

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 14 (1923)
Heft: 3

Artikel: Sur la multirotation des miels
Autor: Balavoine, P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983049>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 13.03.2025

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

Sur la multirotation des miels.

Par le Dr. P. BALAVOINE, Genève.

Le phénomène de la multirotation n'a été guère étudié jusqu'ici, que sur les solutions de substances prises isolément, parmi celles qui possèdent cette propriété. Il ne paraît pas avoir été l'objet d'un bien grand nombre de publications sur des solutions contenant plusieurs de ces substances mélangées, telles que nous l'offre, par exemple, la solution aqueuse du miel; il n'a, semble-t-il, pas attiré l'attention, considéré à ce point de vue.

Or, la détermination exacte du degré polarimétrique des miels reste encore d'une grande importance, tant pour leur appréciation générale que pour le calcul approximatif de leur teneur en saccharose.

Notre Manuel suisse des denrées alimentaires, en particulier, ne précise pas les raisons, qui ont fait adopter le mode opératoire prescrit; sans énoncer le phénomène, sa préoccupation de tenir compte de la multirotation est néanmoins évidente. La III^e édition prescrit, pour la préparation de la solution aqueuse en vue de l'examen polarimétrique, de dissoudre le miel, en chauffant jusqu'à commencement d'ébullition, alors que la II^e édition faisait bouillir 5 minutes avec une pointe de noir animal, et que la I^{re} édition ne paraît pas s'être préoccupé de la question.

Sur quels travaux ces diverses modifications successives se sont-elles appuyées? Le nombre de ceux-ci, se rapportant à cette question à propos du miel, est petit, et ne sont guère explicités sur ce point. Pourquoi l'abandon d'une ébullition durant 5 minutes, pour se contenter de chauffer la solution aqueuse jusqu'à commencement d'ébullition? A-t-on constaté que quelques secondes d'ébullition suffisent pour faire disparaître toute multirotation, ou a-t-on craint, qu'en faisant bouillir plus longtemps une solution du genre du miel, on provoquerait une transformation plus ou moins profonde, tel qu'un commencement d'interversion? Il convient, à ce propos, de remarquer que l'acidité du miel, admise au maximum de 0,25% en acide formique, est du même ordre que la dose d'acide chlorhydrique requise pour l'inversion du saccharose (0,1%). Sans doute ce dernier acide est d'une puissance intervertissante incomparablement plus grande que celle des acides organiques, ce pouvoir allant de pair avec leur propriété d'activer la fin de la multirotation¹⁾.

D'autre part, on peut lire dans les Vereinbarungen zur Untersuchung von Nahrungs- und Genussmittel²⁾, que le dextrose cristallisé, possédant la birotation, il faut, avant de faire l'examen polarimétrique de sa solution aqueuse, la laisser reposer 24 heures à la température ordinaire, ou la faire bouillir $\frac{1}{4}$ d'heure. C'est sur cette donnée, que le même ouvrage se rap-

¹⁾ Levy, Ztschr. phys. Chem., 17, 301 et Trey, Ztschr. phys. Chem., 18, 205.

²⁾ Heft I, p. 8.

porte au chapitre miel, p. 118, et sans l'exprimer d'une façon positive, paraît recommander, pour la polarisation, une ébullition de 15 m. Mais plus récemment, les «Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel» (kaiserliches Gesundheitsamt)³⁾, prescrivent de filtrer la solution aqueuse, soit sur de l'hydrate d'alumine, soit sur de la kieselguhr, soit sur de l'acétate de plomb et du phosphate de sodium, puis, de ne faire l'observation que 24 heures après.

*Frühling*⁴⁾ s'est préoccupé, le premier semble-t-il, d'abrégé cette durée d'attente et d'utiliser, pour les miels, une propriété signalée dans les sucres par *Urech*⁵⁾ et étudiée par *Schulze* et *Tollens*⁶⁾, de l'ammoniaque, d'amener rapidement la fin de la birotation. Tout en déclarant que l'ébullition suffit presque instantanément, il préconise l'addition à froid de 1 à 2 gouttes d'ammoniaque (0,01—0,1 %). Cette faible concentration serait suffisante, selon cet auteur, pour que l'indice polarimétrique soit immédiatement le même que celui de la même solution abandonnée à elle-même au bout de 6 heures et éviterait de plus profondes modifications signalées par les auteurs précités.

