

# Essais de dosage de la sorbite

Autor(en): **Jeanprêtre, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **28 (1937)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982886>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Essais de dosage de la sorbite.

Par J. JEANPRÊTRE, chimiste cantonal à Neuchâtel.

La découverte sensationnelle de notre collègue *Werder* pour reconnaître l'addition de cidre au vin par la recherche de la sorbite a suscité, surtout en Allemagne, une foule de travaux intéressants. Après les premiers essais corroborant la valeur de la nouvelle méthode, les uns ont cherché à perfectionner le procédé à la benzaldéhyde, d'autres ont opéré avec des benzaldéhydes substituées. Parmi ces derniers, les travaux de *Litterscheid*<sup>1)</sup> méritent une mention spéciale. *Litterscheid* emploie l'o. chlorbenzaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique. Il évapore 100 cm<sup>3</sup> de vin décoloré au noir à 4 ou 5 cm<sup>3</sup>, filtre ce liquide dans un cylindre gradué de 25 cm<sup>3</sup> sur un petit tampon de ouate pour éliminer le tartre et lave avec un peu d'eau de manière à obtenir environ 6 cm<sup>3</sup>; il ajoute alors un volume double d'acide chlorhydrique concentré et 6 à 8 gouttes d'o. chlorbenzaldéhyde. Le mélange vigoureusement secoué pendant une minute est abandonné au repos; après quelques heures, la sorbite se sépare sous forme de chlortribenzalsorbite qu'on filtre et purifie par lavage à l'eau puis à l'alcool méthylique, on sèche enfin à 105°. Le procédé remplace la distillation dans le vide par une simple évaporation, le mélange du résidu d'évaporation avec l'acide chlorhydrique et la chlorbenzaldehyde est très simple et des additions de cidre de 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—5% peuvent encore être aisément décelées.

Trois ans plus tard, *Vogt*<sup>2)</sup> a soumis cette méthode à un examen approfondi; comme après une première précipitation, il reste encore dans le liquide acide filtré et non dilué un peu de sorbite qu'on peut séparer par une nouvelle addition de chlorbenzaldéhyde, il a répété 2 et même 3 fois l'opération en pesant soigneusement les quantités obtenues. Dans une série d'essais *Vogt* a reconnu que le sucre n'avait pas d'influence sensible sur la réaction en quantité de 10—50 g par litre, qu'il était indifférent d'évaporer le vin à 4 cm<sup>3</sup>, à consistance syrupeuse ou même à sec et qu'entre —5° et +20° la température à laquelle s'effectuait la condensation n'avait pas d'importance. En opérant sur des solutions de sorbite pure *Merck*, il a obtenu, en 2 ou 3 opérations successives, des rendements de 68—98%, en moyenne 80% et le point de fusion de sa chlortribenzalsorbite brute séchée à 105° variait entre 191° et 200°, après cristallisation dans un mélange d'acétone et d'alcool méthylique 215—217°. *Vogt* estime que, dans ces conditions, il est inutile d'avoir recours à l'acétylation et que la chlortribenzalsorbite purifiée suffit pour l'identification de la sorbite.

Dès les premiers essais avec l'o. chlorbenzaldéhyde, on peut se convaincre de l'extrême facilité avec laquelle on arrive à déceler de minimes quantités de sorbite et à obtenir un produit de condensation relativement pur.

1) Z. U. L. 1931, 62, 653.

2) Z. U. L. 1934, 67, 407.

Le désagrément d'opérer avec l'o. chlorbenzaldéhyde, dont les vapeurs attaquent les muqueuses et qu'on est obligé de conserver en petites fioles fermées à la lampe, qu'il faut chaque fois sceller à nouveau, a été aisément évité par l'emploi de petites ampoules faites avec un tube de verre de 6 mm de diamètre, affilé avec deux bouts, qu'on remplit dans une cloche à vide dès l'arrivée du produit. Ces ampoules renferment 0,3—0,4 g d'aldéhyde. Telle qu'elle a été remaniée par *Vogt*, la méthode *Litterscheid* présente encore certains défauts, et pour obtenir le maximum de rendement il faut répéter l'opération deux ou trois fois; même avec la sorbite pure ce rendement varie dans de larges limites 68—98%, et la quantité obtenue lors de la première condensation est quelquefois inférieure, quelquefois supérieure à celle obtenue dans le traitement subséquent sans que la cause de ces variations soit indiquée.

