez le Rat blanc

a) normal,

b) soumis à une épreuve de déshydratation pendant 16 jours ( $\times$  375).



la plupart des éléments cellulaires se colorent en violet pâle ou en violet par l'aldéhyde fuchsine; les cellules basophiles sont moins nombreuses. Ces diverses modifications s'accompagnent de variations du taux de l'intermédiine tant au niveau de son lieu d'élaboration (la pars intermedia) qu'au niveau de ses points de fixation, à savoir les lobes antérieur et postérieur ainsi que l'hypothalamus. Ces recherches effectuées suivant la technique décrite par Waring et Landgrebe (1), en prenant comme test la grenouille mâle hypophysectomisée (*Rana temporaria*), ont été effectuées et comparées sur plusieurs exemplaires de Mériens et de Rats blancs normaux ou entièrement privés d'eau ou ingérant librement une solution de dextrose.

Il nous est apparu d'emblée que le taux d'intermédiine est constamment supérieur chez le Mérien à ce qu'il est chez le Rat, tant au niveau des lobes intermedio-nerveux qui en contiennent le plus qu'au niveau du lobe antérieur et de l'hypothalamus. Si ce taux diminue nettement chez le Rat privé d'eau pendant environ 20 jours, il ne commence à fléchir et dans de faibles proportions chez le Mérien qu'après un temps considérable (3 à 4 mois). Il est en général augmenté au niveau de la pars intermedia après ingestion de solutions de glucose chez ces deux espèces, mais diminue alors au niveau du lobe antérieur.

Parallèlement se produisent des modifications de l'hypothalamus neurosecrétoire dont on connaît les relations constantes dans la série des Vertébrés avec la pars intermedia.

L'activité antidiurétique du système hypothalamo-neurohypophysaire, comme la quantité de neurosecrétat, est normalement plus importante chez le Mérien que chez le Rat (1), l'hyperactivité des cellules hypothalamiques qui accompagne les épreuves de déshydratation prolongées, s'accompagne d'une diminution du neurosecrétat et parallèlement de l'activité antidiurétique (avec une involution de la pars intermedia

(1) Nos premières recherches effectuées par cette méthode sur des Rats blancs ayant absorbé de l'eau salée hypertonique ne nous a apporté que des résultats incertains en raison de la régression moins importante et plus lentement obtenue de la pars intermedia que chez les animaux complètement privés d'eau.

(1) Ces faits ont été également notés par HOWE et JEWELL (1959).

Fig. 13



b

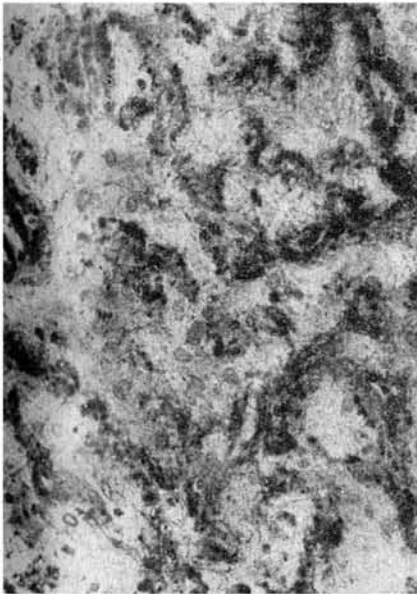


Fig. 14



b

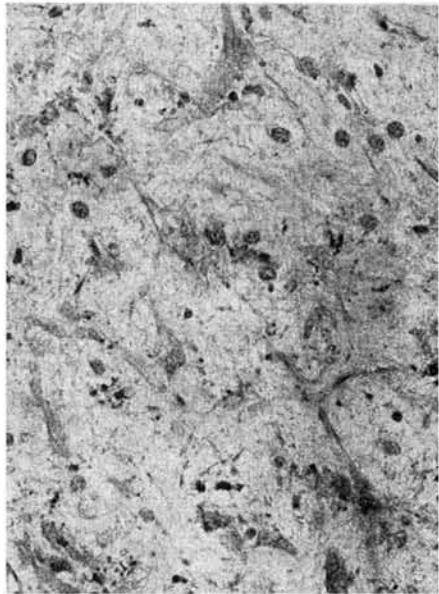


FIG. 13.

Aspects de la neurohypophyse.

a) chez le Mérieux normal.

b) chez le Mérieux soumis à une épreuve de déshydratation pendant 50 jours.  
(Hématoxyline chromique phloxine de Gomori  $\times 375$ ).

FIG. 14.

Aspects de la neurohypophyse

a) chez le Rat normal.

b) chez le Rat soumise à une épreuve de déshydratation pendant 16 jours.  
( $\times 375$ ).

aboutissant à une diminution du matériel élaboré) dès les premiers jours de cette épreuve chez le Rat, alors qu'il faut plusieurs mois pour l'observer chez le Mériion.

L'hyppoactivité de l'hypothalamus neurosécrétoire qui suit l'ingestion prolongée de dextrose a pour résultat une accumulation du neurosécrétat et une augmentation de l'activité antidiurétique au niveau du système hypothalamo-neurohypophysaire; la pars intermedia est hyperplasiée.

En résumé, l'hyperactivité des cellules de l'hypothalamus neurosécrétoire telle qu'on peut l'observer au cours d'épreuves de déshydratation prolongée, s'accompagne d'une involution de la pars intermedia qui aboutit à une diminution du matériel élaboré, tandis que l'hyppoactivité de ces mêmes éléments s'accompagne d'une hyperplasie de la pars intermedia avec stockage du produit élaboré (1).

### *Conclusion*

Les faits observés montrent nettement l'étroite dépendance de la pars intermedia vis-à-vis du système hypothalamo-neurohypophysaire; ce dernier exerce sur la pars intermedia une action morphogène que confirme l'existence d'un développement différent de cette partie de l'hypophyse chez des espèces (Mériion, Rat) dont l'activité hypothalamo-neurohypophysaire est distincte, ainsi que la résistance à la vie sans eau. Par ailleurs, l'hyperactivité de l'hypothalamus neuro-sécrétoire qui accompagne les épreuves de déshydratation détermine une involution de la pars intermedia d'importance variable suivant le développement initial de cette partie de l'hypophyse; cette involution est due à la disparition des enclaves nucléaires et cytoplasmiques, à la réduction des ribonucléoprotéines; elle s'accompagne au moins au début d'une intense activité amitotique et d'une migration dans le lobe nerveux d'un nombre accru de cellules basophiles: cette dernière peut être observée chaque fois que le neurosécrétat diminue d'importance au niveau du lobe nerveux. Cette involution a pour

(1) D'autres faits expérimentaux viennent à l'appui de ces observations; l'injection prolongée d'interméidine détermine une hyperplasie de la pars intermedia de même que la section de l'éminence médiane. La destruction de l'hypothalamus neurosécrétoire s'accompagne à la longue d'une atrophie de la pars intermedia (KORDON et BACHRACH, 1959).

corollaire un épuisement de la glande et une diminution du produit élaboré. L'hypoactivité de l'hypothalamus neurosecrétoire qui accompagne l'ingestion d'eau sucrée entraîne au contraire une augmentation du volume de la pars intermedia dont les éléments cellulaires renferment davantage d'enclaves. Ces diverses constatations nous permettent de nous orienter dans la question toujours si discutée de la signification de la pars intermedia chez les Mammifères pour laquelle des hypothèses très différentes ont été proposées (BARGMANN 1953, COLLIN 1957).

Lorsque cette question est abordée, plusieurs faits doivent être nettement présents à la mémoire: l'interméline est très largement produite chez presque tous les Chordés, des Tuniciers jusqu'à l'Homme. Son action mélanophoro-dilatatrice est évidente chez les Vertébrés inférieurs alors qu'elle est manifestement restreinte chez les Mammifères.

Mais l'activité de la pars intermedia est d'autre part intimement liée à celle de l'hypothalamus neurosecrétoire dont elle reçoit son innervation et à celle du lobe nerveux avec lequel elle possède une vascularisation commune; toute variation d'activité hypothalamique est immédiatement accompagnée d'une variation d'activité de la pars intermedia dont nous savons que les produits élaborés se fixent électivement au niveau de l'hypothalamus et du lobe nerveux. On peut, dans ces conditions, formuler une hypothèse plus restreinte que celles avancées précédemment.

Les produits formés par le lobe intermédiaire interviendraient non seulement dans la mélanocinèse et la mélanogénèse mais surtout chez les Mammifères dans le métabolisme des éléments nécessaires au fonctionnement de l'hypothalamus et du lobe nerveux (le lobe nerveux dans cette hypothèse ne serait plus seulement un entrepôt de produits provenant de l'hypothalamus) et à l'élaboration des hormones post-hypophysaires. L'interméline interviendrait par conséquent indirectement dans le métabolisme de l'eau.

Cette action nerveuse, d'ailleurs, a déjà été envisagée quoique d'une façon différente; GUILLEMIN et KRIVOVY (1960) ont, en effet, récemment, apporté des arguments en faveur de l'intervention de  $\beta$  M.S.H. dans le fonctionnement du système nerveux central chez un Mammifère.

Est-il possible d'aller plus loin et d'envisager que ces deux fonctions mélanogénétique et nerveuse ne sont que deux manifestations d'une même propriété métabolique? Nous ne posédons à ce propos que des indications: les Mammifères adaptés à la vie désertique dont l'hypothalamus neurosecrétoire est très actif et la fixation d'interméline à ce niveau élevée n'ont, par contre, comme le manifeste leur teinte sable, fauve clair ou isabelle, qu'une fonction mélanogénétique réduite; ils sont tous d'ailleurs exophtalmes; on sait au contraire que les Mammifères des régions forestières chaudes et humides possèdent des pelages aux couleurs très vives; la plupart des Mammifères aquatiques ou semi-aquatiques dont l'activité hypothalamique neurosecrétoire est restreinte, sont presque tous enophtalmes et manifestent également une intense mélanogénèse. La tyrosine paraît bien être l'élément essentiel aussi bien dans la mélanogénèse que dans l'élaboration des hormones post-hypophysaires. Mais la preuve expérimentale de cette association reste encore à apporter.

(Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine de Nancy.)

#### BIBLIOGRAPHIE

Les références marquées d'un astérisque contiennent de nombreuses indications bibliographiques.

- \*ABOU-HARB, M. — Les glandes céphaliques de certains Gerbillidés: histogénèse, particularités histologiques et données histophysiologiques. *Thèse Sc. Paris*, 1958.
- \*ABOU-HARB, N. — Particularités histologiques et histogénèse de quelques organes chez les Meriones (Rongeurs, Gerbillidés). *Thèse Sc. Paris*, 1958.
- ADDISON, W.H.F. et FRAZER, D. — Variability of pigmentation in the hypophysis and parathyroids of the gray rat (*Mus norvegicus*). *J. Comp. Neur.*, 55, 513, 1932.
- ALLANSON, M., FOSTER, C. et MENZIES, G. — Some observations on the cytology of the adenohipophysis of the non-parous female rabbit. *Quart. J. Micr. Sci.*: 100, 463-82, 1959.
- ARIZONO, H., OKAMOTO, S., OSAKI, Z. et IWASAKI, M. — On the changes of the neurosecretory material following water control. *Wakayama Med. Rep. Jap.*: 3, 277, 1957.
- \*BARKER JORGENSEN, C. et OLESEN LARSEN, L. — Comparative aspects of hypothalamic hypophysial relationships. *Ergebn. Biol. Dtsch.*: 22, 1, 1960.
- BARNAFI, L., ROSAS, R., LA LASTRA, M. et CROCATTO, H. — Influence of cytocin and vasopressin on sodium-retaining activity of aldosterone in the rat. *Amer. J. Physiol.*: 198, 255, 1960.
- BENJAMIN, J.A. — The occurrence of pigment in the pars intermedia and pars tuberalis of the hypophysis and in the hypophysial leptomeninges of the rat (domestic and wild). *Anat. Rec.*: 61, 331, 1935.
- \*BESSON, S. — Les cellules pigmentaires du tégument externe chez la Grenouille. *Thèse Sc.*, Nancy, G. Thomas, 1946.
- BURNS, T.W. — Endocrine factors in the water metabolism of the desert Mammal *G. Gerbillus*. *Endocrinology*: 58, 243, 1956.

- CAVALLERO, C. et MALANDRA, B. — Il sistema diencefalo-neuroipofisario nell' allattamento. *Pathophysiology Diencephalica. Symposium internationale Milano 1956*: 428, 1958 (Springer. Wien).
- CEHOVIC, G. — Contribution à l'étude de l'action de l'hormone mélanophorique (interméline) sur la fonction thyroïdienne de la Grenouille. *C. R. Acad. Sci.*: 250, 1114, 1960.
- CHAUVET, J. et ACHER, R. — Influence de la vasopressine sur la sécrétion de la corticotropine (A.C.T.H.). *Ann. Endocrinol.*: 20, 111, 1959.
- CHARNOT, Y. — Réactions physiologiques du Dromadaire à la privation d'eau. *Soc. Sci. nat. phys. Maroc*: C. R., 24 177, 1958.
- \*CHAVIN, W. — Pituitary hormones in melanogenesis. P. 63 in *Pigment cell biology*, ed. M. GORDON, Academic Press N. Y., 1959.
- COLLIN, R. — Sur le rythme nyctéméral du foie. *Sem. Hôpi.*: 253, 1946.
- \*COLLIN, R. et BARRY, J. — Histophysiologie de la neurosécrétion. Rapport IV\* réunion des Endo. Paris, MASSON, 1957.
- CROSS, R.B. — Absence of renal action of pure intermediate hormone. *Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy*: 13, 315, 1958.
- DANIEL, P.M. et PRICHARD, M.M.L. — The effects of pituitary stalk section in the goat. *Amer. J. Pathol.*: 34, 433, 1958.
- \*DEKEYSER, P.L. — Les mammifères de l'Afrique noire française, 2<sup>e</sup> édit.: Inst. français d'Afrique noire, 1955.
- DEKEYSER, P.L. et DERIVOT, J. — La vie animale au Sahara: Armand COLIN, Paris, 1959.
- DURLACH, J. — Test de l'écaille du Cyprin bronzé; nature et rôle dans la mélanogénèse du principe mélanotrope hypophysaire. *Ann. Endo.*: 20, 31, 1959.
- DURLACH, J. — Une hormone hypophysaire nouvelle, la stimuline des biosynthèses tyrosiniques. *Concours médical*: 81, 5719, 1959.
- ENEMAR, A. et HANDSTRÖM, B. — The relative sizes of the neural and glandular lobes in some Rodents. *Lunds Univ. Orsskr. Avd.*: 2, 52, 1956.
- FISKE, V.M. et GREEP, R.O. — Neurosecretory activity in rats under conditions of continuous light or darkness. *Endocrinology*: 64, 175, 1959.
- FLORENTIN, P. et STUTINSKY, F. — Modifications cytologiques de la glande pituitaire des grenouilles maintenues à l'obscurité. *C.R. Soc. Biol.*: 122, 674, 1936.
- \*FOSTER, M. — Physiological studies of melanogenesis, p. 301 in *Pigment cell biology*, Ed. M. GORDON, Academic Press N. Y. 1959.
- GAILLARD, P.J. — An experimental contribution to the origin of the pars intermedia of the hypophysis (by combined culturing of anterior and posterior lobe explants). *Acta neerld. Morph. norm. et pathol.*, 1, 1937.
- GESCHWIND, I.I., LI, C.H. et BARNAFI, L. — Isolation and structure of melanocyte-stimulating hormone from porcine pituitary glands. *J. Amer. Chem. Soc.*: 78, 4494, 1956.
- GESCHWIND, I.I., LI, C.H. et BARNAFI, L. — The structure of the  $\beta$  melanocyte-stimulating hormone. *J. Amer. Chem. Soc.*: 79, 620, 1957.
- GESCHWIND, I.I., LI, C.H. et BARNAFI, L. — The isolation and structure of a melanocyte-stimulating hormone from bovine pituitary glands. *J. Amer. Chem. Soc.*: 79, 1003, 1957.
- GROS, C. et PRIVAT de GARILHE, M. — Obtention d'hypophyso-stimuline à effet corticotrope dépourvue de vasopressine par distribution à contre-courant. *C.R. Acad. Sci.*: 249, 2234, 1959.
- GUILLEMIN, R. et KRIVOVY, W.A. — L'hormone mélanophorétique M.S.H. joue-t-elle un rôle dans les fonctions du S.N.C. chez les Mammifères supérieurs? *C.R. Acad. Sci.*: 450, 1117, 1960.
- GUTTMANN, S. et BOISSONNAS, R.A. — Synthèse de l' $\alpha$  mélanotropine ( $\alpha$  M.S.H.) de Porc. *Helv. Chim. Acta*: 42, 1257, 1959.
- HAMORI, J. — Gewerbsreaktionen und funktionsänderungen des hypophysen-mittelappens der Albinoratte nach hypothalamus- und hypophysens-stiel-läsion. *Acta morphol. Acad. Sci. hungar.*: 9, 155, 1960.