*Rosenthaler*⁷⁾ a effectué une série de déterminations polarimétriques de miels, en utilisant cette méthode et déclare que la différence constatée avec la solution laissée à elle-même est «sans importance».

Pour en revenir à la méthode actuelle de notre Manuel, il semble qu'on s'est contenté d'appliquer au miel des propriétés constatées et étudiées sur des sucres seuls et purs, et qui, bien que passées à l'état d'axiomes, ne paraissent pas aussi absolues et rigoureuses, si l'on examine attentivement les travaux originaux.

*Dubrunfaut*⁸⁾ est le premier qui ait signalé cette propriété chez le sucre de raisin, dont la solution accuse un pouvoir rotatoire allant en diminuant avec le temps jusqu'à un point constant. «Si l'on chauffe le tube, dit-il, on voit le plan de polarisation tourner rapidement vers le zéro, pour se fixer définitivement. Cet effet se produit aussi à la température ordinaire, mais il faut plusieurs heures pour qu'il soit complet». En résumé donc, cet auteur n'affirme pas que le glucose subit une multirotation définitive et instantanée par simple ébullition. *Tanret*⁹⁾ de son côté, qui a étudié le phénomène plus à fond, n'a pas écrit autre chose que la rotation permanente du glucose s'obtient à chaud en quelques minutes. Pour ce dernier corps, ce chimiste a établi que la rotation finale résulte d'un certain équilibre entre les 3 modifications α , β , γ , plus ou moins actives, qui s'obtiennent mutuellement entr'elles par des évaporations, ébullitions, etc. Ainsi β s'obtient

³⁾ Heft Honig, p. 12, voir aussi Z. U. N. G., 1907, 14, 19.

⁴⁾ Ztschr. öff. Chem., 1898, 4, 410.

⁵⁾ B., 15, 2132; 17, 1545.

⁶⁾ L. A., 271. 49.

⁷⁾ Z. U. N. G., 1911, 22, 644.

⁸⁾ C. R., 23, 42 et 42, 228.

⁹⁾ C. R., 120, 1060.

en évaporant α ; la dissolution de β dans son poids d'eau donne un chiffre constant, mais par une plus forte dilution, il se reforme la modification α , j s'obtient en évaporant une solution concentrée de α ; la masse est un mélange de β et de γ ; la délution de γ redonne du β , puis du α . Ceci montre la grande complexité du phénomène, les autres sucres présentant des particularités d'un genre analogue, mais différentes; il suffira de les signaler et de rappeler encore que d'autres agents que l'ammoniaque déjà cité hâtent la fin de la multirotation, ou ont un effet contraire.

D'après *Landolt*¹⁰⁾, certains acides (chlorhydrique) sont très actifs, tandis que d'autres ont un effet retardant (acétique et propionique); les alcalins ont l'inconvénient de provoquer une plus forte déviation lévogyre, si le contact se prolonge, déviation due à des modifications chimiques. Enfin, parmi les sels; le carbonate de sodium est cité comme l'agent le plus adéquat à hâter la fin de la multirotation sans autre inconvénient, tandis que, par exemple, le chlorure de sodium aurait un effet contraire; il en serait de même de l'acétone et du sucre de canne.

De l'examen de toutes ces considérations il m'a paru intéressant d'effectuer des examens polarimétriques sur une série de miels, et d'étudier comparativement ces divers modes de faire, quelques observations et essais antérieurs n'ayant révélé des différences parfois très notables; j'avais notamment constaté que la simple ébullition n'était pas suffisante pour amener la fin de la multirotation.

Multirotation d'un miel, sous l'influence de divers agents. (Déviation en degrés d'angle. Appareil à pénombre. Tube de 200 mm. Solution à 20%.)

