

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 25 (1934)
Heft: 1

Artikel: Dosage des aldéhydes et du furfurol dans le trois-six et les eaux-de-vie
Autor: Vegezzi, G. / Haller, P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983252>

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: 06.10.2024

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

Schliesslich muss erwähnt werden, dass das mikroskopische Verfahren von Lindner zum quantitativen Nachweis von einer Presshefeverfälschung mit Bierhefe als eine der zuverlässigsten Methoden zu betrachten ist. Nur verlangt diese Methode allerdings eine grosse Übung in mikroskopischer Beobachtung der Hefezellen. Dieses wohlbekannte Verfahren ist z. B. in Lindner: Mikroskopische und biologische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, 1930, Seite 490, beschrieben.

Dosage des aldéhydes et du furfurol dans le trois-six et les eaux-de-vie.

Par Dr. G. VEGEZZI et Dr. P. HALLER.

(Laboratoire de la Régie fédérale des alcools à Berne.)

Avant-propos.

Les aldéhydes et le furfurol sont des impuretés des alcools. Leur importance pour l'appréciation de nos eaux-de-vie sera traitée dans une communication à part. Le but du travail ci-dessous est de normaliser ces deux dosages.

I. Dosage des aldéhydes.

a) Méthode opératoire.

Le dosage des aldéhydes se fait au moyen de chlorhydrate de métaphénylènediamine: on ajoute à 10 cm³ de ³/₆ ou d'eau-de-vie, 1 cm³ d'une solution aqueuse de métaphénylènediamine à 10%. L'intensité de la couleur est comparée, après un certain temps, avec l'intensité de la couleur d'une solution type préparée au moyen de colorants.

b) Solution type.

Voici comment on prépare la solution-mère type:

On dissout dans 500 cm³ d'eau distillée 0,1 g de Tropaeoline 00 Merck. On laisse déposer, on décante. En ajoutant à 100 cm³ d'eau distillée une certaine quantité de solution-mère type, on obtient une échelle de solutions types (tableau 1).

Tableau 1.

Eau distillée cm ³	Solution-mère cm ³	Teneur en aldéhydes
100	83,3	correspond à 1,0 ‰ du vol.
100	50	0,8 »
100	26,3	0,6 »
100	13,3	0,4 »
100	4,5	0,2 »
100	2,9	0,15 »
100	2,2	0,12 »
100	1,62	0,1 »
100	1,15	0,08 »
100	0,8	0,06 »
100	0,4	0,04 »
100	0,15	0,02 »

Les solutions types sont mises dans des tubes scellés et conservés dans l'obscurité.

La solution-mère type correspond à une teneur en aldéhydes de 2,0⁰/₀₀ du volume.

On peut facilement se préparer les solutions types correspondant aux valeurs intermédiaires en interpolant; p. e. une solution de 19,8 cm³ de solution-mère + 100 cm³ d'eau correspondent à une teneur en aldéhydes de 0,5⁰/₀₀ du volume.

L'échelle des valeurs en aldéhydes entre 0,02 et 0,2⁰/₀₀ permet de distinguer, sans erreur, des teneurs en aldéhydes très voisines; elle permet non seulement p. e. de distinguer 0,08⁰/₀₀ de 0,1⁰/₀₀, mais même les valeurs intermédiaires: dans notre exemple 0,09⁰/₀₀ etc. Si la teneur en aldéhydes est supérieure à 0,2⁰/₀₀, on peut se servir pour des valeurs approximatives, ce qui est fréquemment le cas pour le trois-six et les eaux-de-vie, de l'échelle. Si l'on désire des valeurs plus exactes, on diluera le trois-six (l'eau-de-vie) avec un trois-six exempt d'aldéhydes.

Notre échelle est empirique. Les nombreuses comparaisons ont été exécutées avec des aldéhydes acétiques titrées de la maison Siegfried à Zofingue. Les teneurs en aldéhydes sont, par conséquent, exprimées en aldéhydes acétiques. Au moyen d'un graphique, construit d'après nos résultats, nous nous sommes assurés de l'exactitude des solutions-type et de l'échelle.

c) Dosages des aldéhydes dans des solutions de forces alcooliques différentes et temps de réaction.

La réaction à la métaphénylènediamine, étant une réaction de coloration, se comporte différemment selon la force alcoolique des trois-six et des eaux-de-vie. Le tableau n° 2 nous renseigne sur les résultats obtenus correspondant à une teneur en aldéhydes de 0,06⁰/₀₀ du volume.

Tableau 2.