- HANKE, H.H. et CHARIPPER, H.A. — The anatomy and cytology of the pituitary gland of the golden hamster (*Cricetus auratus*). *Anat. Rec.*: 102, 123, 1948.
- HANSTRÖM, B. — The neurohypophysis in the series of mammals. *Z. Zellforsch.*: 39, 241, 1953.
- HARRIS, J.I. — Studies on pituitary polypeptide hormones: 3- The structure of a Melanocyte stimulating hormone from pig pituitary glands. *Biochem. J.*: 71, 451, 1959.
- HARRIS, J.I. — Structure of a melanocyte-stimulating hormone from the human pituitary gland. *Nature*: 184, 167, 1959.
- \*HARRIS, J.I. — A melanocyte-stimulating hormone from the human pituitary gland. Ciba Found. Colloquia Endocrinol. XIII Human Pituit. hormones. Buenos Aires 1959, London, Churchill 1960.
- HARRIS J.I. et LERNER, A.B. — Amino-acid sequence of the  $\alpha$  melanocyte-stimulating hormone. *Nature*: 179, 1346, 1957.
- HARRIS, J.I. et ROOS, P. — Studies on pituitary polypeptide hormones: I - The structure of  $\beta$  melanocyte-stimulating hormone from pig pituitary glands. *Biochem J.*: 71, 434-, 1959.
- HARRIS, J.I. et ROOS, P. — Studies on pituitary polypeptide hormones: II - The action of pepsin and subtilisin on  $\beta$  melanocyte-stimulating hormone. *Biochem. J.*: 71, 445, 1959.
- HERLANT, M. — Anatomie et histophysiologie comparée de l'hypophyse antérieure chez les Mammifères. *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*: 82, 463, 1951.
- HERLANT, M. — L'hypophyse et le système hypothalamo-hypophysaire du Pangolin (*Manis tricuspis* Raf. et *Manis tetradactyla* h.). *Arch. Anat. Micr. Morphol. exper.*: 47, 1, 1958.
- HILTON, J.G., SCIAN, L.F., WESTERMANN, C.D. et KRUESI, O.R. — Effect of synthetic lysine vasopressin on adrenocortical secretion. *Science*: 129, 971, 1959.
- HOFMANN, K., WOOLNER, M.E., YAJIMA, L., SPUIHLER, G., THOMPSON, T.A. et SCHWARTZ, E.T. — Studies on polypeptides: XII - The synthesis of a physiologically active blocked tridecapeptide amide possessing the amino acid sequence of M.S.H. *J. Amer. Chem. Soc.*: 80, 6458, 1958.
- \*HOGBEN, L.T. — Pigmentary effector system. Oliver and Boyd, London 1924.
- HOGBEN, L.T. et SLIME, D. — Pigmentary effector system: VI - The dual character of endocrine coordination in Amphibian colour change. *Proc. Roy. Soc. London*: 108, 10, 1931.
- HOWE, A. — The distribution of arginine in the pituitary gland of the rat with particular reference to its presence in « neurosecretory » material. *J. Physiol.*: 149, 519, 1959.
- HOWE, A. et JEWELL, P.A. — Effects of water deprivation upon the neurosecretory material of the desert rat (*Meriones meriones*) compared with the laboratory Rat. *J. Endocrin.*: 18, 118, 1959.
- IMAI, K. — Extraction of melanophores concentrating hormone (M.C.H.) from the pituitary of fishes. *Endocrinol. Jap.*: 5, 34, 1958.
- IVY, H.K. et ALBERT, A. — Attempts to alter the concentration of the melanophore hormone in the pituitary gland of the rat. *Endocrinology*: 61, 667, 1957.
- JORES, A. — Einige prinzipielle Bemerkungen zur Hypophysenhormonforschung. *Klin. Wochschr.*: 13, 1269, 1934.
- KABELITZ, G. — Das chromatophorenhormon der Hypophyse. *Nova Acta Leopoldina*: 11, 78, 1942.
- KARKUN, J.N., LANGREBE, F.W., MAIN, R.A. et MITCHELL, G.M. — Melanophoro-expanding substances in human blood. *J. Physiol.*: 152, 459, 1960.
- KOLLER, G. et RODEWALD, W. — Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Hypophysen-tätigkeit des Frosches. *Pflügers Arch.*: 232, 636, 1933.
- KORDON, L. et BACHRACH, D. — Retentissement de lésions hypothalamiques sur l'activité hypophysaire du Rat. *J. Physiol.*: 51, 500, 1959.
- KOSTO, B., PICKFORD, G., FOSTER, M. — Further studies of the hormonal induction of melanogenesis in the Killifish *Fundulus heteroclitus*. *Endocrinology*: 65, 869, 1959.

- LANDGREBE, F. W. et MITCHELL, G.M. — The neural intermediate lobe hormone (B). *Proc. r. Soc. Med.*: 51, 560, 1958.
- LEE, T.H. Identification of  $\alpha$  and  $\beta$  melanocyte-stimulating hormone in hog posterior pituitary powder. *J. Biol. Chem.*: 233, 917, 1958.
- LEE, T.H. et LERNER, B. — Isolation of melanocyte-stimulating hormone from hog pituitary gland. *J. Biol. Chemistry*: 221, 943, 1956.
- LEE, T.H. et LERNER, A.B. — Melanocyte-stimulating hormones from pituitary glands, p. 435 in *Pigment cell biology*, ed M. GORDON, Academic Press N. Y. 1959.
- LEE, T.H., LERNER, A.B. et BUETTNER-JANUSCH, V. — Adrenocorticotropic hormone and melanocyte-stimulating hormone from human pituitary glands. In *Ciba Found. Colloquia Endocrinol. XIII - Human Pituit. hormones*, Buenos-Aires 1959, London Churchill 1960.
- LEGAIT, E. et LEGAIT, H. — Accumulation de mélanocytes au niveau de la pars intermedia de l'hypophyse de Rats de souche P.V.G. C. R. *Soc. Biol.*: 154, 661, 1960.
- LEGAIT, E. et LEGAIT, H. — Variations du taux de l'interméline au niveau du système hypothalamo-hypophysaire du Mériion et du Rat blanc au cours d'épreuves de déshydratation ou après ingestion de solution des dextrose. *C.R. Soc. Biol.*: 154, 1268, 1960.
- LEGAIT, E. et LEGAIT, H. — Etude comparée de la surrénale du Mériion et du Rat blanc à l'état normal et dans diverses conditions expérimentales. *C.R. Soc. Biol.*: 154, 2111, 1960.
- LEGAIT, E. et LEGAIT, H. — Variations morphologiques et cytochimiques d'activité de la pars intermedia de l'hypophyse chez quelques Mammifères. I<sup>er</sup> Congrès Européen d'Anatomie, Strasbourg 1960 (à paraître).
- LEGAIT, H. — Modifications de la pars intermedia chez Meriones crassus au cours d'épreuves de déshydratation ou après ingestion de solutions de dextrose. *C.R. Soc. Biol.*: 154, 663, 1960.
- LEGAIT, H. et ROUX, M. — Importance variable de la pars intermedia chez les Rongeurs et résistance différente au cours d'épreuves de déshydratation. *C. R. Soc. Biol.*, 155, 379, 1961.
- LEHMANN, J. — Die Pigmentablagerung ist in der Rattenhypophyse eine physiologische Erscheinung. *Centralblatt f. Allg. Path. u. path. Anat.*: 42, 244, 1928.
- LERNER, A.B. et LEE, T.H. — Isolation of homogeneous melanocyte-stimulating hormone from hog pituitary gland. *J. Amer. Chem. Soc.*: 77, 1066, 1955.
- \*LI, C.H. — Hormones of the anterior pituitary gland. Part II - Melanocyte-stimulating and lactogenic hormones. *Advances in Protein Chemistry*: 12, 269, 1957.
- LI, C.H. — Proposed system of terminology for preparations of adrenocorticotropic hormone. *Science*: 129, 969, 1959.
- MARKERT, C.L. — Substrate utilization in cell differentiation. *Ann. New-York Acad. Sci.*: 60, 1003, 1955.
- MASSELIN, J. — Influence de la lumière et de l'obscurité sur l'action mélanophore dilatatrice de l'hypophyse. *C.R. Soc. Biol.*: 132, 541, 1939.
- MASSELIN, J. — Histologie de l'hypophyse de Crapaud soumis à l'obscurité et à la lumière. *C.R. Soc. Biol.*: 132, 540, 1939.
- MAZZI, V. — Esistono due tipi cellulari nel lobo intermedio degli anfihi. *Monit. Zool. italia*: 67, 109, 1959.
- \*MIALHE-VOLOSS, C. — Post-hypophyse et activité corticotrope. *Acta Endocrinologica*: 28, suppl. 35, 1958.
- MIALHE-VOLOSS, C. et BENOIT, J. — L'interméline dans l'hypophyse et l'hypothalamus du Canard. *C.R. Soc. Biol.*: 148, 56, 1954.
- MIALHE-VOLOSS, C. et STUTINSKY, F. — Sur la fixation hypothalamique de l'interméline chez le Rat normal et le Rat hypophysectomisé. *Ann. Endoc.*: 14, 681, 1953.
- OBOUSSER, H. — Weitere Untersuchungen über die Größenbeziehungen der Hypophyse und ihrer Teile bei Säugern. *Roux' Arch. f. Entwicklungsrm.*: 147, 405, 1955.



- PETTER, F. — Note préliminaire sur l'éthologie et l'écologie de *Meriones libycus* (Rongeurs, Gerbillidés). *Mammalia*: 17, 281, 1953.
- PETTER, F. — Note sur l'estivation et l'hibernation observées chez plusieurs espèces de Rongeurs. *Mammalia*: 19, 444, 1955.
- PETTER, F. — Contribution à l'étude de *Meriones vinogradovi* Heptner 1931, Rongeurs, Gerbillidés. *Mammalia*: 19, 392, 1955.
- PICKFORD, G.E. et ATZ, J.W. — The physiology of the pituitary gland of fishes. New-York Zoological Society, 1957.
- POOS, F. — Genese und Deutung der Reaktionsformen der hypophysis cerebri. *Zeits. f. exper. Med.*: 54, 709, 1927.
- RACADOT, J. — Les enclaves nucléaires du lobe intermédiaire de l'hypophyse chez le Lapin. *C.R. Ass. Anat.*: 1, 191, 1956.
- RENNELS, E.G. — Effects of lactation on the neurohypophysis of the rat. *Texas Ref. Biol. Med.*: 16, 219, 1958.
- \*ROMETS, B. — Hypophyse in Handbuch der Mikrosk. *Anat. des Menschen*. VI/3, Springer, 1940.
- ROOS, P. — Isolation and structure of a melanocyte-stimulating hormone from pig pituitary glands. *Ark. Kemi. Sverige*: 13, 217, 1958.
- SAINT-GIRONS, H. — Particularités anatomiques et histologiques de l'hypophyse chez les Squamata. *C.R. Acad. Sc.*: 251, 2584, 1960.
- SANO, Y., SAITO, O. et ISHIDA, Y. — Histological studies on the adenohypophysis. I - Argyrophil cells (barrier cells) in the intermediate lobe. *Arch. histol. Jap.*: 18, 457, 1959.
- \*SCHMIDT-NIELSEN, K et SCHMIDT-NIELSEN, B. — Water metabolism of Desert Mammals. *Physiolog. Review*: 32, 134, 1952.
- SCHUPPLI, R. — Studien zur Pigmentgenese. *Dermatologica*: 100, 242, 1950.
- SCHWYSER, R. KAPPELER, H., ISELIN, B., RITTEL, W. et ZUBER, H. — Synthese und biologische Aktivität von geschützten Polypeptidsequenzen des  $\beta$  Melanophoren stimulierenden Hormons ( $\beta$  M.S.H.) des Rindes. *Helv. Chim. Acta*: 42, 1702, 1959.
- SELVE, H. et HALL, C.E. — Further studies concerning the action of sodium chloride on the pituitary. *Anat. Rec.*: 86, 579, 1943.
- STAHL, A. — Sur la présence d'une dualité cellulaire au niveau du lobe intermédiaire de l'hypophyse de certains Poissons. *C.R. Soc. Biol.*: 152, 1562, 1958.
- STUTINSKY, F. — Effets de l'éclaircissement continu sur la structure de la glande pituitaire de la Grenouille. *C.R. Soc. Biol.*: 122, 421, 1936.
- \*STUTINSKY, F. — Contribution à la physiologie hypophysaire des Batraciens. Les corrélations opto-pituito-mélanocytiques chez la Grenouille. Thèse de Méd., Ed. GORDON, THOMAS, Nancy, 1939.
- \*STUTINSKY, F. — Recherches expérimentales sur le complexe hypothalamo-neurohypophysaire. *Arch. Anat. Micr.*: 46, 93, 1957.
- STUTINSKY, F. — Rapports du neurosécrétat hypothalamique avec l'adénohypophyse dans des conditions normales et expérimentales. *Pathophysiologia Diencephalica, Symposium internationale Milano 1956*: 78, 1958 (Springer-Wein).
- STUTINSKY, F. — Rôle de la neurohypophyse dans la libération de la prolactine chez la Ratte. *J. Physiol.*: 50, 527, 1958.
- VARON, H.H. — M.S.H.-like substance from human placenta. *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*: 100, 609, 1959.
- WARING, H. et LANDGREBE, F.W. — Hormones of the Posterior pituitary in « the Hormones ». II - G. Pincus and K.W. THIMANN. Academic Press: N. Y. 1950.
- WEISEL, G.F. — The comparative effects of fresh-water and marine teleost pituitary on the water balance of frogs. *Copeia U.S.A.*: 86, 1958.
- WERNER, R. Influence du son sur le lobe intermédiaire de l'hypophyse de Rat. *C.R. Ass. Anat.*: 783, 1959.
- ZONDEK, B. et KROHN, H. — Ein Hormon der Hypophyse, Zwischenlappenhormon. (Intermedin). *Naturwiss.*: 20, 134, 1932.