Tableau 1.

Examen	Température ordinaire méthode allemande	Porté à l'ébullition méthode Manuel suisse	Ebullition 1 minute	Ebullition 5 minutes	Addition de 0,1 % NH ₃ selon Frühling	Addition de 0,5 % NH ₃	Addition de 1 % NH ₃
Immédiat .	— 4,65	— 5,00	— 5,15	— 5,15	— 4,65	— 5,10	— 5,10
Après 3 h.	— 5,50	— 5,35	— 5,50	— 5,50	—	— 5,40	— 5,20
» 6 h.	— 5,50	—	—	—	—	— 5,45	—
» 24 h.	— 5,55	— 5,55	5,55	— 5,55	—	— 5,60	— 5,25

Cette étude semblait d'autant plus indiquée qu'il me paraissait dès lors qu'on avait généralement emprunté des observations faites sur des solutions de sucres purs, pour les appliquer aux miels, substances d'une complexité extrême. Dans le cas particulier, il n'est peut-être pas sans intérêt de rappeler que l'addition de corps inactifs au point de vue polarimétrique (acides, alcalis, sels) peut modifier la rotation spécifique des substances actives¹¹⁾.

¹⁰⁾ *Das optische Drehungsvermögen*, p. 239—243.

¹¹⁾ *Landolt*, p. 216—225; *E. Lippmann*, *die Chemie der Zuckerarten*.

J'ai donc effectué, simultanément sur les mêmes miels, 4 séries de déterminations, la concentration étant de 20 %. (Il ne m'a pas paru indispensable et nécessaire de calculer les observations faites par rapport à une solution à 33,3 %, par multiplication par $\frac{5}{3}$, la rotation spécifique étant, dans une faible mesure, dépendante de la concentration¹²⁾). La 1^{re} série est effectuée exactement selon les « Entwürfe » (loc. cit.); la 2^e série selon le Manuel suisse; la 3^e selon Frühling; la 4^e, en additionnant la solution de CO_3Na_2 à la dose de 0,2 %.

Le choix du clarifiant n'est pas sans importance; l'hydrate d'alumine ou le kieselguhr (série 1) est quelquefois insuffisant, et laissent un léger louche; l'acétate de plomb accompagné de biphosphate ou de chlorure de sodium est bien supérieur à ce point de vue; pour les séries 3 et 4, seuls l'hydrate d'alumine ou le kieselguhr ont pu être employés, mais l'ammoniaque et le carbonate de soude ayant la propriété de foncer la solution de miel, il en résulte un inconvénient inhérent à l'emploi de ces substances, indépendamment de leur insuffisance constatée subséquemment.

De l'examen de ces deux tableaux on peut tirer les conclusions suivantes:

1° L'ébullition même prolongée de 5 minutes ne produit pas instantanément la fin de la multirotation; 3 heures après refroidissement, elle n'est pas même encore tout-à-fait terminée.

2° L'addition des alcalis NH_3 et CO_3Na_2 est d'un effet plus rapide que l'ébullition mais insuffisante encore dans plus d'un cas, où il a fallu attendre 3 heures pour que la multirotation fût achevée.

3° L'acétate de plomb comme clarifiant paraît hâter sensiblement, comparativement à la kieselguhr, l'évolution de la multirotation.

4° L'attente de 24 heures pour effectuer la lecture paraît le mode le plus sûr, pour obtenir d'une façon certaine le chiffre constant et définitif.

5° Certains miels, notamment les miels bruns de sapin dextrogyres, continuent à évoluer plusieurs jours après leur dissolution. Cette évolution ne s'effectue que sur les miels filtrés sur kieselguhr ou hydrate d'alumine tandis que l'addition d'acétate de plomb arrête ce développement. Ce phénomène est-il dû à quelque enzyme dont l'action, en solution aqueuse, s'accélérerait sur des miels insuffisamment « mûrs » et serait entravée par le sel de plomb. Ceci me paraît l'explication la moins plausible, car le même fait se constate sur ces miels, qu'on les observe dès la récolte ou quelque mois plus tard.