Force alcoolique % du vol.	Résultats obtenus	Temps de réaction en minutes	Observations
0	0,02	10'	trouble
	0,04	20'	
9,6	0,03/0,04	10'	
	0,06	60'	
19,3	0,06	22'	
28,0	0,04	10'	
	0,06	17'	
38,5	0,06	13'	
48,1	0,06	13'	
57,8			
67,4			
77,0			
86,6	0,06	10'	
96,3			

On constate:

1° Pour des temps égaux, l'intensité de la coloration à la métaphénylènediamine, diminue avec la diminution de la force alcoolique, sans néanmoins disparaître en solution aqueuse.

2° On obtient des valeurs exactes:

a) après 10 minutes, pour des forces alcooliques très fortes (pratiquement pour les trois-six);

b) après 13 minutes, pour des forces alcooliques entre 86⁶ et 38⁵ % du volume.

Pour des eaux-de-vie plus faibles que 38 % du volume, les temps de réaction augmentent sensiblement.

Nous avons donné brièvement seulement les résultats correspondant à la teneur en aldéhydes de 0,06⁰/₀₀ du volume, mais nous pouvons affirmer que pour des teneurs en aldéhydes plus fortes et plus faibles, les résultats sont sensiblement les mêmes.

On constate, en outre, que l'opalescence bien connue de la réaction à la métaphénylènediamine se produit plus tôt chez les eaux-de-vie de force alcoolique faible que chez les trois-six. Après 15 minutes environ, toute coloration vire au brun. La comparaison avec les solutions-types est alors très difficile.

On peut doser les aldéhydes libres et les aldéhydes totales. Avec la dilution, la teneur en aldéhydes augmente par suite de la présence d'aldéhydes combinées. Si l'on se tient à la dilution de 40 % du volume, on obtient des résultats appréciables. D'autres méthodes de coloration (la méthode à l'hydroxylamine est trop subjective) ne nous ont pas encore donné satisfaction et ne conviennent pas pour les faibles teneurs.

D'après ces constatations, le dosage des aldéhydes au moyen de la métaphénylènediamine doit se faire comme suit:

«On ajoute à 10 cm³ d'eau-de-vie à 40 % du volume, ou à 10 cm³ de trois-six de 90 à 96 % du volume 1 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % de chlorhydrate de métaphénylènediamine. Après 13 minutes pour les eaux-de-vie à 40 % du volume et après 10 minutes pour les trois-six à 90—96 % du volume, on compare la coloration obtenue avec les solutions-types.»

Si la teneur en aldéhydes est plus forte que les solutions-types, on dilue 1 cm³ (ou 2, ou 5) des eaux-de-vie ou de trois-six à analyser avec un mélange d'alcool — eau à 40 % du volume, exempt d'aldéhydes, ou avec du trois-six de 90 à 96 % du volume.

II. Dosage du furfurool.

a) Méthode opératoire.

Le dosage du furfurool se fait en ajoutant à 10 cm³ d'eau-de-vie ou de trois-six, 0,5 cm³ d'aniline et 1 cm³ d'acide acétique. L'intensité de la coloration est comparée, après un certain temps, à celle d'une solution-type.

b) *Solution-type.*

La solution-mère type est préparée comme suit:

On dissout 0,1 g de safranine dans 500 cm³ d'eau distillée. On laisse déposer, puis on décante. La préparation des solutions-types est faite avec une liqueur alcoolique de 10% du volume; les solutions aqueuses virent au brun, celles alcooliques au violet.

En ajoutant à 100 cm³ d'une solution alcoolique au 10% du volume une certaine quantité de solution-mère type, on obtient les échelles du tableau suivant. Nous distinguons, dans ce tableau, les dosages dans 40% du volume en alcool et dans les trois-six (95 à 96% du volume en alcool).

Tableau 3.

Alcool 10 % du volume	Solutions-mères		Teneur en furfurol ‰ du vol.
	pour les solutions alcooliques de 40% du volume (Eau-de-vie)	pour les solutions de 96 % du volume (trois-six)	
100 cm ³	1,27 cm ³	0,46 cm ³	0,002
100 »	3,1 »	0,92 »	0,004
100 »	4,2 »	1,6 »	0,006
100 »	5,2 »	2,4 »	0,008
100 (3)	6,4 »	3,1 »	0,01

Exemple: Pour obtenir la coloration correspondante à une teneur en furfurol de 0,004‰ dans le trois-six, on ajoute à 100 cm³ d'une solution au 10% d'alcool, 0,92 cm³ de solution de safranine. Ces résultats sont empiriques. D'après la courbe qui a été établie, on aurait pour les trois-six les chiffres suivants:

0,43

0,94

1,6

2,35

3,1 :

donc pratiquement exacts. On peut, cas échéant, se servir d'une seule échelle.