CINÉTIQUE ET MÉCANISME  
D'OXYDATION LENTE DU MÉTHANE  
VERS 450 - 500° C (\*)

PAR

Roger MARI, Michel NICLAUSE  
et Marjan DZIERZYNSKI

(Faculté des Sciences de Nancy et E.N.S.I.C. - Service de « Chimie  
Générale et Cinétique Chimique »).

---

INTRODUCTION

La réaction d'oxydation lente du méthane vers 450-500° C présente un *double intérêt* :

- a) du point de vue scientifique, cette réaction est considérée comme un exemple classique de réaction auto-accelérée impliquant un mécanisme en chaînes à branchement dégénéré;
- b) du point de vue pratique, dans l'oxydation lente du méthane, il se forme intermédiairement de petites quantités de formaldéhyde, substance intéressante que divers auteurs (russes notamment) ont cherché à préparer industriellement, dans des conditions économiques acceptables, à partir du méthane.

Cette importance considérable de la réaction d'oxydation lente du méthane justifie les nombreuses et difficiles recherches qui, depuis le début du siècle, se proposent d'élucider le mécanisme de cette réaction.

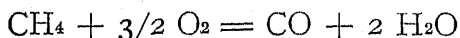
*Etat du problème en 1955*

Lorsque nous avons entrepris nos propres recherches (1955), l'étude de la vitesse et du mécanisme d'oxydation lente du méthane vers 450-500° C avait déjà fait l'objet d'un

\* Le présent mémoire a pour but de résumer une longue étude théorique et expérimentale effectuée de 1955 à 1960 et présentée par l'un de nous (R. M.), le 22 octobre 1960, devant la Faculté des Sciences de Nancy, comme 1<sup>er</sup> thèse de Doctorat (1). Ce travail fera prochainement l'objet de publications détaillées.

grand nombre de travaux, dont on peut trouver une revue d'ensemble dans l'ouvrage de LEWIS et Von ELBE (2) ou dans la thèse de VANPEE (3) par exemple. Dans la plupart de ces recherches, la réaction avait été étudiée dans un réacteur en *pyrex* ou en *silice* et, dans ces conditions, les caractéristiques suivantes (d'ailleurs confirmées par nos propres expériences) avaient été mises clairement en évidence:

a) l'équation stœchiométrique *principale* s'écrit:

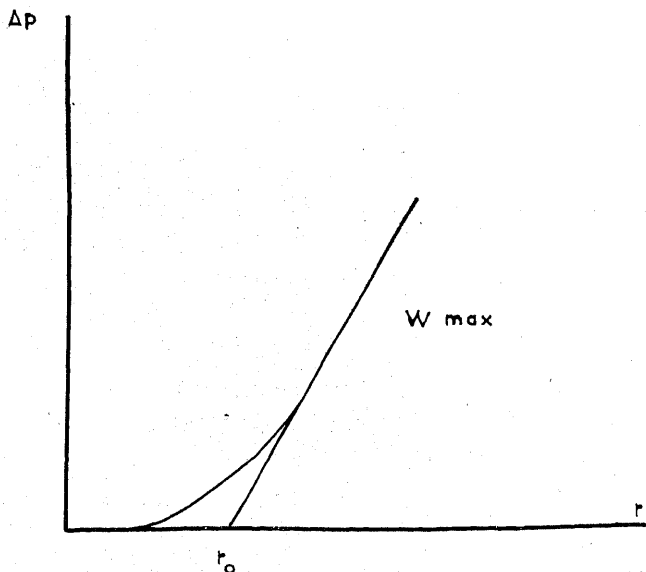


ce qui permet de suivre la réaction manométriquement par la méthode statique (puisque'il y a augmentation du nombre de molécules gazeuses); en outre, on trouve de petites quantités d'autres produits, en particulier de *formaldéhyde*;

b) la réaction a une allure auto-accélérée: la vitesse  $d(\text{CH}_4)$

$w = - \frac{d(\text{CH}_4)}{dt}$  est tout d'abord très faible, puis elle aug-

mente assez brutalement et atteint une valeur maximum, que nous désignerons par  $w_{\text{max}}$  (cf. fig.); nous appellerons « *période d'induction* » le temps  $t_0$  défini graphiquement sur la courbe de la figure;



c) la concentration du formaldéhyde augmente tout d'abord en fonction du temps, puis atteint une valeur maximum (0,2 à 0,4 % de  $\text{CH}_4$ ), obtenue à peu près au moment où la vitesse d'oxydation du méthane est maximum; l'avancement de la réaction est alors faible;

d) lorsque le rapport  $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$  du réacteur augmente,  $W_{\text{max}}$

diminue et  $t_0$  augmente; au contraire, l'addition de gaz inerte accélère la réaction; enfin, la vitesse dépend de la nature de la paroi et des traitements qu'elle a subis.

Les auteurs admettaient généralement que le formaldéhyde, produit intermédiaire d'oxydation du méthane, était responsable de l'allure auto-accelérée de la réaction. De plus, ils étaient généralement d'accord pour reconnaître à l'oxydation lente du méthane les caractères d'une *réaction en chaînes à branchement dégénéré* (SEMENOV, 1935) (4) et pour rendre le formaldéhyde responsable de ce branchement dégénéré. Enfin, la rupture des chaînes était supposée avoir lieu à la paroi du réacteur, ce qui explique l'influence précitée du rapport S/V et des gaz inertes sur la vitesse.

Mais, en 1955, un certain nombre de questions restaient posées, en particulier les suivantes:

a) des difficultés de reproductibilité avaient été signalées et certains désaccords subsistaient entre les résultats expérimentaux de divers auteurs;

b) nous avons remarqué qu'on se heurtait à des difficultés sérieuses si l'on cherchait à préciser les choses à l'aide de la théorie du branchement dégénéré sous la forme originale proposée par SEMENOV en 1935 (4);

c) si l'accord était réalisé en ce qui concerne le type de mécanisme (en chaînes, à branchement dégénéré et rupture à la paroi) impliqué dans l'oxydation lente du méthane, par contre on discutait encore la nature exacte des processus élémentaires.

### *Objet du présent travail et plan de l'exposé*

Pour tenter de répondre aux questions qui restaient ainsi posées, nous avons entrepris, en 1955, une *nouvelle étude théorique et expérimentale de la vitesse et du mécanisme d'oxydation lente du méthane vers 450-500° C.*

C'est cette étude que nous nous proposons de *résumer* dans ce qui suit.

I. — Dans une *première partie*, nous montrons les difficultés d'interprétation auxquelles se heurte la théorie initiale de SEMENOV (4), ce que nous avons remarqué dès 1955. Nous exposons et nous discutons ensuite la représentation proposée par ENIKOLOPYAN en 1956 (5), ainsi que le nouvel essai de représentation que nous avons nous-mêmes élaboré pour cette réaction dans un récipient en pyrex ou en silice.

II. — Dans la *seconde partie*, nous exposons, interprétons et discutons les résultats obtenus par nous dans de nouvelles expériences, qui mettent en évidence et étudient un nouveau facteur de la réaction d'oxydation lente du méthane, dans un réacteur en pyrex ou en silice.

III. — Dans la *troisième partie*, nous proposons et discutons un mécanisme détaillé d'oxydation lente du méthane, en tenant compte des résultats acquis dans ce travail et des observations faites par les divers auteurs; on envisage alors également les cas de réacteurs autres que ceux en pyrex ou en silice.

#### *Remarques préliminaires.*

1 — Le premier problème qui s'est posé à nous était de maîtriser l'irreproductibilité des résultats. Il fallait disposer pour cela d'une méthode simple à mettre en œuvre, donnant donc la possibilité de réaliser un grand nombre d'expériences et permettant de déterminer, en une seule manipulation, une courbe cinétique complète.

Nous avons choisi la méthode statique manométrique (qui, comme nous l'avons vu, était applicable ici), parce qu'elle répondait mieux à ces exigences que d'autres méthodes plus puissantes par ailleurs. Notons toutefois que nous avons parfois procédé à des dosages de formaldéhyde.

2 — Dans ce travail, nous nous sommes surtout attachés à étudier la réaction jusqu'au moment où la vitesse maximum est atteinte, c'est-à-dire à des avancements pratiquement négligeables.

3 — Dans les 1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> parties de notre travail, nous avons adopté la méthode symbolique de l'Ecole russe pour représenter la réaction en chaînes. En effet, dans cette méthode, il n'est pas nécessaire d'identifier les processus élémentaires, seuls important leurs *types*, qu'il convenait de préciser, avant de chercher à les expliciter.

Lorsque les phénomènes essentiels concernant l'oxydation lente du méthane nous ont paru mis en évidence, nous avons cherché à préciser la nature des porteurs de chaînes et des actes élémentaires du mécanisme (3<sup>e</sup> partie).

## PREMIÈRE PARTIE

### LA THÉORIE DU BRANCHEMENT DÉGÉNÉRÉ

ET

### SON APPLICATION A LA RÉACTION D'OXYDATION LENTE

### DU MÉTHANE PUR

### DANS UN RÉACTEUR EN PYREX OU EN SILICE

#### I. — PREMIÈRE REPRÉSENTATION (SEMENOV)

Comme pour toute réaction en chaînes, on est amené à admettre que, dans l'oxydation lente du méthane, des radicaux libres apparaissent dans un processus *d'initiation* (i) et régissent lors de processus de *propagation* (p) donnant naissance en particulier à du formaldéhyde et régénérant chaque fois un radical libre; les radicaux disparaissent lors d'un processus de *rupture* (r) qui, dans ce cas particulier, s'effectue à la paroi.

En outre, la formaldéhyde est supposé donner naissance à de nouveaux radicaux libres; tout se passe donc comme si la réaction de propagation régénérât plus d'un radical; on dit qu'il y a « *branchement* » de chaînes. On le qualifie en outre de « *dégénéré* » (SEMENOV) (4) parce qu'il s'écoule un certain temps entre l'apparition de formaldéhyde et la formation de

radicaux libres à ses dépens ; ce processus de *branchement dégénéré* (b. d.) représente, en quelque sorte, une initiation secondaire.

Le principe de l'explication est alors le suivant : à l'instant initial, l'initiation des chaînes est due uniquement au processus (i), mais dès qu'il est apparu du formaldéhyde, les chaînes sont également initiées par le processus de *branchement dégénéré* (b. d.), ce qui donne à la réaction une allure auto-accélérée. Mais, d'un point de vue quantitatif, cette théorie ne permet pas d'expliquer simultanément une croissance d'allure exponentielle de la vitesse au début de la réaction et l'existence d'une vitesse maximum atteinte pour un faible avancement. En somme, elle n'explique pas l'existence d'un point d'inflexion dans les courbes représentant la vitesse  $w$  en fonction du temps  $t$ .

## II. — DEUXIÈME REPRÉSENTATION (ENIKOLOPYAN)

Il est vraisemblable qu'en fait, le formaldéhyde disparaît non seulement par le processus de *branchement dégénéré* (b. d.), mais également par attaque par les radicaux libres présents dans le milieu selon un processus en chaînes ( $p'$ ).

En 1956, ENIKOLOPYAN (5) a supposé que le formaldéhyde disparaît principalement par ce mécanisme en chaînes ( $p'$ ) et, accessoirement, par le processus de *branchement dégénéré* (b. d.), qui demeure néanmoins beaucoup plus fréquent que le processus d'initiation primaire (i).

Avec ces hypothèses, ENIKOLOPYAN a calculé que la vitesse  $w$  d'oxydation lente du méthane doit varier en fonction du temps  $t$  selon la loi :

$$w = A \left( 1 + \alpha \frac{e^{(1 + \alpha) Bt} - 1}{e^{(1 + \alpha) Bt} + \alpha} \right)$$

où  $A$ ,  $B$  et  $\alpha$  sont des paramètres indépendants du temps  $t$ .

Cette expression rend compte de l'existence d'un point d'inflexion dans les courbes  $w(t)$  et d'une vitesse limite atteinte pratiquement pour un faible avancement ; notons que le paramètre  $\alpha$  représente le rapport de la vitesse du processus (b.

d.) de branchement dégénéré des chaînes à celle du processus (i) d'initiation primaire, lorsque la vitesse limite d'oxydation du méthane est atteinte.

Mais nous montrons que  $\alpha$  peut être évalué par deux procédés indépendants :

1) à  $w_{\max}$  et  $t_0$  constants, on peut construire un réseau de courbes théoriques représentant la variation de pression  $\Delta p$  en fonction du temps (pour différentes valeurs de  $\alpha$ ), dont la comparaison avec la courbe expérimentale permet d'évaluer  $\alpha$  ;

2)  $x_{\max}$  représentant la concentration maximum de HCHO au cours d'une manipulation, nous démontrons (en admettant la théorie d'ENIKOLOPYAN) la relation :

$$\log \alpha = \frac{w_{\max} \cdot t_0}{2,3 \cdot x_{\max}}$$

— Or, en appliquant ces deux procédés de calcul de  $\alpha$  aux propres résultats expérimentaux d'ENIKOLOPYAN et al. (6), nous trouvons :

- par le premier procédé:  $\log \alpha \# 3$
- par le deuxième procédé:  $\log \alpha \# 14$

Un tel écart n'est pas explicable par des erreurs expérimentales.

### III. — NOUVEL ESSAI DE REPRÉSENTATION

ENIKOLOPYAN (5) admet que le formaldéhyde disparaît essentiellement par attaque par des radicaux libres (processus p') et, accessoirement, par le processus de branchement dégénéré (processus bd).

Nous étudions une nouvelle représentation qui suppose, au contraire, soit qu'aucun de ces deux processus n'est négligeable devant l'autre, soit que du formaldéhyde disparaît également, de façon notable, par un processus purement moléculaire.



Nous montrons que, du point de vue formel, cette nouvelle théorie permettrait de faire disparaître l'écart noté précédemment entre les deux valeurs de  $\alpha$ , tout en continuant à rendre compte de l'allure des variations de la vitesse et de la concentration du formaldéhyde en fonction du temps.

Cette nouvelle représentation reviendrait à supposer :

— ou bien que les chaînes d'oxydation du méthane et du formaldéhyde soient courtes,

— ou bien que le formaldéhyde disparaisse simultanément par un mécanisme en chaînes et par un processus moléculaire, et que ces deux réactions soient d'importances comparables.

Ces hypothèses ne peuvent pas être exclues a priori, mais elles sont tout de même assez particulières ; aussi avons-nous cherché à contrôler cette représentation à l'aide d'autres faits expérimentaux.

## DEUXIÈME PARTIE

### MISE EN ÉVIDENCE ET ÉTUDE D'UN NOUVEAU FACTEUR AUTO-ACCÉLÉRATEUR DANS L'OXYDATION LENTE DU MÉTHANE DANS UN RÉACTEUR EN PYREX OU EN SILICE

Les représentations qui ont été examinées dans la première partie supposaient toutes que l'allure auto-accélérée de la réaction était due uniquement au formaldéhyde formé intermédiairement.

S'il en était bien ainsi, l'addition systématique aux réactifs de la quantité de formaldéhyde qu'on trouve normalement lorsque la vitesse est maximum, devrait éliminer complètement la période d'induction.

C'est cette question et, d'une façon plus générale, l'influence de l'addition systématique de formaldéhyde, que nous examinons tout d'abord.