Ou faut-il le rapprocher du fait cité par divers auteurs sur une transformation de certains acides organiques en leurs lactones et vice-versa, transformation qui peut durer plusieurs jours et qui provoque une multirotation à lente évolution¹³⁾.

¹²⁾ Landolt, p. 171.

¹³⁾ Landolt, p. 247.

Tableau 2.

No.	Origine sorte aspect	Acidité cm ³ N pour 100 g.	Clarifiant: acétate de plomb et phosphate de soude						Clarifiant: kieselguhr					
			Température normale examen			Ebullition 1 minute examen			Addition de NH ₃ (0,1‰) examen			Addition de CO ₂ Na ₂ (0,2‰)		
			immédiat	3 h. après	24 h. après	immédiat	3 h. après	24 h. après	immédiat	3 h. après	24 h. après	immédiat	3 h. après	24 h. après
1	jaune cristallisé pays	2,4	— 0,50	— 3,30	— 3,60	— 3,30	— 3,55	— 3,60	— 3,55	— 3,55	— 3,60	— 3,55	— 3,60	— 3,60
2	»	2,5	+ 0,20	— 3,30	— 3,70	— 3,40	— 3,75	— 3,75	— 3,75	— 3,75	— 3,80	— 3,75	— 3,75	— 3,80
3	»	3,9	— 1,05	—	— 5,30	— 4,75	—	— 5,30	— 4,50	—	— 5,30	— 4,55	—	— 5,30
4	»	3,3	— 0,10	— 1,60	— 2,25	— 1,35	— 1,75	— 1,85	— 2,05	— 2,05	— 2,05	— 2,00	— 2,00	— 2,05
5	jaune cristallisé étranger	2,1	—	—	— 5,40	— 4,35	—	— 5,35	— 3,25	—	— 5,30	—	—	—
6	jaune limpide pays	—	— 4,65	— 5,50	— 5,55	— 5,00	— 5,35	— 5,55	— 5,10	— 5,40	— 5,60	—	—	—
7	»	1,6	— 3,40	— 4,70	— 4,70	— 3,90	— 4,25	— 4,45	— 4,55	— 4,60	— 4,60	— 4,55	— 4,60	— 4,60
8	jaune limpide étranger	3,1	+ 1,75	— 3,20	— 3,40	— 1,90	— 3,20	— 3,40	— 3,20	— 3,40	— 3,40	— 3,25	— 3,45	— 3,40
9	limpide brunâtre pays	1,7	+ 8,60	+ 8,20	+ 8,10	+ 9,00	+ 8,10	+ 7,80	—	—	—	—	—	—
10	»	1,6	+ 5,40	+ 5,30	+ 3,50	+ 5,10	+ 4,30	+ 4,25	—	—	—	—	—	—
11	»	1,8	+ 8,75	+ 8,05	+ 8,05	+ 8,50	+ 8,30	+ 8,30	—	—	—	—	—	—
12	»	1,8	+ 7,60	+ 6,55	+ 6,20	+ 7,80	+ 6,30	+ 6,20	—	—	—	—	—	—
13	artificiel	1,0	+29,05	+28,75	+28,85	+29,05	+28,65	+28,60	—	—	—	—	—	—

Tableau 3.