Pour améliorer ces conditions, de nombreuses expériences ont été faites soit avec la sorbite pure *Merck*, soit avec des vins additionnés de sorbite ou avec des cidres. Afin d'éliminer d'emblée les erreurs pouvant provenir d'une quantité insuffisante de chlorbenzaldéhyde, il en a toujours été ajouté une quantité supérieure à celle nécessitée par l'équation: 1 sorbite + 3 chlorbenzaldéhyde = 3 chlorbenzalsorbite + 3 eau, soit une ampoule de 0,4 g environ pour 10—100 mg de sorbite. Les précipités obtenus ont été filtrés sur filtres Jena 10 G, purifiés par lavage à l'eau et à l'alcool méthylique, et séchés à 110°. La répétition de l'opération sur l'acide filtré en vue d'augmenter le rendement étant un sérieux inconvénient pratique, il n'a jamais été tenu compte que du résultat obtenu en un seul essai.

L'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique dans le mélange a d'abord été examinée; *Litterscheid* et *Vogt* font agir sur 5—6 cm<sup>3</sup> de solution un volume double d'acide concentré; en opérant de cette manière sur 30 mg de sorbite dissous dans 6 cm<sup>3</sup> d'eau, avec une durée de contact de 6 heures à 18° environ, le rendement en chlortribenzalsorbite a été de 65%. Si l'on n'ajoute que la moitié moins d'acide, soit 6 cm<sup>3</sup> pour 6 cm<sup>3</sup> de solution, le rendement tombe à 35%.

Les 30 mg de sorbite ont été alors dissous directement dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide concentré sans addition d'eau, le rendement s'est élevé dans les mêmes conditions à 85%. La prolongation du temps de contact de 6—48 heures et l'augmentation du volume de l'acide de 10—15 cm<sup>3</sup> n'ont pas modifié sensiblement les résultats.

En dissolvant directement la sorbite dans l'acide, la formation de chlorbenzalsorbite est très rapide, elle commence déjà au bout de 5 minutes, mais le liquide clarifié par agitation se trouble à nouveau peu à peu par formation de nouvelles quantités de produit de condensation. Avec la sorbite pure dans 10—15 cm<sup>3</sup> d'acide, le maximum de 80% est déjà atteint en 2 heures.

L'influence de la concentration de l'acide a été ensuite étudiée sur le cidre en mélangeant 5 cm<sup>3</sup> de cidre tel quel, non décoloré avec des quantités croissantes d'acide, puis en répétant l'opération sur le résidu d'évaporation des 5 cm<sup>3</sup> de cidre dissous directement dans l'acide concentré. Les résultats concordent avec ceux donnés par la sorbite pure.

5 cm <sup>3</sup> cidre	+	30	acide chlorhydrique	=	80 mg	chlortribenzalsorbite
»	+	15	»	=	90 mg	»
»	+	20	»	=	90 mg	»
résidu d'évapor.	+	15	»	=	98 mg	»