I. — ETUDE EXPÉRIMENTALE  
DE L'INFLUENCE ACCÉLÉRATRICE DU FORMALDÉHYDE  
SUR L'OXYDATION LENTE DU MÉTHANE

D'après certains auteurs [notamment ENIKOLOPYAN et al. (6)] la période d'induction, dans l'oxydation du méthane, serait complètement supprimée par addition, aux réactifs, de formaldéhyde en concentration égale à sa valeur maximum  $x_{\max}$  au cours d'une manipulation normale effectuée dans les mêmes conditions. Ceci serait en accord complet avec les deux dernières représentations vues dans la première partie.

Par contre, d'après BONE et GARDNER (7), la période d'induction ne serait pas totalement supprimée.

Etant donné cette contradiction, nous avons refait de nouvelles expériences. Celles-ci ont été effectuées dans des réacteurs en *pyrex*, qui étaient fortement dégazés à la pompe à diffusion entre deux manipulations successives.

Dans ces conditions, on observe les faits suivants, qui ne peuvent pas être interprétés à l'aide des représentations vues précédemment :

- a) l'addition d'une concentration de formaldéhyde égale à  $x_{\max}$  ne suffit pas pour supprimer complètement la période d'induction ;
- b) dans certains cas, les courbes  $\Delta p (t)$  présentent des accidents ;
- c) la comparaison des vitesses initiales d'oxydation du formaldéhyde, seul ou en présence de méthane, montre que le méthane accélère également l'oxydation du formaldéhyde (« catalyse mutuelle »).

Le premier de ces faits expérimentaux conduit à penser que le formaldéhyde n'est pas le seul responsable de l'autoaccélération observée dans l'oxydation lente du méthane. Cette remarque nous a conduit à rechercher un accélérateur éventuel parmi les autres produits de la réaction.

## II. — ETUDE EXPERIMENTALE

### DE L'INFLUENCE ACCÉLÉRATRICE DE LA VAPEUR D'EAU SUR L'OXYDATION LENTE DU MÉTHANE

— Des auteurs avaient signalé un léger effet accélérateur de la vapeur d'eau (un des produits principaux de la réaction) lorsqu'on en ajoute au mélange de méthane et d'oxygène; mais cet effet n'avait pas été étudié.

— Après l'avoir confirmé, nous relatons de nouvelles expériences, qui montrent que le séjour de vapeur d'eau dans un réacteur en pyrex ou en silice avant d'y effectuer l'oxydation lente du méthane, provoque une accélération de cette réaction. Ces expériences peuvent être schématisées comme suit.

Considérons un réacteur bien dégazé et maintenu à une température constante (comprise entre 450 et 500° C); réalisons une première expérience d'oxydation lente du méthane dans ce réacteur; évacuons les gaz et dégazons à nouveau le réacteur, puis faisons-y séjourner de la vapeur d'eau pendant un certain temps (quelques heures) et éliminons enfin cette vapeur d'eau par pompage; si l'on effectue alors une seconde expérience d'oxydation semblable à la première, on constate que la réaction est plus rapide que lors de la première expérience; en particulier, la vitesse maximum est plus grande et la période d'induction plus courte.

— Il paraît clair que l'effet accélérateur observé ne peut être dû qu'à une modification de l'état de la paroi du réacteur.

— Nous étudions l'influence des différents facteurs d'un tel traitement du réacteur à la vapeur d'eau, sur l'effet accélérateur qui en résulte pour l'oxydation lente du méthane. On constate, en particulier, que pour observer une accélération notable de l'oxydation lente du méthane par ce traitement, il est nécessaire que la vapeur d'eau séjourne un certain temps dans le réacteur: la modification de l'état de la paroi n'est donc pas instantanée\*.

\* On comprend maintenant que, par addition systématique de vapeur d'eau au mélange réactif (méthane + oxygène), l'oxydation lente du méthane soit plus accélérée quand on introduit cette eau dans le réacteur avant les réactifs que lorsqu'on l'introduit en même temps que les réactifs (en mélange avec eux), observation faite par EGERTON et coll. (8).

— Dans nos conditions, le traitement du réacteur à la vapeur d'eau affecte toujours relativement plus la période d'induction que la vitesse maximum.

### III. — INTERPRÉTATION ET DISCUSSION

#### A. — *Traitement du réacteur à la vapeur d'eau et évolution de l'état de la paroi au cours d'une expérience*

1. — Les résultats expérimentaux rapportés au § II indiquent que le séjour de vapeur d'eau dans un réacteur en pyrex (ou en silice) modifie l'état de sa paroi et qu'alors l'oxydation lente du méthane est accélérée. Ces faits confirment que, dans cette réaction, un processus élémentaire, au moins, est hétérogène et montrent que, par traitement de la paroi à la vapeur d'eau, la vitesse de ce processus hétérogène est modifiée dans un sens tel que la réaction globale soit accélérée.

Rappelons que ce traitement affecte relativement plus la période d'induction que la vitesse maximum.

2. — Ces faits expérimentaux pourraient-ils être interprétés par la représentation d'ENIKOLOPYAN (5) ou par celle que nous avons nous-mêmes envisagée (cf. 1<sup>re</sup> partie, § II et § III)? Ces représentations supposent implicitement que l'état de la paroi n'évolue pas ou n'a pas le temps d'évoluer au cours d'une expérience. Continuons momentanément à admettre cette hypothèse, mais, par contre, supposons évidemment qu'un traitement systématique du réacteur à la vapeur d'eau change les conditions de paroi. On peut montrer qu'avec ces hypothèses, les représentations précitées ne permettent pas d'expliquer, d'une manière vraisemblable, qu'un traitement préalable de la paroi à la vapeur d'eau affecte relativement plus la période d'induction que la vitesse maximum d'oxydation lente du méthane.

Il semble donc qu'un facteur important du mécanisme échappe à ces représentations.

Or, le raisonnement précédent supposait que, si le traitement de la paroi à la vapeur d'eau modifie bien ses conditions de surface, celles-ci n'avaient par contre pas le temps de changer au cours d'une expérience.

Puisqu'il n'est pas possible d'expliquer ainsi les faits expérimentaux, il paraît normal d'abandonner cette hypothèse, d'autant plus qu'il se forme précisément de l'eau par oxydation lente du méthane.

Nous sommes ainsi amenés à supposer que ce qui était jusqu'à présent passé inaperçu, est un facteur auto-accélérateur lié à l'évolution de l'état de la paroi au cours d'une manipulation, en particulier sous l'influence de l'eau formée.

3. — Par conséquent, en traitant systématiquement un réacteur à la vapeur d'eau ou en y effectuant une expérience, on modifierait l'état de la paroi et, dans les deux cas, cette modification entraînerait une variation de la vitesse d'un processus hétérogène dans un sens tel que la réaction globale d'oxydation lente du méthane soit accélérée. Ceci contribuerait alors à donner à cette réaction une allure auto-accélérée.

Or, on sait déjà que les chaînes de cette réaction se terminent essentiellement à la paroi. L'hypothèse la plus simple et la plus vraisemblable consiste donc à supposer que la modification des conditions de surface au cours d'une expérience ou par traitement préalable du réacteur à la vapeur d'eau, entraîne une diminution de l'efficacité de la paroi vis-à-vis du processus, hétérogène, de rupture des chaînes.

— La vapeur d'eau tendrait donc à « empoisonner » la paroi de telle sorte que les porteurs de chaînes, lorsqu'ils subissent un choc sur cette paroi, auraient une probabilité plus faible d'y disparaître; l'eau jouerait, par suite, le rôle d'inhibiteur d'un processus hétérogène (ici celui de rupture des chaînes).

— On peut se demander si un tel effet inhibiteur peut être produit par d'autres substances; nous avons effectivement constaté que le traitement préalable du réacteur par divers gaz tend également à accélérer l'oxydation lente du méthane, mais l'effet observé est beaucoup moins important qu'à la suite d'un traitement à la vapeur d'eau.

— Il n'est pas exclu aussi que les radicaux libres, qui, au cours d'une réaction, disparaissent à la paroi, contribuent également à modifier les conditions de surface.

— Il se pourrait donc que l'évolution progressive de l'état de la paroi au cours d'une expérience d'oxydation lente du méthane et l'effet auto-accélérateur qui en résulte, ne soient pas dus uniquement à l'eau formée, mais proviennent, plus généralement, de l'action sur la paroi, des produits et radicaux formés et des réactifs eux-mêmes.

B. — *Représentation qualitative nouvelle de l'oxydation lente du méthane*

— Les considérations précédentes conduisent à donner de l'oxydation lente du méthane dans un réacteur en pyrex (ou en silice) la représentation suivante: c'est une réaction en chaînes, impliquant le formaldéhyde comme produit intermédiaire; la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi. Deux processus participent à l'initiation des chaînes, l'un à partir des réactifs ( $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$ ), l'autre aux dépens du formaldéhyde (branchement dégénéré). Ce second processus contribue à donner à la réaction une allure auto-accélérée; mais celle-ci est due également à l'évolution de l'état de la paroi au cours d'une réaction, évolution qui entraîne vraisemblablement une diminution progressive de l'efficacité de la paroi vis-à-vis du processus, hétérogène, de rupture des chaînes. L'importance relative de ces deux facteurs auto-accélérateurs simultanés dépend des conditions expérimentales, en particulier de l'état de la paroi à l'instant initial.

— La prise en considération de ce nouveau phénomène auto-accélérateur (évolution de l'état de la paroi) permet de comprendre, qualitativement tout au moins, des faits expérimentaux restés inexpliqués jusqu'ici.

1. — Nous avons noté, dans le cadre de la représentation d'ENIKOLOPYAN (5), un écart entre deux valeurs du même paramètre  $\alpha$  déterminées par deux procédés différents, à partir des résultats expérimentaux. Désormais, le nouveau facteur auto-accélérateur introduit permet de comprendre cet écart, sans hypothèses supplémentaires, qualitativement tout au moins (puisqu'on ne connaît pas la loi de variation de l'efficacité de la paroi en fonction du temps).

2. — On peut maintenant rendre compte du fait que le traitement systématique du réacteur à la vapeur d'eau modifie relativement plus la période d'induction que la vitesse maximum.

3. — Il est désormais possible d'interpréter certains au moins des résultats expérimentaux, apparemment anormaux, rapportés au § I de cette seconde partie, à propos de l'oxydation lente du méthane accélérée par l'addition systématique d'une petite quantité de formaldéhyde.

— Dans les représentations antérieures (cf. 1<sup>re</sup> partie), la vitesse de la réaction, dans un réacteur donné et à une température déterminée, était considérée comme définie uniquement par les concentrations de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{HCHO}$ ; dans cette optique, l'addition d'une concentration de formaldéhyde égale à  $x_{\text{max}}$  devrait supprimer complètement la période d'induction. Nous venons de montrer qu'en fait, il faut tenir compte d'un nouveau facteur: l'état de la paroi à un instant donné. Celle-ci ayant initialement un pouvoir de rupture des chaînes, plus grand qu'au moment où la vitesse maximum est atteinte, on comprend maintenant pourquoi la période d'induction n'est pas, en réalité, complètement supprimée par l'addition d'une concentration  $x_{\text{max}}$  de formaldéhyde.

— Des considérations analogues permettent de comprendre que les courbes  $\Delta p(t)$  puissent présenter, dans certains cas, des accidents.

— Par contre, le phénomène de « catalyse mutuelle » ne peut être expliqué pour le moment; il sera examiné au cours de la troisième partie.

4. — Dans l'oxydation lente du méthane, la consommation des réactifs tend à faire décroître la vitesse de la réaction, après qu'elle a atteint sa valeur maximum; l'évolution de l'état de la paroi tend au contraire à accroître la vitesse de la réaction. On conçoit donc que, dans certaines conditions, il puisse y avoir une certaine compensation entre ces deux phénomènes antagonistes. Ceci expliquerait que, dans certaines expériences, la vitesse demeure sensiblement égale à sa valeur maximum jusqu'à ce que la réaction parvienne à un avancement assez grand.

5. — On comprend maintenant que selon l'importance respective des phases successives de manipulation et de dégazage, on puisse observer des évolutions diverses (« vieillissement ») de l'état de la paroi du réacteur, se traduisant par une augmentation ou par une diminution de la vitesse d'oxydation lente du méthane.

### C. — Généralisation de la notion de paroi-réactif

Un phénomène auto-accélérateur assez semblable à celui mis en évidence ici, a été trouvé par PRETTE (9) à propos de l'oxydation lente de l'hydrogène; cet auteur pense en effet qu'au cours d'une expérience, la vitesse de la réaction se modifie, non seulement du fait des variations des concentrations des réactifs et des produits, mais aussi en raison du changement des conditions de surface.

— L'oxydation lente du méthane et celle de l'hydrogène constituent deux exemples de réactions apparemment homogènes, qui, en fait, comportent un processus hétérogène (à la paroi), bien que le réacteur soit fait d'un matériau réputé inerte comme le pyrex ou la silice.

— L'existence éventuelle d'un tel processus hétérogène dans une réaction peut être mise en évidence en traitant la paroi du réacteur par un gaz (vapeur d'eau par ex.) et en observant si ce traitement a une influence sur la vitesse globale de la réaction. Cette méthode, qui est déjà aisée à mettre en œuvre, présente en outre l'avantage suivant: du fait qu'elle ne nécessite pas de modification du dispositif expérimental, elle permet de perturber uniquement les conditions de surface du réacteur et de déterminer par suite avec précision, l'effet cinétique de cette perturbation systématique.

— Enfin les exemples de l'oxydation lente du méthane et de l'hydrogène attirent l'attention sur le fait qu'au cours d'une réaction, l'état de la paroi peut évoluer et que ce phénomène peut modifier la vitesse d'un processus hétérogène et, par suite, la vitesse de la réaction globale. Suivant le type du processus hétérogène affecté, une telle évolution pourrait tendre à donner à la réaction une allure auto-accélérée ou auto-inhibée. On peut se demander si d'une manière géné-



rale, un tel phénomène ne doit pas être pris en considération lorsqu'une réaction a une allure en fonction du temps qu'il est difficile d'interpréter de façon classique.

## TROISIÈME PARTIE

### PROPOSITION D'UN MÉCANISME POUR LA RÉACTION D'OXYDATION LENTE DU MÉTHANE VERS 450-500° C

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons mis en évidence et étudié un nouveau facteur auto-accélérateur de l'oxydation lente du méthane dans un réacteur en pyrex (ou en silice). On peut se demander si ce nouveau facteur est le seul dont ENIKOLOPYAN (5) n'a pas tenu compte dans la représentation qu'il a proposée.

Il convient de remarquer en particulier que cette représentation symbolique et nécessairement schématique n'envisage les porteurs de chaînes que d'une manière globale, en les assimilant tous à une seule espèce de concentration  $n$ . Ceci revient à supposer implicitement que les concentrations des divers porteurs de chaînes sont proportionnelles entre elles, ce qui a d'ailleurs été démontré, tout au moins sous certaines conditions. Mais les rapports de proportionnalité pourraient éventuellement dépendre de la concentration en formaldéhyde, ce qui est exclu par la représentation d'ENIKOLOPYAN (5).