On peut facilement se préparer les solutions des valeurs intermédiaires. L'échelle que nous donnons est pratique et suffisante. Pour les valeurs supérieures à 0,01‰ (qui sont rares), on dilue l'eau-de-vie ou le trois-six avec des solutions exemptes de furfurol, et de la même teneur en alcool.

c) *Dosage du furfurol dans des solutions de forces alcooliques différentes et temps de réaction.*

L'intensité et la nuance de la coloration de la réaction du furfurol varient pour des solutions alcooliques différentes. Le tableau suivant nous

renseigne sur les résultats correspondant à une teneur en furfurol de 0,006 par ‰.

Tableau 4.

Force alcoolique ‰ du volume	Résultats obtenus pour une valeur effective en furfurol de 0,006 ‰	Temps de réaction en minutes	Observations
0	0,007	10'	nuance différente de la normale
9,6	0,006	10'	
19,3	0,007	10'	
28,9	0,004	10'	id.
	0,01	5'	
38,5	0,005	10'	nuance différente
48,1	0,007/8	10'	
57,8	0,008	10'	
67,4	0,009	10'	
77,04	0,009	10,	
86,6	0,008	10'	
96,3	0,006—0,007	10'	
	0,009	15'	

On constate:

1° Pour des temps égaux, l'intensité de la coloration augmente d'abord avec la diminution de la force alcoolique jusqu'à une force alcoolique de 67‰ du volume environ; l'intensité diminue ensuite jusqu'à une force alcoolique de 29‰ du volume environ, pour augmenter encore vers la solution aqueuse.

2° On obtient des valeurs approximativement exactes:

Après 5 à 10 minutes avec des forces alcooliques d'environ 10.40.95‰ du volume.

Nous devons faire ici deux observations. La première: pour les solutions de teneur différente en furfurol (p. e. pour 0,004 et 0,006‰), les résultats, par rapport à la même force alcoolique, ne sont pas correspondants. La deuxième: les forces alcooliques citées sous 1° et 2° se rapportent seulement au tableau n° 3. Des essais avec des forces alcooliques plus rapprochées ont été faits en vue de déterminer où commence exactement, p. e. entre 28,9 et 19,3‰ du volume d'alcool, l'augmentation constatée. Il n'y a pas lieu d'y revenir ici.

Comme dans toute réaction semblable, la quantité d'acide (acétique) ajoutée est de grande importance. On peut affirmer sommairement que si, au lieu de 1 cm³ d'acide acétique on ajoute 0,5 cm³, la coloration est de la moitié plus faible, et si on ajoute 2 cm³ d'acide, la coloration est 2 fois plus forte.

La quantité d'aniline dans certaines limites (0,5 ou 1 cm³), au contraire, n'influence pas sensiblement la coloration. Dans d'autres limites, on constate une différence dans les temps de réaction et de coloration.

D'après les constatations que nous venons de faire, le dosage de furfurool doit se faire comme suit:

«On ajoute à 10 cm³, d'eau-de-vie à 40% du volume, ou de trois-six à 90 à 96% du volume, 1 cm³ d'acide acétique glacial (poids spécifique 1,064) et 0,5 cm³ d'aniline incolore. Après 5 minutes on compare la coloration obtenue avec la solution typique.»

Si la teneur en furfurool est plus forte que les solutions-type, on dilue 1 cm³ (ou 2, ou 5) des eaux-de-vie ou de trois-six à analyser avec un mélange d'alcool — eau à 40% du volume, exempt de furfurool, ou avec du trois-six de 90 à 96% du volume.

III. Rapport entre l'aldéhyde acétique et le furfurool d'après la réaction à la métaphénylènediamine.

L'aldéhyde acétique ne donne aucune coloration rouge avec l'aniline et l'acide acétique. Le furfurool au contraire donne une réaction avec la métaphénylènediamine. Le rapport de l'intensité de coloration entre la réaction de l'aldéhyde acétique et du furfurool est donné par le tableau suivant:

Tableau 5.