*Essais sur le vin additionné de sorbite.* Les expériences ont porté sur un vin rouge décoloré à froid, en faisant agir 20 g de noir animal *Merck* sur 500 cm<sup>3</sup> de vin pendant 2 heures; après filtration rapide sur un filtre à plis ordinaire, le liquide a été débarrassé des dernières traces de noir en l'agitant avec une pincée de pulpe d'amiante et en filtrant à nouveau. Le résidu d'évaporation de 100 cm<sup>0</sup> de ce vin traité comme ci-dessus n'a pas donné de chlortribenzalsorbite. Vu la grande sensibilité du procédé, les essais suivants n'ont porté que sur 50 cm<sup>3</sup> de vin décoloré. Les 50 cm<sup>3</sup> de vin ont été évaporés au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, le résidu légèrement teinté a été dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide concentré et transvasé dans un cylindre gradué de 25 cm<sup>3</sup>. Après addition d'une petite ampoule de chlorbenzaldéhyde, le tout a été fortement secoué pendant 1 minute et laissé pendant 5—6 heures à 18°. Le précipité jaune brun formé a été filtré, lavé à 3 reprises avec 7—8 cm<sup>3</sup> d'eau, puis à l'alcool méthylique jusqu'à complète décoloration en ayant soin de bien triturer le précipité avec l'alcool pour le débarrasser de toute trace d'aldéhyde. Après séchage à 110° pendant 1 heure on a obtenu ainsi 86 mg de chlortribenzalsorbite p. de f. 205°, soit un rendement de 95%.

Cette expérience a été répétée avec 15 et 60 mg de sorbite sans variation appréciable du rendement; la durée d'action a été réduite à 3 heures ou prolongée à 15 heures sans changement du résultat et l'addition d'un gramme de sucre aux 50 cm<sup>3</sup> de vin filtré ne l'a pas non plus modifié, mais la filtration a été moins rapide. Comme on le voit, en présence d'extrait de vin, le rendement augmente de 85—95%; pour rechercher la cause de cette augmentation, on a essayé d'ajouter au mélange sorbite pure et acide chlorhydrique, soit de l'acide tartrique (0,3 g), soit de la glycérine (0,3 g). L'acide tartrique est sans action, mais la glycérine a porté le rendement de 85—90% sans qu'on remarque de différence dans l'aspect et le point de fusion du produit de condensation (entre 205° et 208°).

A cette influence assez nette de la glycérine, il est probable que d'autres viennent s'ajouter; quoiqu'il en soit, cette méthode permet de doser la sorbite dans un vin avec une exactitude suffisante pour les besoins de la pratique. On peut opérer ce dosage dans le cidre, dans les mêmes conditions, en ajoutant au résidu d'évaporation de 5 cm<sup>3</sup> de cidre celui de 50 cm<sup>3</sup> de vin décoloré.

5 cm <sup>3</sup> de cidre évaporé à sec dans 15 cm <sup>3</sup> ac. chlorhydr.	=	91 mg chlortribenz.
» + 0,3 glyc.	=	94 mg »
» + extr. 50 cm <sup>3</sup> vin	=	98 mg »

L'o. chlortribenzalsorbite brute obtenue dans ces essais avait un point de fusion de 204—208°, une simple cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'alcool méthylique suffit pour le porter à 216°.

Nous avons ainsi un procédé de dosage approximatif de la sorbite, aussi simple que rapide qui pourrait être appliqué aux vins, aux cidres et à tous les jus de fruits, si la *mannite* ne s'y rencontrait pas quelquefois.

*Litterscheid* a fait quelques essais avec la mannite et constaté que, dans les conditions où il opère, la mannite ne donne de produit de condensation qu'au bout d'un temps assez long et seulement dans le 2<sup>e</sup> ou 3<sup>e</sup> traitement du produit acide filtré par la chlorbenzaldéhyde. Le produit de condensation obtenu avec la mannite pure ayant un p. de f. de 260°, au lieu de 217° pour la chlortribenzalsorbite il ne s'en est pas inquiété et n'a fait aucune expérience sur des mélanges de sorbite et de mannite.

*Bleyer, Diemair et Lix*<sup>3)</sup> assurent que la mannite ne réagit que très difficilement avec l'o. chlorbenzaldéhyde (es entsteht ein schmieriges Kondensationsprodukt, das sich nur schwer weiterverarbeiten lässt).