A ce stade de nos recherches, il nous a paru difficile de préciser davantage les choses en conservant le mode de représentation symbolique utilisé par l'École Russe et par nous dans les deux premières parties du présent travail. Aussi avons-nous alors cherché à préciser la nature des porteurs de chaînes et des processus élémentaires impliqués dans l'oxydation lente du méthane vers 450-500° C. Tenant compte des nombreuses recherches antérieures et des résultats nouveaux acquis dans le présent travail, nous sommes parvenus,

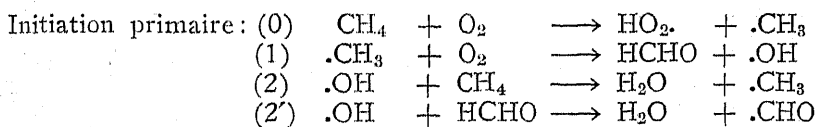
par approximations successives, à une représentation détaillée et vraisemblable de l'oxydation lente du méthane, qui paraît permettre l'interprétation de tous les faits connus.

Dans ce qui suit, pour la clarté de l'exposé, nous présentons tout d'abord le mécanisme détaillé que nous proposons; puis nous montrons comment, en se basant sur ce mécanisme, on peut rendre compte des faits observés lors de l'oxydation lente du méthane. Enfin, nous discutons cette nouvelle représentation.

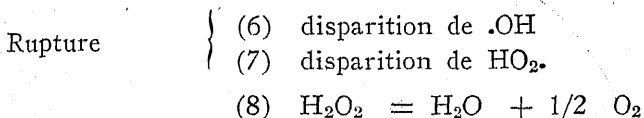
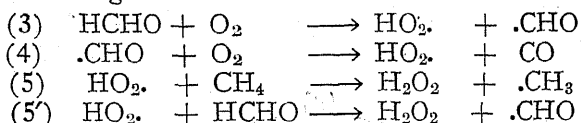
Alors que dans les deux premières parties de ce travail nous nous sommes bornés à considérer l'oxydation du méthane dans des réacteurs en pyrex et en silice, nous envisageons également, dans cette troisième partie, le cas de réacteurs d'autres natures.

### I. — MÉCANISME PROPOSÉ

Le mécanisme proposé pour l'oxydation lente du méthane vers 450-500° C s'écrit:



Branchement dégénéré:



Il convient de signaler que ce mécanisme n'est pas entièrement nouveau. En effet, certains de ses processus sont déjà écrits dans des schémas cinétiques, qui ont été avancés antérieurement par divers auteurs pour rendre compte de cer-

tains aspects de la réaction; en particulier, le dernier schéma proposé par SEMENOV (10) en 1958-1959 apparaît essentiellement comme un cas particulier limite du mécanisme plus général écrit ci-dessus.

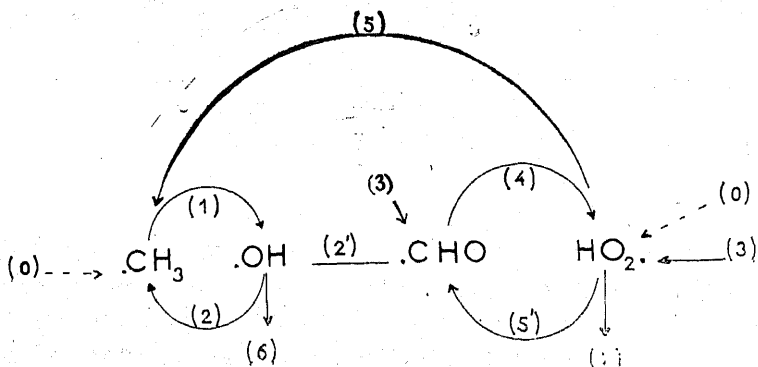
## II. — ALLURE AUTO-ACCÉLÉRÉE ET FORMATION DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Dans le mécanisme précédent, l'initiation primaire des chaînes est due à un processus bimoléculaire entre CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> (0). Mais, dès qu'il s'est formé un peu de formaldéhyde, celui-ci donne également naissance à des radicaux libres par réaction bimoléculaire avec l'oxygène [branchement dégénéré (3)] et la vitesse de ce processus (3) devient bientôt très supérieure à celle du processus d'initiation primaire (0).

Les radicaux HO<sub>2</sub> sont beaucoup moins réactifs que les radicaux .OH vis-à-vis des molécules CH<sub>4</sub> et HCHO.

Si une proportion notable des radicaux libres HO<sub>2</sub> formés aux dépens de HCHO et O<sub>2</sub> [processus (3) et (4)] réagissent en phase gazeuse au lieu d'être détruits (en particulier à la paroi du réacteur), le processus de branchement dégénéré (3) est efficace, la réaction prend une allure auto-accélérée et il se forme de l'eau oxygénée.

Nous pensons que ces conditions sont réalisées lors de l'oxydation du méthane dans des réacteurs en pyrex ou en silice. Le mécanisme de la réaction peut alors être schématisé comme suit:



— Par contre, si tous les radicaux  $\text{HO}_2$ . formés disparaissent à la paroi avant d'avoir pu réagir en phase gazeuse, le processus de branchement dégénéré (3) est inefficace, la réaction ne peut pas prendre une allure auto-accélérée et il ne se forme pratiquement pas d'eau oxygénée. Nous pensons que les expériences effectuées par EGERTON et coll. (8) dans des récipients en verre sodique ou en pyrex recouvert de KOH ou PbO ou Ag ou en or, correspondaient à des conditions proches de ce cas limite.

En résumé, l'apparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'une allure auto-accélérée seraient deux conséquences d'un même phénomène : les conditions (en particulier de paroi) sont telles que les radicaux  $\text{HO}_2$ . formés ne disparaissent pas tous avant d'avoir pu réagir en phase gazeuse.

### III. — CONSÉQUENCES CINÉTIQUES DIRECTES DU MÉCANISME

Dans ce qui suit, nous supposons qu'on est dans des conditions (en particulier de paroi) telles que la réaction d'oxydation du méthane ait une allure nettement auto-accélérée.

- A priori, les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{HO}_2$ . peuvent disparaître :
- soit à la paroi,
  - soit, deux à deux, en phase gazeuse.

Nous examinons les divers cas limites obtenus en admettant successivement que chacun des divers processus de rupture, a priori possibles, est prépondérant devant les autres.

I. — *Si la rupture des chaînes a lieu essentiellement à la paroi, on prévoit que :*

- a) Lorsqu'on augmente le rapport  $s/v$  du réacteur,  $w_{\text{max}}$  décroît relativement plus que  $(\text{HCHO})_{\text{max}}$ .
- b) Pour une composition constante du mélange réactif,  $w_{\text{max}}$  augmente généralement avec la pression initiale totale  $P_0$  sensiblement comme  $P_0^4$ , (ordre global voisin de 4).  
Pour une pression initiale  $P_0$  constante,  $w_{\text{max}}$  varie en général avec la composition du mélange réactif sensiblement comme le produit  $(\text{CH}_4)_0^2 (\text{O}_2)_0$ .

- c) L'énergie d'activation globale apparente (pour  $w_{\max}$ ) est comprise entre 45 et 60 Kcal environ, si l'efficacité de la paroi dépend peu de la température.
2. — Si la rupture des chaînes se fait essentiellement en phase gazeuse, on prévoit que :
- a)  $(\text{HCHO})_{\max}$  et  $w_{\max}$  sont évidemment indépendants du rapport s/v du réacteur.
  - b)  $w_{\max}$  varie en général comme le produit  $(\text{CH}_4)_0^{3/2} (\text{O}_2)_0^{1/2}$ , c'est-à-dire que l'ordre global est généralement égal à 2.
  - c) L'énergie d'activation globale apparente est comprise entre 30 et 40 Kcal.

#### IV. — CONFRONTATION A L'EXPÉRIENCE

L'examen des résultats expérimentaux observés à propos de l'oxydation lente du méthane, vers 450 - 500° C, dans des réacteurs *en pyrex ou en silice*, montre que, généralement, les caractéristiques cinétiques de la réaction sont semblables à celles prévues au départ du mécanisme précédent lorsqu'on suppose que la *rupture des chaînes* a lieu essentiellement à la *paroi* du réacteur.

L'efficacité de la paroi augmente si on la recouvre de KCl, car l'oxydation du méthane est alors plus lente que dans un réacteur en pyrex ordinaire.

Au contraire le traitement d'un réacteur en pyrex à la vapeur d'eau (cf. 2<sup>me</sup> partie) diminue l'efficacité de la paroi à détruire des porteurs de chaînes : en effet, la réaction est alors plus rapide. Au cours d'une expérience, l'état de la paroi subit une évolution, causée, en partie au moins, par l'eau formée. Il en résulte que, dans un réacteur en pyrex, l'allure auto-accelérée de la réaction est due, non seulement au formaldéhyde formé, mais aussi à l'évolution de l'état de la paroi au cours d'une expérience. D'une façon générale, ces deux facteurs auto-accelérateurs interviennent simultanément,

mais leur importance relative dépend des conditions opératoires, en particulier de l'état de la paroi avant une manipulation.

Une paroi *en pyrex traité à HF* est encore beaucoup moins efficace qu'une paroi traitée à la vapeur d'eau, pour détruire des porteurs de chaînes, car l'oxydation du méthane est beaucoup plus rapide encore. Une paroi en pyrex traitée à HF peut même être si peu efficace que la rupture des chaînes en phase gazeuse peut devenir importante. C'est ainsi que dans les réacteurs en pyrex fraîchement traités à HF, qui ont été utilisés par EGERTON et coll. (8), l'oxydation lente du méthane présente des caractéristiques cinétiques plus proches de celles prévues avec des ruptures de chaînes homogènes qu'avec des ruptures de chaînes à la paroi.

Il semble donc bien que les différences observées dans les caractéristiques cinétiques de la réaction selon les conditions expérimentales puissent être attribuées essentiellement à des différences d'efficacité de la paroi du réacteur pour détruire les porteurs de chaînes.

Notons enfin que la concentration maximum de HCHO trouvée au cours d'une expérience est compatible avec le mécanisme proposé.

## V. — DISCUSSION

— Du fait que la vitesse d'oxydation lente du méthane augmente plus vite avec ( $\text{CH}_4$ ) qu'avec ( $\text{O}_2$ ), nous avons été amenés à supposer que la rupture des chaînes est due à la destruction des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{HO}_2$ .

— SEMENOV (1958-59) (10) suppose que ce sont surtout les radicaux  $\cdot\text{OH}$  qui participent à la rupture des chaînes.

— Mais nous donnons des arguments qui laissent penser que généralement, les radicaux  $\text{HO}_2$  participent, de façon notable, à la rupture des chaînes, lorsque la concentration de HCHO est voisine de sa valeur maximum; en particulier:

a) on calcule que le rapport  $\frac{(\text{HO}_2)}{(\cdot\text{OH})}$  est alors très largement supérieur à 1;

- b) d'autres travaux ont amené des auteurs à penser que les radicaux  $\text{HO}_2$  disparaissent facilement sur certaines parois;
- c) le phénomène de « catalyse mutuelle » entre l'oxydation de  $\text{HCHO}$  et celle de  $\text{CH}_4$  peut être expliqué dans la mesure où la rupture des chaînes n'est pas due uniquement à la destruction de radicaux  $\cdot\text{OH}$

— On ne peut actuellement préciser par quel mécanisme l'eau oxygénée formée dans l'oxydation du méthane est décomposée. Mais nous exposons des arguments théoriques et expérimentaux, qui conduisent à penser que  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a généralement pas une influence notable sur la vitesse d'oxydation du méthane.

Les schémas cinétiques avancés antérieurement permettaient déjà de rendre compte de certains aspects de la réaction d'oxydation lente du méthane vers  $450 - 500^\circ \text{C}$ .

Notre représentation en rend également compte. De plus, elle permet d'interpréter des faits expérimentaux inexpliqués jusqu'ici, elle précise certains points et elle paraît coordonner l'ensemble des observations faites et concilier les opinions de divers auteurs, en particulier les points de vue d'EGERTON (8) et de SEMENOV (10).

## CONCLUSION

Les considérations développées dans ce travail montrent que l'oxydation lente du méthane est beaucoup plus complexe que pouvait le laisser croire la représentation symbolique et nécessairement schématique, qui a été proposée en 1956 par ENIKOLOPYAN (5) et qui a servi de base de départ à nos recherches.

Le présent travail, qui ne prétend pas clore définitivement le débat, suggère de nouvelles expériences, destinées à vérifier certaines hypothèses ou à éclaircir certains points.

*Nous exprimons notre profonde reconnaissance à M. le Professeur M. LETORT pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à nos recherches.*

*Nous tenons en outre à remercier le Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France et le Centre National de la Recherche Scientifique, de l'aide matérielle apportée dans l'exécution du présent travail.*

#### REFERENCES

- (1) R. MARI. — Thèse de Doctorat ès Sciences physiques. Nancy (1960).
  - (2) B. LEWIS et G. von ELBE. — « Combustion, Flames and Explosions of Gases ». Acad. Press, New-York (1951).
  - (3) M. VANPEE. — Thèse de Doctorat. Louvain (1956).
  - (4) N.N. SEMENOV. — « Chemical Kinetics and Chain Reactions ». Oxford (1935).
  - (5) N.S. ENIKOLOPYAN. — J. Chim. Phys. U.R.S.S., **30**, 769 (1956).
  - (6) L.V. KARMILOVA, N.S. ENIKOLOPYAN et A.B. NALBANDIAN. — J. Chim. Phys. U.R.S.S., **31**, 851 (1957).
  - (7) W.A. BONE et J.B. GARDNER. — Proc. Roy. Soc., **A154**, 297 (1936).
  - (8) A. EGERTON, G.J. MINKOFF et K.C. SALOOJA. — Combustion and Flame, **1**, 25 (1957).
  - (9) M. PRETTRE. — J. Chim. phys., **33**, 184 (1936).
  - (10) N.N. SEMENOV. — « Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity ». Pergamon, Londres (1958-59).
-



## AVANT-PROPOS

---

A Monsieur André VEILLET, Professeur de Biologie, Directeur de l'Ecole de Laiterie et Directeur de l'Institut de Biologie de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, j'exprime ici mes remerciements les plus vifs pour l'accueil bienveillant que j'ai toujours trouvé dans son Institut. Je lui suis profondément reconnaissant pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués, pour son encouragement constant dans la voie de la Recherche et l'aide efficace qu'il m'a toujours aimablement accordée.

Toute ma gratitude va également à Monsieur P. REMY, Professeur de Zoologie générale à l'Institut de Zoologie de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy dont j'ai suivi les cours comme élève de l'Ecole de Laiterie de Nancy. De son enseignement, je garde le meilleur souvenir.

Que Monsieur MANGENOT, Professeur de Phytopathologie à la Faculté des Sciences de Nancy, qui a bien voulu faire partie du Jury et me choisir un second sujet, reçoive aussi l'expression de ma reconnaissance très sincère.

Je remercie encore Monsieur le Professeur Paul KASTLI, Directeur de l'Etablissement fédéral d'Industrie laitière de Liebefeld, d'avoir bien voulu accepter que mon travail soit présenté à la Faculté des Sciences de Nancy.

J'adresse enfin tous mes remerciements à Mademoiselle Eliane MICHEL pour avoir réalisé la mise en page de ce diplôme avec les soins et la conscience qui lui sont habituels.

---

**ÉTUDE SUR LA CONSTANCE DES CARACTÉRISTIQUES  
UTILISÉES POUR LA CLASSIFICATION DE 22 SOUCHES  
DE BACTÉRIES PROPIONIQUES**

PAR

Joseph KURMANN

---

I. — INTRODUCTION

Lorsqu'il s'agit de déterminer les souches de bactéries propioniques, on rencontre toujours de grandes difficultés. Le pouvoir fermentaire, ainsi que les autres propriétés, ne correspondent qu'inexactement aux indications de Van NIEL (1929), WERKMAN et KENDALL (1931), HITCHNER (1932), WERKMAN et BROWN (1933), JANOSCHEK (1944) et BERGEY (1948). On constate donc combien il est nécessaire de poursuivre des études systématiques sur les bactéries propioniques. Ces études offrent surtout de l'intérêt pour la bactériologie des fromages et pour la culture de ces bactéries.