1. Teneur en furfurool en ‰	2. Valeurs avec la réaction à la métaphénylènediamine	3. Rapport entre 1 : 2
0,08	1,0	1 : 12,5
0,06	0,8	1 : 13
0,04	0,3	1 : 7,5
0,02	0,15	1 : 7,5
0,01	0,1	1 : 10
0,008	0,08	1 : 10
0,006	0,06	1 : 10
0,004	0,05	1 : 12,5
0,002	ca. 0,02	1 : 10

La coloration du furfurool avec métaphénylènediamine est brune, difficilement comparable à celle de l'aldéhyde acétique. Cette coloration brunâtre éclaire les nuances que l'on obtient avec la métaphénylènediamine pour les eaux-de-vie dont la teneur du furfurool est très élevée. On peut pratiquement admettre que pour les teneurs nous intéressant, la coloration de la réaction du furfurool avec la métaphénylènediamine est 10 fois plus intense que celle de l'aldéhyde acétique.

Pour de faibles teneurs en furfurool et pour de fortes teneurs en aldéhyde acétique, on peut négliger la teneur en furfurool; au contraire, si la teneur en furfurool est forte et celle des aldéhydes faible, elle doit être déduite de la teneur en aldéhydes.

IV. Influence des impuretés métalliques des trois-six et des eaux-de-vie sur la réaction à la métaphénylènediamine et à l'acide acétique aniline.

Dans les trois-six et les eaux-de-vie sans résidus, provenant directement des distilleries, on détermine d'habitude les aldéhydes et le furfurool sans distillation préalable.**)

Dans certains trois-six et eaux-de-vie, nous avons constaté que les deux réactions précitées étaient parfois d'une coloration impure et sale, même d'une autre nuance.

Les principales impuretés des eaux-de-vie (provenant surtout des appareils de distillation et de rectification, des fûts, des réservoirs) sont le fer, le cuivre, le zinc. D'autres métaux, comme le plomb, se rencontrent très rarement. Pour des raisons pratiques, nos recherches ont porté sur les 3 premiers métaux; elles ont été cependant étendues; nous mentionnerons seulement les résultats du fer, du cuivre, du zinc.

a) Réaction à la métaphénylènediamine.

Le cuivre, le zinc ne causent aucun changement de coloration. Le Fe⁺⁺⁺ fait virer la coloration jaune ou brune-rougeâtre de la réaction aldéhydes-métaphénylène au *vert-olive* plus ou moins foncé selon la concentration des réactifs et le dissolvant (eau-alcool).

Le tableau suivant nous renseigne plus en détail sur la réaction des aldéhydes en présence du Fe⁺⁺⁺.

Tableau 6.

No.	Aldéhyde acétique Solution alcoolique ‰	FeCl ₃ Solution aqueuse 1‰ cm	Métaphénylène- diamine 10‰ cm ³	Coloration
1	1,0	0,1	1	
2	1,0	0,3	1	<i>vert-olive</i> , puis brun
3	1,0	0,5	1	»
4	1,0	0,7	1	»
5	1,0	1	1	»
6	—	0,1	1	<i>vert</i> , puis brun impur.
7	—	0,5	1	brun-rougeâtre
8	—	1,0	1	»
9	1,0	1,1	2	<i>vert-olive</i> , puis brun comme 4 et 5

Le Fe donne avec la métaphénylènediamine une coloration *rouge-jaunâtre* en solution aqueuse, *gris-bleuâtre* en solution alcoolique. Dans une solution alcoolique au 50‰ du volume, p. e. on obtient une coloration intermédiaire entre la solution aqueuse et la solution alcoolique.

***) Pour les laboratoires comme le nôtre, il ne serait pratiquement pas possible de distiller chaque échantillon pour l'analyse. On distille seulement ceux qui contiennent des impuretés non alcooliques ou des résidus appréciables.

Cette coloration nous renseigne sur la présence du fer dans le trois-six et dans l'eau-de-vie. Sur la proposition de Monsieur le Dr. Rosenthaler, professeur à l'Université de Berne, nous avons ajouté, au trois-six et à l'eau-de-vie contenant du fer, quelques gouttes d'acide phosphorique. Les colorations obtenues en présence du fer *ne se produisent plus* et la réaction des aldéhydes apparaît dans une coloration jaune ou jaune-brunâtre. Nous avons alors ajouté l'acide phosphorique directement à la solution de métaphénylènediamine.

Voici nos constatations:

- 1° La coloration due au fer ne se produit plus.
- 2° La solution de métaphénylènediamine, qui est très sensible et qui se colore facilement en jaune jusqu'au brun, reste longtemps (pendant des heures, même des journées) incolore.