filtré sur :	Miel n° 1 jaune, cristallisé, du pays		Miel n° 7 jaune, transparent, du pays		Miel n° 9 brun limpide, du pays		Miel n° 11 brun limpide, du pays		Miel n° 12 brun limpide, du pays	
	kieselguhr	acétate de plomb et phosphate de soude	kieselguhr	acétate de plomb et phosphate de soude	kieselguhr	acétate de plomb et phosphate de soude	kieselguhr	acétate de plomb et phosphate de soude	kieselguhr	acétate de plomb et phosphate de soude
Observations :										
Immédiate	+ 0,65	— 0,50	— 3,75	— 3,40	+ 8,40	+ 8,60	+ 8,40	+ 8,75	+ 5,40	+ 7,60
3 heures après . .	— 3,10	— 3,30	— 4,45	— 4,70	+ 7,90	+ 8,20	—	—	+ 5,30	+ 6,55
6 » »	— 3,50	— 3,50	— 4,80	— 4,70	+ 7,25	+ 8,20	+ 6,50	+ 8,05	+ 4,80	+ 6,30
24 » »	— 3,55	— 3,60	— 5,15	— 4,70	+ 5,90	+ 8,10	+ 6,00	+ 8,05	+ 3,50	+ 6,20
2 jours après . .	— 3,55	— 3,60	— 5,35	—	+ 5,50	+ 8,10	+ 4,90	+ 8,05	+ 3,35	+ 6,20
3 » »	—	—	— 5,40	—	+ 5,40	—	+ 4,50	—	+ 2,80	—
4 » »	—	—	—	—	+ 5,40	—	+ 4,05	—	—	—
5 » »	—	—	—	—	—	—	+ 3,70	—	+ 2,25	—
6 » »	—	—	—	—	—	—	+ 3,40	—	+ 2,20	—
7 » »	—	—	—	—	—	—	+ 3,30	—	+ 1,95	—
8 » »	—	—	—	—	—	—	+ 3,20	—	+ 1,80	—
9 » »	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 1,80	—
10 » »	—	—	—	—	—	—	—	—	+ 1,80	—

Ou encore les dextrines, qui précisément sont la cause de la déviation dextrogyre de tels miels, subissent-elles une lente hydrolyse, phénomène qui serait assez conforme aux propriétés spéciales qu'ont observées *Hilger*¹⁴⁾, *Barschall*¹⁵⁾ et *Fiehe*¹⁶⁾ sur les dextrines de miel, en opposition à celles dérivant de l'amidon (faible grandeur moléculaire, hydrolyse facile par de faibles acides). J'ai, moi-même, constaté que les solutions aqueuses de ces miels accusent une teneur croissante en substances réductrices, jour après jour, et au fur et à mesure que la déviation polarimétrique dextrogyre va en diminuant.

Quoiqu'il en soit, si cette observation se généralise, cette réaction serait spécifique pour les miels dextrogyres naturels. A noter que dans ces miels, l'indice polarimétrique initial est moindre, s'ils sont filtrés sur kieselguhr que sur l'acétate de plomb. Le phénomène est assez complexe et on se trouve finalement embarrassé de savoir à quel chiffre il faut s'arrêter.

En définitive, il paraît préférable d'adopter la méthode allemande (observation 24 heures après la dissolution) en utilisant, d'une façon générale, une solution clarifiée avec l'acétate de plomb et le phosphate de sodium, et, éventuellement en cas d'un miel brun dextrogyre, une deuxième solution filtrée sur kieselguhr ou hydrate d'alumine, ce qui permettra de suivre comparativement la marche de la multirotation dans les deux solutions.

Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in alkoholhaltigen Flüssigkeiten mit Hilfe der Wiegner'schen Destillationsgleichung.

Von MAX KLEIBER, Assistent, Zürich.

(Mitteilung aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,
Vorstand: Prof. Dr. Georg Wiegner.)

Die Methoden der Bestimmung flüchtiger Fettsäuren.

Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in Flüssigkeiten sind zwei verschiedene Destillationsmethoden in Anwendung:

1. Die theoretisch einfache, aber praktisch oft langwierige Destillation in *strömendem Wasserdampf*. (Man leitet durch die zu untersuchende Flüssigkeit Wasserdampf und treibt damit die flüchtigen Säuren aus, solange, bis im Rückstand keine flüchtige Säure mehr vorhanden ist.)

2. Die theoretisch kompliziertere, aber praktisch handlichere quantitative, *fraktionierte Destillation* durch Abkochen, die empirisch von Duclaux ausgearbeitet wurde (Duclaux-Destillation). Diese empirische

¹⁴⁾ Z. U. N. G., 1904, 8, 110.

¹⁵⁾ Z. U. N. G., 1908, 14, 414.

¹⁶⁾ Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte, 1909, 32, 218.