La définition de l'espèce bactérienne repose, d'après les recommandations du I<sup>er</sup> Congrès International des Bactériologistes de 1930 et du V<sup>e</sup> Congrès International des Botanistes de la même année, sur les points essentiels suivants (RENOUX, 1958):

1. Toute bactérie qui se distingue d'une autre est une espèce.
2. Les critères employés pour la différenciation des espèces doivent montrer une certaine constance lors d'une

épreuve répétée. Ils doivent être en corrélation avec d'autres propriétés constantes :

— Une distinction des bactéries ne peut pas reposer uniquement sur le choix d'une propriété caractéristique.

— Les critères discernant les espèces ne peuvent pas être modifiés par de simples mutations.

C'est sur cette base que nous allons discuter les espèces de bactéries propioniques.

Un bref coup d'œil rétrospectif historique sur la taxonomie des bactéries propioniques est nécessaire pour montrer comment les nombreuses espèces ont pris naissance et comment elles sont délimitées.

## II. — HISTORIQUE DE LA TAXONOMIE DES BACTÉRIES PROPIONIQUES

Depuis la découverte par E. Von FREUDENREICH et S. ORLA-JENSEN en 1906, des agents d'ouverture normale du fromage, les bactéries propioniques, l'histoire de la systématique des bactéries propioniques peut être divisée en deux étapes, l'une caractérisée par l'étude du comportement sur les milieux nutritifs et de la morphologie des germes, l'autre, par l'étude de leurs propriétés biochimiques.

### A. — *Etape morphologique*

Les espèces bactériennes furent différenciées longtemps après le début du siècle par des critères plutôt extérieurs (culture, morphologie). Puisque les bactéries propioniques présentent un polymorphisme prononcé, il est compréhensible que de nombreuses espèces aient pu être découvertes. FREUDENREICH et ORLA-JENSEN (1906), qui ont découvert les bactéries propioniques, en décrivent trois espèces :

#### 1. *Bacterium acidii propionici a*

Celle-ci a généralement la forme d'un petit bâtonnet, mais souvent aussi celle d'un coccus. Lors de l'incubation sur sérum-agar à des températures de 15° C et de 20 à 37° C, la forme de la bactérie reste sensiblement la même et fermente faiblement le lactose. La réaction de la culture est donnée.

2. *Bacterium acidi propionici b*

Celle-ci se développe, à 30° C et moins, sous forme d'un petit bâtonnet et prend souvent une forme involutée. La couleur des colonies est blanche et des indications sont données sur la réaction de la culture des différents bouillons.

3. *Bacillus acidi propionici*

Cette bactérie ne fut rencontrée qu'une seule fois. Il s'agit d'un long bâtonnet immobile et c'est pourquoi on la nomme bacille. Le lactose est fortement fermenté et ne forme aucun pigment. D'autres indications sur la réaction de la culture seront citées.

Deux ans plus tard, en 1908, puis en 1910, J. THOENI et O. ALLEMANN décrivent les espèces suivantes :

4. *Bacterium acidi propionici var. ruber*

Lors de contrôles faits dans des fromages d'Emmenthal présentant des points rouges dans la pâte, THOENI et ALLEMANN découvrirent une bactérie propionique formant un pigment rouge qu'ils appelèrent *Bacterium acidi propionici var. ruber*, par opposition aux bactéries propioniques formant des colonies blanches découvertes par FREUDENREICH et ORLA-JENSEN.

5. *Bacterium acidi propionici var. fuscum*

Il s'agit d'une bactérie propionique qui forme dans le fromage des colonies de couleur brun-jaune.

Les espèces suivantes ont été isolées par TROILI PETERSSON et SHERMAN à la Station fédérale d'Industrie laitière de Liebefeld.

6. *Bacterium acidi propionici c*

TROILI PETERSSON isola cette bactérie propionique dans des fromages suédois en 1909. Elle se distingue morphologiquement, aux températures élevées, par des « bâtonnets de forme allongée ». Dans les milieux liquides, les bactéries sont en pelotons. La réaction de la culture est décrite.

7. *Bacterium acidi propionici d*

Cette bactérie ressemble au *Bacterium acidi propionici a* de FREUDENREICH et de ORLA-JENSEN décrit en 1921 par SHERMAN. Elle n'a pas été étudiée à fond, aussi la nomme-t-on provisoirement *Bacterium propionici d*. Le lait est plus acidifié que par *Bacterium propionici a*.

B. — *Etape biochimique*

SHERMAN est au tournant conduisant de l'étape des critères de culture et de morphologie à celle des critères biochimiques des bactéries propioniques. Afin de pouvoir faire la description de *Bacterium acidi propionici d*, il s'intéresse à la fermentation de la glycérine et à la caractérisation par des critères culturels et morphologiques. VAN NIEL, en 1928, a donné la première grande description systématique fondée sur l'espèce des bactéries propioniques de FREUDENREICH et de ORLA-JENSEN. Il propose d'employer pour base les formes d'involution caractéristiques des bactéries dans des substrats acides et liquides ainsi que le pouvoir fermentaire vis-à-vis des hydrates de carbone, la formation de pigments et la croissance en surface. Il considère aussi que les proportions moléculaires relatives d'acide propionique et d'acide acétique sont utiles pour la description des espèces. VAN NIEL renouvelle la nomenclature et propose les espèces suivantes :

1. *Propionibacterium Freudenreichii* pour *Bacterium acidi propionici* de FREUDENREICH et de ORLA JENSEN.
2. *Propionibacterium Shermanii* pour *Bacterium acidi propionici d* de SHERMAN.
3. *Propionibacterium Jensenii* pour *Bacterium acidi propionici b* de FREUDENREICH.
4. *Propionibacterium Peterssonii* pour *Bacterium acidi propionici c* de TROILI PETERSSON.
5. *Propionibacterium pentosaceum* pour *Bacillus acidi propionici* de FREUDENREICH et ORLA JENSEN. Fermente les pentoses : arabinose et xylose,

6. *Propionibacterium rubrum* pour *Bacterium acidi propionici* var. *ruber* de THOENI et ALLEMAN.

7. *Propionibacterium Thoenii* pour *Bacterium acidi propionici* var. *ruber* de THOENI et ALLEMAN. La fermentation intense du raffinose et de la mannite caractérise *P. Thoenii* et *P. rubrum*.

8. *Propionibacterium technicum*, nouvelle espèce qui fermente les polysaccharides, la dextrine, l'amidon et le glyco-gène.

En 1931, WERKMAN et KENDALL font mention d'une nouvelle espèce:

9. *Propionibacterium raffinosaecum*. Il s'agit d'une variété fermentant le raffinose de *Propionibacterium Jensenii* étudiée par Van NIEL (1928), synonyme de *Bacterium acidi propionici* b de FREUDENREICH et de ORLA JENSEN (1906).

En 1932, E. R. HITCHNER décrit deux nouvelles espèces de bactéries propioniques:

10. 11. *Propionibacterium zeae* et *arabinosum*. Par ses examens bactériologiques des fromages, HITCHNER distingue 8 groupes de bactéries propioniques dont 6 espèces correspondent à celles citées par Van NIEL. Les deux groupes restants appartiennent aux deux espèces nouvelles. Après avoir étudié la fermentation de 21 hydrates de carbone, JANOSCHECK (1944) mentionne comme caractéristique, pour *P. zeae*, la non fermentation de l'amygdaline et la fermentation du raffinose, et pour *P. arabinosum*, la couleur blanche des colonies et la non formation de catalase.

WERKMAN et BROWN (1933) étudièrent plus en détail la classification des bactéries propioniques et fournirent une détermination.

A. JANOSCHECK (1944) s'est occupé, durant la dernière guerre, des bactéries propioniques. Dans sa systématique, on distingue entre les espèces colorées suivantes: a) couleur crème; b) jaune ou orange-jaunâtre; c) rouge foncé. Les espèces nouvelles suivantes sont décrites:

12. *Propionibacterium casei*. Cette espèce est de couleur crème, fermente le lactose mais non le maltose et se rencontre souvent dans le fromage.

13. *Propionibacterium pituitosum*. Bactérie produisant un pigment rouge qui se développe très souvent dans un état visqueux, fermente l'inosite et trouble la levure-lactate-eau.

14. *Propionibacterium sanguineum*. A l'encontre de *P. Thoenii*, cette espèce forme un sédiment rouge foncé sur la levure-peptone-glucose-eau, tandis que la levure-lactate-eau reste toujours claire.

Nous verrons dans les tableaux I, V a - d et VI (p. II, III, VI, XI) comment WERKMAN et BROWN (1933), JANOSCHEK (1944) et BERGEY (1948), précisent séparément les caractères.

### III. — RECHERCHES PERSONNELLES

Malgré les travaux effectués, divers savants ont été conscients de l'imperfection de la systématique des bactéries propioniques. STAUB (1937) écrit: « Les épreuves faites à différentes reprises pour la classification des bactéries propioniques démontrent que nous avons affaire ici à un groupe de bactéries dont les caractères sont facilement influençables par les diverses influences extérieures ». ANTILA (1954) écrit dans son dernier travail important: « Considérée dans son ensemble, il semble que la classification des groupes de bactéries propioniques, ainsi que les bases à suivre, manquent de clarté ». On a pu constater des différences dans la réaction de nombreuses substances (hydrate de carbone, alcool, etc...) étant donné qu'on a pris les caractéristiques biochimiques en considération pour la classification des bactéries.

D'autre part, on a conclu souvent à l'existence de différentes, c'est-à-dire de nouvelles espèces, ce qui a conduit à la description de nombreuses espèces non reconnaissables et à la confusion du fait que plusieurs critères se sont avérés variables après coup. En raison de cette expérience, c'est surtout la constance des caractéristiques que l'on étudie aujourd'hui. Les faits généraux mentionnés se justifient aussi

pour les bactéries propioniques et le but de ce travail est de vérifier la constance des critères et de démontrer si les espèces propioniques analysées pourront être à nouveau reconnues par les contrôles subséquents.

## A. — Technique

### 1. Recherche des souches de bactéries propioniques

Les bactéries propioniques isolées du fromage n'ayant pu être déterminées par suite de leur variabilité, nous avons étudié 22 souches mises à notre disposition par M. A. JANOSCHEK (\*), souches qui auraient dû appartenir à 12 espèces différentes. Il s'agit de :

2	—	—	<i>Propionibacterium Thoenii</i>
2	—	—	<i>Shermanii</i>
2	—	—	<i>sanguineum</i>
4	—	—	<i>pentosaceum</i>
1	—	—	<i>Freudenreichii</i>
2	—	—	<i>pituitosum</i>
2	—	—	<i>arabinosum</i>
2	—	—	<i>Jensenii</i>
2	—	—	<i>rubrum</i>
1	—	—	<i>raffinoseum</i>
1	—	—	<i>Peterssonii</i>
1	—	—	<i>technicum</i>

La formation d'acide acétique et propionique a été constatée au papier chromatographique d'après W. RITTER (1955). En même temps que l'on notait la réaction de la culture, on pouvait incontestablement conclure qu'il s'agissait du genre *Propionibacterium* de FREUDENREICH et de ORLA JENSEN.

### 2. Pureté des souches et méthodes de culture

Afin d'avoir la certitude absolue qu'il ne se trouve qu'une seule espèce dans une souche, nous avons eu recours au procédé de dilution pour « purifier » la souche trois fois de suite.

(\*) Nous exprimons notre profonde gratitude à M. JANOSCHEK, Dr. Ing. pour la générosité avec laquelle il nous a transmis des souches de bactéries propioniques.



Nous avons inoculé chaque semaine alternativement les souches sur petit-lait-peptone-agar et sur extrait de levure-actate-agar, ce qui a eu pour effet de les conserver dans de bonnes conditions physiologiques.

### 3. *Mode de fermentation des hydrates de carbone*

Van NIEL (1928) a essayé la fermentation de la glycérine dans les conditions aérobies et anaérobies et est arrivé aux résultats présentés dans le tableau I, page 63. On constate que le glycérol est fermenté un peu plus fortement dans les conditions aérobies que dans les conditions anaérobies. L'intensité de la fermentation n'a aucune valeur de diagnose, comme il sera mentionné plus tard. Il importe donc de savoir, pour les épreuves de détermination systématique des bactéries propioniques, si un hydrate de carbone se décompose ou non. Les essais ont montré un développement intense de la fermentation des hydrates de carbone dans les tubes minces de faible épaisseur (6 mm), avec une très forte inoculation et dans les conditions plutôt aérobies (voir paragraphe 6, p. 65). Les résultats ont été les mêmes qu'avec un bouchon anaérobie, d'après BURRI et WRIGHT, sans prendre en considération l'intensité de la fermentation afin de simplifier le travail comme l'ont fait d'autres savants (par exemple Van NIEL) pour l'étude systématique des bactéries propioniques. Le milieu de culture et les tubes inoculés n'ont pas été remués, afin d'y laisser pénétrer le moins possible d'air.

### 4. *Contrôles*

#### a) *de la croissance*

On n'a jamais trouvé de tube sans sédiment distinct en cas de fermentation des hydrates de carbone après une très forte inoculation. Ceci est dû au développement intense des bactéries.

#### b) *des infections bactériologiques*

Les solutions de sucre et les souches des bactérie propioniques, ainsi que le milieu de culture et les tubes de fermenta-

tion, ont été contrôlés de façon à éliminer les infections primaires et secondaires. Les infections accidentelle des épreuves furent exclues.

*c) de la fréquence de la variabilité*

Toutes les souches ont été essayées 20 fois pour chaque critère de différenciation suivant: fermentation des hydrates de carbone, formation d'acétyl-méthyl-carbinol et de catalase, réduction des nitrates. Ces essais avaient pour objet de fournir des précisions sur la variabilité des résultats biochimiques.