Nous observons que nos quantités d'acide phosphorique n'ont aucune influence sur la réaction des aldéhydes.

La solution à la métaphénylènediamine est à préparer comme suit:

On prépare une solution aqueuse de métaphénylènediamine au 10% (p. ex. 1 g de métaphénylènediamine dans 10 cm³ d'eau). Si la solution n'est pas incolore (ce qui est toujours le cas, car il est très difficile d'avoir une «méta» très pure), on ajoute à 10 cm³ de cette solution 0,5 cm³ d'acide phosphorique et 0,5 g de charbon animal (Merck). On laisse reposer (si possible 1—2 heures), puis on filtre. La solution reste incolore pendant quelques jours. On évite, de cette manière, l'ennui de préparer à chaque instant les solutions instables et incolores. Des essais avec d'autres réactifs aux aldéhydes, nous ont fait revenir à la métaphénylènediamine.

Encore une observation: Le charbon animal contient du fer; avec l'acide phosphorique, on élimine cet inconvénient.

b) Réaction du furfurol en présence du cuivre.

En présence du cuivre, on obtient, au lieu de la coloration normale du furfurol, une coloration verte qui, dans certaines conditions, recouvre complètement la coloration rouge du furfurol. Cette réaction est due à une combinaison de l'aniline avec l'acétate de cuivre. La coloration verte nous renseigne directement sur la présence du cuivre dans le trois-six et les eaux-de-vie; elle rend difficile, et empêche même, le dosage du furfurol sans distillation préalable de l'eau-de-vie.

Après quelques essais, nous avons appliqué la méthode suivante, qui nous a donné des résultats satisfaisants:

A 20 cm³ d'eau-de-vie à 40% du volume, on ajoute 3 à 5% de chaux éteinte; on agite et laisse déposer; les matières cuivreuses sont ainsi éliminées. Après filtration du liquide, l'eau-de-vie est prête pour la déter-

mination du furfurole; l'acide acétique et l'aniline sont ensuite ajoutés. La coloration verte obtenue en présence du cuivre n'apparaît plus.

Le même procédé peut également être appliqué pour l'élimination du fer.

Die Bestimmung des Fettes und der Nachweis von Glycerin in Marzipan.

Von Dr. H. MOHLER und Dr. H. BENZ.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich.)

Einleitung.

Während in der jetzigen Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches Marzipan unter «Zuckerwaren im engeren Sinne» nur aufzählungsweise aufgeführt und bei der Beurteilung lediglich erwähnt wird, dass Marzipan aus einem Gemisch von Mandeln und Zucker mit oder ohne Gewürzzusatz bestehen müsse, scheint es im Hinblick darauf, dass diese Ware im Laufe der Jahre zu einem wichtigen Handelsartikel geworden ist, angezeigt, in der Neuauflage des Lebensmittelbuches weitergehende Anforderungen zu stellen und einzelne verbotene Zusätze namhaft zu machen. Die Untersuchungsmethoden sind dementsprechend zu erweitern.

In dieser Arbeit sollen Methoden zur Bestimmung des Fettes und zum Nachweis des Glycerins in Marzipan beschrieben werden.

Bestimmung des Fettes.

Der wertvollste Bestandteil des Marzipans ist die Mandelkernmasse und darin das Fett. Der 1,67-fache Wert des Fettgehaltes entspricht nach *K. Braunsdorf*¹⁾ annähernd dem Gehalt an Mandelkerntrockenmasse. Der Fettbestimmung kommt daher bei der Analyse des Marzipans eine besondere Bedeutung zu.

Ueber die Ergebnisse von Versuchen über vergleichende Fettbestimmungen in Marzipan- (und Persipan-)waren berichtet *K. Braunsdorf*²⁾. Er arbeitete nach folgenden vier Verfahren:

- I. Extraktionsverfahren mit Aether³⁾.
- II. Extraktionsverfahren mit Petroläther.
- III. Kupfersulfat-Koagulationsverfahren mit Trichloräthylen als Lösungsmittel nach *Grossfeld*⁴⁾.
- IV. Kupferhydroxyd-Koagulationsverfahren mit Aether als Lösungsmittel wie bei Milchbonbons nach *Kuhlmann-Grossfeld*⁵⁾.

¹⁾ Z. U. L., **61**, 494 (1931).

²⁾ loc. cit.

³⁾ Z. U. L., **52**, 151 (1926) und **54**, 78 (1927).

⁴⁾ Z. U. N. G., **49**, 313 (1925).

⁵⁾ Z. U. N. G., **50**, 329 (1925).