TABLEAU I

Degré d'acidité (en cc de NaOH normal) de 100 cc de substrat  
résultant de la fermentation du glycérol  
après 20 jours d'incubation à 30° C

N° de la souche:	Culture anaérobie		Culture aérobie	
	Extrait de levure 2 % de glycérol	2% de peptone "Poulenc" 2 % de glycérol	Extrait de levure 2 % de glycérol	2 % de peptone "Poulenc" 2 % de glycérol
1	7,0	4,0	9,0	7,0
4	3,8	2,6	6,0	6,0
6	2,6	2,6	2,6	4,6
7	1,8	3,0	3,4	5,8
15	5,6	1,8	7,0	3,8
20	7,8	7,8	10,0	7,8
22	7,2	3,8	9,8	4,2
23	5,2	3,8	6,6	6,0
24	5,0	4,6	7,4	5,4
28	7,8	7,6	9,8	7,6
29	6,0	5,8	8,6	6,6
30	2,0	2,2	2,0	3,2

### 5. Milieux de culture employés

a) *Bouillon-agar* — 1 000 cc de bouillon de viande; 10 g de peptone pour usage bactériologique; 15 g d'agar; stériliser 30 minutes à l'autoclave avec une pression de 1/2 atm. pH final: 7,0. Placer les tubes dans la position inclinée.

b) *Petit-lait-peptone-agar* — 1 000 cc de petit-lait désalbuminé; 10 g de peptone pour usage bactériologique; 15 g d'agar; ajuster le pH à 7,2. Stériliser 30 minutes dans l'autoclave avec une pression de 1/2 atm. Ramener à nouveau le pH à 7,2 si nécessaire. Clarifier, filtrer. Ajuster le pH à 7,0-7,2. Mettre en tubes et stériliser 30 minutes à 1/2 atm. pH final: 6,8 à 7,0. Placer les tubes dans la position inclinée.

c) *Petit-lait-peptone* — 1 000 cc de petit-lait désalbuminé; 10 g de peptone pour usage bactériologique. Ajuster le pH à 7,4. Stériliser 30 minutes à 1/2 atm. Filtrer. Ajuster le pH à 7,0-7,2. Mettre en tubes et stériliser 30 minutes à 1/2 atm. pH final: 6,8-7,0.

d) *Bouillon de glucose* — 1 000 cc de bouillon de viande; 10 g de peptone pour usage bactériologique. Ajouter 1 % de glucose avant de mettre en tubes. Stériliser 30 minutes à 1/2 atm.

e) *Bouillon de culture normal pour la fermentation des hydrates de carbone* — 1 000 cc d'eau de puits chaude; 5 cc de « Bouillon de Bœuf » Liebig; 10 g de peptone-bacto; 10 g de bacto-tryptone « Difco »; 5 g d'extrait de levure « Difco ». Ajouter par litre de bouillon 4,5 cc d'une solution de pourpre de bromocrésol à 0,1 % comme indicateur. Ajuster le pH à 7,0 et stériliser 30 minutes à 1/2 atm.

f) *Extrait de levure-lactate-agar* — 1 000 cc d'eau de robinet; 30 g de peptone pour usage bactériologique; 10 g d'extrait de levure « Difco »; 20 cc de lactate de soude à 60 %; 10 g d'agar. Réaction ajustée à pH 7,0. Stériliser 30 minutes à 1/2 atm. Ajuster le pH à 7,0. Filtrer. Remplir les tubes à 8 cc. Stériliser 30 minutes à 1/2 atm. pH final: 7,0.

g) *Extrait de levure-lactate-eau* — Même procédé que pour l'extrait de levure-lactate-agar, mais sans adjonction d'agar.

h) *Extrait de levure-peptone-glucose-eau* — Même procédé que pour l'extrait de levure-lactate-agar. On ajoute 1 % de glucose avant de mettre en tubes.

### 6. Fermentation des hydrates de carbone

L'épreuve de fermentation a été faite avec les différentes souches de bactéries propioniques et les hydrates de carbone (chimiquement purs pour usage bactériologique) suivants :

d (+) Arabinose	d (+) Saccharose	Glycogène
d (—) Arabinose	d (+) Cellobiose	d (—) Mannite
d (+) Lactose	Fécule de p.d.t.	Salicine
d (+) Maltose	d (+) Xylose	Mésoinositol
d (+) Raffinose	Dextrine	d (+) Galactose
l (+) Rhamnose	Amygdaline	d (+) Mannose
d (—) Fructose	Mésoérythrite	Inuline
d (—) Sorbite	Adonite	Dulcite
Glycérol	Aesculine	d (+) Glucose
d (+) Mélibiose	d (+) Mélicitose	

30 cc du milieu de culture pour la fermentation des hydrates de carbone furent mis en fiole d'Erlenmeyer. Avec 1 cc de bouillon, nous avons inoculé alternativement la partie inférieure d'une souche de bactéries propioniques sur peptone-petit-lait-agar ou sur extrait de levure-lactate-agar incliné. Le bouillon de culture dans la fiole d'Erlenmeyer en fut ensuite inoculé. A cause de la forte inoculation, le bouillon de culture se trouble aussitôt. 0,2 cc d'une solution d'hydrates de carbone à 10 % sont mis dans les tubes et ceux-ci reçoivent 1,5 cc de bouillon de culture. On ajoute à chaque essai deux témoins sans sucre. L'incubation dure 15 jours à 30° C et le pH qui indique l'intensité de la fermentation est mesuré au moyen de papier indicateur. On reconnaît l'acidité au virage de l'indicateur qui passe du rouge foncé au jaune.

### 7. Réduction du nitrate

Du bouillon de glucose et viande, additionné de 1 cc d'une solution de nitrate de potasse à 1 % est employé pour la réduction du nitrate. L'appréciation a lieu après 2 et 4 jours selon la technique 7 du « Manual of methods for pure culture study of bacteria ». Des séries de contrôles sont toujours effectuées.

### 8. Epreuve de l'acétyl-méthyl-carbinol

10 cc de petit-lait peptonisé sont mélangés avec 2 cc d'une solution de glucose à 10 %. La recherche de l'acétyl-méthyl-carbinol est faite selon HAMMER (1935).

### 9. Epreuve de la catalase

Quelques gouttes d'eau oxygénée à 3 % sont ajoutées aux milieux peptone-petit-lait-agar ou extrait de levure-lactate-agar. La formation de bulles de gaz indique une réaction positive.

### 10. Epreuve du lait de tournesol

10 cc de lait sont mélangés avec 0,2 cc d'une solution de tournesol stérile à 1 %. Le changement du lait de tournesol inoculé est contrôlé chaque jour afin de déterminer le changement de couleur du tournesol, la coagulation du lait et la séparation du petit-lait.

## B. — CONCLUSION DES ÉPREUVES ET APERÇU DES RÉSULTATS

### 1. Pigment sur milieux de culture géliifiés

Nous avons observé que les souches des bactéries propioniques *Jensenii* 94 et *arabinosum* 91, qui présentent des colonies blanches, peuvent produire subitement un pigment rouge foncé sur l'extrait de levure-lactate-agar, ce qui montre une certaine variabilité. Ceci correspond aux indications de

WERKMAN et de KENDALL qui considèrent la pigmentation comme trompeuse, car les teintes peuvent passer de crème et de jaune clair à rouge-brun. SAHLI fit des constatations analogues avec *P. Shermanii*. Les observations de ZOLLIKOFFER et de KURMANN (1958 et 1959) sont, du point de vue technique, intéressantes pour la fromagerie car elles montrent qu'un fort lavage provoque l'apparition de colonies rouges de bactéries propioniques dans le fromage. Les indications de la littérature sur la formation du colorant des bactéries propioniques sont résumées avec nos résultats dans le tableau II, pages 68, 69. Ces indications se rapportent aux cultures par piqûres dans la couche profonde d'agar. D'une manière générale, la formation de pigments dépend de l'inoculation en piqûres à la surface (influence de l'oxygène).

### 2. Intensité de l'acidification

Van NIEL (1928) mentionne l'intensité de l'acidification de la fermentation des hydrates de carbone, en particulier pour la distinction de *P. pentosaceum*. Nos nombreuses mesures de pH montrent que celui-ci est variable, aussi ne revêt-il aucune importance pour la différenciation. Les fermentations inscrites au tableau III, p. IV (nos analyses) se rapportent généralement à des valeurs de pH comprises entre 6,0 et 4,2. L'intensité de la formation d'acide des hydrates de carbone n'est en général pas valable comme critère de distinction des espèces dans la systématique bactériologique. Par suite des diverses influences extérieures et intérieures, les bactéries sont souvent plus ou moins productrices, comme c'est le cas dans toutes les cellules et organismes vivants. Nous renonçons donc à reproduire un tableau précis de l'intensité d'acide; il ne serait d'aucune utilité.

### 3. Fermentation des hydrates de carbone

La systématique actuelle des bactéries propioniques repose principalement sur la fermentation des hydrates de carbone; c'est pourquoi celle-ci est surtout importante pour la différenciation des espèces.

TABLEAU II

*Formation de pigment par les bactéries propioniques.*

Espèce	N° de collection	Auteur	Formation de pigment
<i>P. Freudenreichii</i>		Verkman et B.	jaune crème
		Janoschek	crème
		Bergey	St: gris-crème
	88	Kurmann	crème
<i>P. Peterssonii</i>		Verkman et B.	jaune
		Janoschek	St: blanche O: jaune-orange
		Bergey	crème
	98	Kurmann	crème
<i>P. Shermanii</i>		Verkman et B.	jaunâtre
		Janoschek	crème
		Bergey	St: gris-crème
		80	Kurmann
	81	— d° —	crème
<i>P. raffinosaceum</i>		Verkman et B.	jaune-orange
		Janoschek	St: blanche O: jaune-orange jaune-orange
		Bergey	St: crème O: jaune-orange
	97	Kurmann	St: blanche O: jaune-orange
<i>P. Jensenii</i>		Verkman et B.	
		Janoschek	St: blanche O: jaune-orange
		Bergey	St: crème O: jaune-orange
		93	Kurmann
	94	— d° —	St: rouge foncé ou voir 93
<i>P. arabinosum</i>		Verkman et B.	orangeâtre
		Janoschek	St: crème O: orange
		Bergey	St: crème
		91	Kurmann
	92	— d° —	St: crème O: crème ou rouge-foncé

Espèce	N° de collection	Auteur	Formation de pigment
<i>P. Thoenii</i>		Verkman et B.	rouge foncé-orange
		Janoschek	rouge foncé
		Bergey	brun-rouge
	78	Kurmann	rouge foncé
	79	— d° —	rouge foncé
<i>P. rubrum</i>		Verkman et B.	rougeâtre orange
		Janoschek	rouge foncé
		Bergey	St: brun-rouge
	95	Kurmann	rouge foncé
	96	— d° —	rouge foncé
<i>P. pituitosum</i>		Janoschek	rouge foncé
	89	Kurmann	rouge foncé
	90	— d° —	rouge foncé
<i>P. sanguineum</i>		Janoschek	rouge foncé
	82	Kurmann	rouge foncé
	83	— d° —	rouge foncé
<i>P. technicum</i>		Verkman et B.	crème jaune
		Janoschek	crème
		Bergey	St: crème O: jaune
	99	Kurmann	crème
		Verkman et B.	crème
<i>P. penthosaceum</i>		Janoschek	crème
		Bergey	crème
	84	Kurmann	crème
	85	— d° —	crème
	86	— d° —	crème
	87	— d° —	St: crème O: jaune-orange

Légende: WERKMANN und BROWN (1933) 18)  
 JANOSCHEK (1944) 6)  
 BERGEY (1948) 2)  
 KURMANN = résultats personnels.  
 St. = piqûre en couche profonde.  
 C. = piqûre en surface.



Les résultats de la fermentation de 29 hydrates de carbone obtenus, 20 fois répétés avec 22 souches de bactéries propioniques, figurent au tableau III. Il est à remarquer en outre, que lors d'essais plus étendus, suivant la condition physiologique des cellules des bactéries, d'autres fermentations et non fermentations peuvent éventuellement s'observer. C'est pourquoi les indications du tableau III ne doivent pas être considérées comme absolument constantes et définitives. Il y a cependant suffisamment de résultats pour reconnaître les critères de différenciation significatifs. Nous distinguons dans le genre *Propionibacterium* trois types de fermentation des hydrates de carbone.

a) *Type de fermentation (+)*

Un premier groupe d'hydrates de carbone correspondant aux indications de WERKMAN et de BROWN (1933), de JANOSCHEK (1944) et de BERGEY (1948) sont fermentés par toutes les espèces (+): ce sont le glucose, le mannose, le fructose, la galactose, le glycérol, l'adonite et la mésoérythrite. Ces hydrates n'entrent donc pas en considération pour une différenciation des espèces.

b) *Type de fermentation (+), ( $\pm$ )*

Un deuxième groupe d'hydrates de carbone est de fermentation constante (+) ou variable ( $\pm$ ) lors d'essais répétés des différentes espèces. Ce sont: l'arabinose d (+), l'arabinose d (—), la xylose, le maltose, le lactose, le raffinose, le mélicitose, la mannite, le mésoinositol, l'aesculine et l'amgdaline. Ces hydrates de carbone n'ont, eux non plus, pas de signification pour la différenciation des espèces des bactéries propioniques par suite de la fermentation inconstante.

c) *Type de fermentation (—), (+), ( $\pm$ )*

Le troisième groupe comprend les hydrates de carbone suivantes: rhamnose, mélibiose, glycogène, inuline et dulcité qui, selon *P. Freudenreichii* 88, *P. Peterssonii* 98, *P. Shermanii*



*ni* 80, ne sont pas régulièrement fermentés. De plus, le saccharose n'est jamais fermenté par *P. Shermanii* 81; le cellobiose n'est pas fermenté par *P. Peterssonii* 98, *P. Shermanii* 81; la dextrine n'est pas fermentée par *P. Petersonii* 98, *P. Shermanii* 80 et *P. Shermanii* 81; la dextrine n'est pas fermentée par *P. Petersonii* 98; la fécula de pomme de terre n'est pas fermentée par *P. Shermanii* 80 et *P. Shermanii* 81; la sorbite n'est pas fermentée par *P. Petersonii* 98 et la salicine n'est pas fermentée par *P. Shermanii* 81.

Les espèces de bactéries propioniques restantes (*P. rafi-nosaceum* 97, *P. Jensenii* 93, 94; *P. sanguineum* 82, 83; *P. arabinosum* 91, 92; *P. Thoenii* 78, 79; *P. rubrum* 95, 96; *P. pituitosum* 89, 90; *P. technicum* 99; *P. pentosaceum* 84, 85, 86, 87) fermentent les hydrates de carbone mentionnés ci-dessus (rhamnose, mélibiose, glycogène, inuline, dulcité, saccharose, cellobiose, dextrine, fécula de pomme de terre, sorbite et salicine) non seulement d'une manière constante, mais encore variable.

En examinant le tableau III dans son ensemble, on remarque que les espèces du groupe B fermentent les hydrates de carbone d'une manière plutôt générale (type de fermentation voir 3 a et b; souches des bactéries propioniques n° 97, 93, 94, 91, 92, 78, 79, 95, 96, 89, 90, 82, 83, 99, 84, 85, 86, 87) et que celles du groupe A ne fermentent qu'une partie restreinte d'hydrates de carbone (type de fermentation voir 3 c; souches des bactéries propioniques n° 88, 98, 80, 81). Nos essais répétés montrent que certaines souches de bactéries propioniques à forte fermentation peuvent avoir subitement une fermentation faible. Cette inconstance rend donc difficile et problématique une distinction du type de fermentation (forte ou faible) des bactéries propionique (des hydrates de carbone contrôlés) de sorte qu'elle ne peut guère être prise comme critère d'espèce.

#### d) Type de fermentation (—)

Parmi les hydrates de carbone étudiés en présence des espèces de bactéries propioniques dont nous disposons, aucun ne fut fermenté.

e) *Fréquence de la fermentation des hydrates de carbone*

Le tableau IV donne un aperçu de la fréquence de la fermentation des hydrates de carbone pour 22 souches de bactéries propioniques, chaque essai étant répété vingt fois. Ces indications ne sont pas absolument constantes et définitives car, en augmentant le nombre d'épreuves (par exemple 100 fois) on obtiendrait des valeurs plus exactes pour les fréquences.

Le groupe A est, comme nous l'avons mentionné, caractérisé par la fermentation d'un nombre restreint d'hydrates de carbone. Parmi les espèces de bactéries propioniques du groupe B qui fermentent la plupart des hydrates de carbone, les souches *P. pentosaceum* 84 à 87 se distinguent particulièrement; mais ce sont celles qui, proportionnellement, fermentent le moins souvent les hydrates de carbone.

4. *Comparaison de nos résultats avec ceux de différents auteurs*

Les résultats de nos essais sont comparés dans le tableau V aux indications de la littérature. Ceci donne un aperçu des différents critères de distinction.

a) Nos résultats se différencient de ceux de VAN NIEL (1928), de WERKMAN et de KENDALL (1931), de HITCHNER (1932), de WERKMAN et de BROWN (1933), de JANOSCHEK (1944) et de BERGEY (1948) par le fait que beaucoup plus d'hydrates de carbone sont fermentés d'une manière variable ( $\pm$ ). JANOSCHEK (1944) est premier à montrer que différents hydrates de carbone fermentent d'une manière variable. Cela est prouvé par la répétition des essais (20 fois), répétition négligée lors des recherches antérieures (voir p. 8).

b) On voit que le type de fermentation d'une souche, par suite de sa variabilité (mise en évidence par des essais répétés) peut ne point correspondre à ce qui est indiqué dans la littérature. C'est pourquoi les résultats des différents auteurs ne doivent être comparés qu'avec une certaine réserve. Les espèces de bactéries propioniques décrites ne peuvent guère être reconnues et leur description prête facilement à confusion.

TABLEAU IV

Fréquente de la fermentation des hydrates de carbone par 22 souches de ferments propioniques (20 essais)  
(Explication: 100 = 100 % de fermentations toujours; 0 = non fermenté)

Espèce	No. de collection	Monosaccharides						Disaccharides				Trisaccharides		Polysaccharides				Polyalcools			Glucosides									
		Pentoses			Hexoses																									
		d(+)	d(-)	d(+)	l(+)	d(+)	d(+)	d(-)	d(+)	d(+)	d(+)	d(+)	d(+)	d(+)	d(+)	d(+)	d(+)	Réact. de pomme de terre	Glycogène	Inuline	Glycérine	Mésocérythrite	Adonite	d(-)	d(-)	Dulcite	Mésocinositol	Aesculine	Salicine	Amygdaline
P. FREUDENREICHII	88	25	50	40	0	100	100	100	100	15	15	25	40	0	20	15	25	15	0	0	100	100	100	15	15	0	100	12	30	25
P. PETERSONI	98	40	80	20	0	100	100	100	100	20	20	0	100	0	20	20	0	15	0	0	100	100	100	15	0	0	100	15	20	20
P. SHERMANII	80	50	100	10	0	100	100	100	100	25	15	0	85	0	15	15	70	0	0	0	100	100	100	20	15	0	100	15	25	15
P. SHERMANII	81	85	100	15	0	100	100	100	100	0	30	0	100	0	45	20	40	0	0	0	100	100	100	15	15	0	85	15	0	15
P. raffinosaceum	97	85	75	85	20	100	100	100	100	50	100	75	100	100	30	55	65	15	15	15	100	100	100	100	80	15	85	30	45	30
P. JENSENII	93	85	15	50	25	100	100	100	100	100	100	60	100	50	15	30	15	15	15	30	100	100	100	15	40	15	100	50	100	45
P. JENSENII	94	100	30	100	50	100	100	100	100	50	100	85	100	100	75	60	50	15	15	15	100	100	100	100	70	25	70	75	70	30
P. arabinosum	91	100	100	100	100	100	100	100	100	70	100	100	100	80	25	100	70	50	70	15	100	100	100	100	100	15	100	40	70	70
P. arabinosum	92	85	100	100	100	100	100	100	100	70	100	100	100	65	40	85	60	50	45	15	100	100	100	100	100	100	100	65	70	75
P. THOENII	78	85	85	100	75	100	100	100	100	45	100	85	100	100	75	55	100	50	75	20	100	100	100	75	100	20	70	70	85	70
P. THOENII	79	85	85	75	75	100	100	100	100	20	100	70	100	100	30	70	75	50	25	45	100	100	100	85	100	40	80	65	75	70
P. rubrum	95	70	80	100	25	100	100	100	100	50	100	50	100	35	15	30	15	20	15	15	100	100	100	100	75	15	15?	60	100	30
P. rubrum	96	85	100	100	65	100	100	100	100	60	100	60	100	45	25	100	85	70	30	20	100	100	100	100	100	15	15?	60	85	35
P. pituitosum	89	85	85	60	30	100	100	100	100	50	70	80	100	100	25	80	25	15	20	15	100	100	100	100	75	45	100	100	100	25
P. pituitosum	90	100	100	100	45	100	100	100	100	60	85	85	100	100	85	50	15	15	15	15	100	100	100	100	85	15	100	60	55	100
P. sanguineum	82	85	85	75	50	100	100	100	100	15	100	20	100	100	70	50	65	25	15	15	100	100	100	85	65	35	100	80	70	70
P. sanguineum	83	80	85	25	25	100	100	100	100	50	100	25	100	100	70	80	25	15	20	15	100	100	100	100	80	15	85	75	75	85
P. technicum	99	100	100	60	100	100	100	100	100	100	100	85	100	100	100	100	100	50	20	15	100	100	100	100	100	15	100	65	100	100
P. pentosaceum	84	60	100	75	100	100	100	100	100	25	85	100	85	60	30	100	50	20	15	15	100	100	100	85	80	15	50	80	85	85
P. pentosaceum	85	85	100	60	5	100	100	100	100	15	75	15	80	20	15	20	15	15	15	15	100	100	100	15	15	15	100	15	15	15
P. pentosaceum	86	40	100	25	5	100	100	100	100	15	15	15	80	15	20	40	15	15	15	15	100	100	100	15	35	15	100	15	15	15
P. pentosaceum	87	80	75	85	30	100	100	100	100	50	100	70	100	50	15	80	70	25	35	15	100	100	100	70	40	15	100	75	80	50

5. *Réduction du nitrate, formation  
d'acétyl-méthyl-carbinol et de catalase*

Dans ces épreuves qui font l'objet du tableau VI (p. 24-25) on ne peut pas reconnaître exactement la signification de la réduction du nitrate, la formation d'acétyl-méthyl-carbinol et de catalase pour la différenciation des espèces, car l'essentiel de la systématique des bactéries propioniques n'est pas certaine en raison de leur variabilité. C'est pourquoi il ne s'agit, parmi les caractères précités, que de caractéristiques supplémentaires. Il faut remarquer ici aussi que d'autres changements peuvent survenir lors d'épreuves ultérieures. Il ne faut donc pas considérer les indications du tableau V comme absolument constantes et définitives. Les différents groupes sont résumés dans le tableau VI.

C. — CONCLUSION

I. — Les critères de différenciation de Van NIEL (1928), de WERKMAN et de KENDALL (1931), de HITCHNER (1932), de WERKMAN et BROWN (1933), de JANOSCHEK (1944) et de BERGEY (1948) sont inexacts, comme le prouve le contrôle vingt fois répété pour 22 souches de critères utilisés pour la distinction des espèces de bactéries propioniques. C'est pour cette raison que toute la systématique des bactéries propioniques est problématique.

a) La fermentation des hydrates de carbone nous semble incertaine. Ceci peut être motivé par la formation d'enzymes constitutives et adaptives. La fermentation des hydrates de carbone qui constitue la base de la systématique des bactéries propioniques devrait être complétée ou éventuellement remplacée par de nouveaux critères de différenciation plus constants qui sont à trouver.

b) La réduction du nitrate, la formation de catalase et d'acétyl-méthyl-carbinol sont, en vertu de nos épreuves comparatives, utilisables pour la différenciation des espèces et devraient donc être prises en considération pour des épreuves ultérieures. Nous en concluons que les critères biochimiques mentionnés ne peuvent pas prendre la place essentielle de la



systematique des bactéries propioniques, parce que la fermentation des hydrates de carbone est problématique. La réduction du nitrate et la formation de catalase et d'acétyl-méthyl-carbinol permettent de parfaire la description des espèces. Ces trois caractéristiques de différenciation ne sont pas assez spécifiques, car si la formation de catalase est essentiellement positive, la formation d'acétyl-méthyl-carbinol et la réduction du nitrate sont cependant négatives.

2. — D'après nos recherches, nous devons croire que différentes espèces de bactéries propioniques existent, qu'il est impossible pour le moment de distinguer exactement avec les critères mentionnés dans la littérature.

#### IV. — RÉSUMÉ

1. — Vingt-deux souches de bactéries propioniques ont été comparées en étudiant les caractéristiques spécifiques de différenciation citées dans la littérature. La constance de leur comportement a fait l'objet de contrôles répétés. On constate que la fermentation, essentiellement prise en considération jusqu'à présent pour la différenciation des espèces isolées de bactéries propioniques, est inconstante. Les hydrates de carbone, dans les contrôles répétés, sont fermentés par une même espèce d'une manière variée. Par conséquent, la fermentation des hydrates de carbone, base de la systématique des abtéries propioniques, ne doit donc être employée que sous réserve pour différencier les bactéries propioniques.

2. — La réduction du nitrate, la formation d'acétyl-méthyl-carbinol et de catalase promettent, compte tenu des premiers essais comparatifs entrepris, d'être un moyen de classification des bactéries propioniques.

3. — La pigmentation sur extrait de levure-lactate-agar ne se prête pas à la différenciation des espèces.

4. — Les résultats obtenus montrent qu'il est nécessaire de poursuivre l'examen des espèces déterminées d'après les critères de la classification actuelle.



TABLEAU VI

Réduction de nitrate, formation de catalase et d'acétylméthylcarbinol

Espèce	N° de collection	Auteur	Acétyl méthyl-carbinol	Réduction de nitrate	Catalase
<i>P. Freudenreichii</i>		Verkman et B.	—	+	+
		Janoschek	—	+	+
		Bergey		—	+
	88	Kurmann	—	±	+
<i>P. Peterssonii</i>		Verkman et B.	—(?)	—	+
		Janoschek		—	+
		Bergey		—	+
	98	Kurmann	—	±	+
<i>P. Shermanii</i>		Verkman et B.	—	—	+
		Janoschek	—	—	+
		Bergey		—	+
	80	Kurmann	—	—	+
	81	— d° —	—	—	+
<i>P. raffinosaceum</i>		Verkman et B.	—	—	+
		Janoschek	—	—	+
		Bergey		—	+
	97	Kurmann	—	±	+
<i>P. Jensenii</i>		Verkman et B.	+	—	+
		Janoschek	+	—	+
		Bergey		—	+
	93	Kurmann	±	—	+
	94	— d° —	—	±	+
<i>P. arabinosum</i>		Verkman et B.	—	+	—
		Janoschek	—	+	—
		Bergey			+
	91	Kurmann	—	+	—
	92	— d° —	—	+	—

Espèce	N° de collection	Auteur	Acéthyl méthyl-carbinol	Réduction de nitrate	Catalase
		Verkman et B.	+	—	+
		Janoschek	+	—	+
<i>P. Thöni</i>		Bergey		—	+
	78	Kurmann	—	—	+
	79	— d° —	—	—	+
		Verkman et B.	—	—	+
<i>P. rubrum</i>		Janoschek	+	—	+
		Bergey		—	+
	95	Kurmann	±	±	(+)
	96	— d° —	—	—	(+)
		Janoschek	—	—	+
<i>P. pituitosum</i>	89	Kurmann	—	—	(+)
	90	— d° —	—	—	(+)
		Janoschek	—	—	+
<i>P. sanguineum</i>	82	Kurmann	±	—	+
	83	— d° —	+	—	+
		Verkman et B.	—	—	+
		Janoschek	—	—	+
<i>P. technicum</i>		Bergey		—	+
	99	Kurmann	—	—	—
		Verkman et B.	—	+	+
		Janoschek	—	+	+
		Bergey		+	+
<i>P. pentosaceum</i>	84	Kurmann	—	±	±
	85	— d° —	—	±	—
	86	— d° —	—	—	±
	87	— d° —	—	—	±

Légende: WERKMAN und BROWN (1933) 18)  
 JANOSCHECK (1944) 6)  
 BERGEY (1948) 2)  
 KURMANN = résultats personnels

V. — INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1954. ANTILA (M.). — Ueber die Propionsäurebakterien im Emmentaler-Käse. Meijeritieteellinen Aikakauskirja, Helsinki, **16**, pp. 1-132.
1948. BERGEY (D.-H.). — Manual of determinative bacteriology, 6<sup>e</sup> éd.
1906. FREUDENREICH (E.-V.), JENSEN (O.). — Ueber die im Emmentalerkäse stattfindende Propionsäuregärung. Landw. Jahrb. d. Schweiz., **20**, pp. 320-338.
1935. HAMMER (B.W.). — The creatine Test for acetylmethylcarbinal + diacetyl in butter cultures. J. Dair. Ss., **18**, pp. 579-581.
1932. HITCHNER (E.R.). — Cultural Study of the Propionic acid Bacteria. J. Bact., **24**, 40.
1944. JANOSCHEK (A.). — Zur Systematik der Propionsäurebakterien. Zbl. Bakt. II Abt. **106**, pp. 321-337.
- 1946-1947. Manual of methods for pure culture study of bacteria. Soc. Amer. Bact. Geneva, N. Y.: 4.8 (1946); 5.9 (1947).
1928. NIEL (C. B. van). — The propionic acid bacteria. Haarlem-N.V. Uitgeverszaak J. W. Boissevain u. Co. Holland, pp. 1-187.
1958. RENOUX (S.). — La notion d'espèce dans le genre Brucella. Ann. Inst. Past., Paris, **94**, 180.
1955. RITTER (W.). — Der Nachweis flüchtiger Fettsäuren. Milchwiss., **10**, pp. 122-127; Schweiz. Milchztg., **67**; Wiss. Beilage, **30**; pp. 233-240.
- SAHLI (K.). — Communication orale.
1921. SHERMAN (J.-M.). — The cause of eyes and characteristic flavor in Emmentaler or swiss cheese. J. Bact., **6**, pp. 379-391.
1937. STAUB (W.). — Beobachtungen über Propionsäurebakterien. Festschrift zum 70. Geburtstag von Prof. Dr phil. und Dr h. c. Robert Burri Schweiz. Milchztg., n<sup>o</sup> 56.
1908. THOENI (J.), ALLEMANN (O.). — Ueber rote Punkte im Emmertalerkäse hervorgerufen durch Bacterium acidi propionici var. ruber. Landw. Jahrb. d. Schweiz., **22**, pp. 46-52.
1910. THOENI (J.), ALLEMANN (O.). — Ueber das Vorkommen von gefärbten makroskopischen Bakterienkolonien in Emmentalerkäsen. Zbl. Bakt., II. Abt., **25**, pp. 8-29.
1909. TROILI-PETERSSON (G.). — Studien über in Käse gefundenen glyzerinvergärenden und lactatvergärenden Bakterien. Zbl. Bakt., II. Abt., **24**, pp. 333-342.
1931. WERKMAN (C.H.), KENDALL. — Iowa State Coll. Journ. Sci., **6** pp. 17-32, ref. nach JANOSCHECK (1944).
1933. WERKMANN (C.H.), BROWN (R.W.). — The propionici acid bacteria. II. Classification. J. Bact., **26**, pp. 393-417.
1958. ZOLLIKOFER (E.), KURMANN (J.). — Fabrikationstechnische Versuche zur Herstellung von « Glarner Landkäse » auf Baumgartenalp (Sommer 1957), Schweiz. Milchztg. Nr 90, Wiss. Beilage 60, pp. 474-480.
1959. ZOLLIKOFER (E.), KURMANN (J.). — Internat. Milchw. Kongress London. Sous presse.
-