*Vogt* dans son étude du procédé *Litterscheid* a simplement ignoré la mannite. Il était indispensable de revoir cette question et d'examiner comment se comportait non seulement la mannite, mais spécialement les mélanges de mannite et de sorbite avec l'o. chlorbenzaldéhyde en présence d'acide chlorhydrique. D'abord par la méthode *Litterscheid*: 50 mg de mannite dissous dans 6 cm<sup>3</sup> d'eau ont été additionnés de 12 cm<sup>3</sup> acide chlorhydrique concentré et 0,4 g chlorbenzaldéhyde. Le mélange fréquemment agité n'a pas donné de précipité visible même au bout de 48 heures, après une nouvelle addition de 6 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique, il s'est formé en 24 heures environ 10 mg de chlortribenzalmannite cristallisée en aiguilles p. de f. 258°.

60 mg d'un mélange à parties égales de mannite et de sorbite ont été traités de la même façon, au bout de 15 heures il s'est formé 45 mg d'un produit de condensation p. de f. 204°. La présence de la mannite paraît avoir retardé la formation de la chlortribenzalsorbite, le rendement est faible, mais la mannite ne semble pas avoir participé à la formation du produit de condensation. En prolongeant de 24 heures la durée de l'action on obtient un rendement supérieur, mais l'élévation du p. de f. indique la présence probable de chlortribenzalmannite.

On voit ainsi que la méthode qualitative de *Litterscheid*, même en présence de mannite, peut donner des résultats concluants, à condition de ne pas prolonger au delà d'une dizaine d'heures le temps d'action.

Il en est malheureusement tout autrement si, en supprimant l'eau, on augmente la concentration de l'acide. 50 mg de mannite dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide

<sup>3)</sup> Z. U. L. 1933, 65, 37.

concentré ont donné en 12 heures 91 mg de chlortribenzalmanite p. de f. 260°. Le précipité commence déjà à se former au bout de 2 heures et s'augmente lentement sous forme de flocons cristallins; d'après le point de fusion il est d'une pureté très satisfaisante.

Les mélanges de sorbite et de mannite donnent, même en 3 ou 4 heures déjà, des produits de condensation contenant de la chlortribenzalmanite et dont le point de fusion ne diffère pas beaucoup de celui de la chlortribenzal-sorbite si la mannite se trouve en quantité égale ou inférieure à celle de la sorbite. Si la quantité de mannite est deux ou trois fois plus forte que celle de la sorbite, le p. de f. du produit de condensation dépasse 220° et après une seule cristallisation dans le mélange chloroform-alcool-méthyllique c'est le produit mannite qui prédomine nettement. En présence d'extrait de vin les résultats sont exactement les mêmes.

Pour essayer d'éliminer la mannite, on a utilisé son peu de solubilité dans l'alcool, à 20° 100 g d'alcool à 95% dissolvent 2,40 g de sorbite et seulement 0,07 g de mannite. Le résidu d'évaporation du vin ne peut être traité directement par l'alcool, car il se forme un magma gluant impossible à délayer, mais en ajoutant, lors de l'évaporation des 50 cm<sup>3</sup> de vin, environ 2 g de sable, on peut aisément traiter l'extrait par de l'alcool chaud. Les 10—12 cm<sup>3</sup> d'alcool provenant de l'épuisement de l'extrait sont mis à refroidir quelques heures à 15° pour laisser cristalliser la mannite, puis filtrés et lavant le filtre avec un peu d'alcool absolu. La solution alcoolique est ensuite évaporée et le résidu dissous dans l'acide chlorhydrique pour la condensation avec la chlorbenzaldéhyde.

Par ce procédé, en partant d'un mélange de 100 mg de mannite et de 30 mg de sorbite dans 50 cm<sup>3</sup> de vin on a obtenu 72 mg de chlorbenzal-sorbite p. de f. 204—206° soit un rendement de 80% seulement.

### Conclusions.

Comme méthode qualitative la méthode *Litterscheid* est vraiment excellente, même en présence de mannite elle donne de bons résultats et permet de déceler dans le vin des quantités de cidre inférieures à celles qui pourraient être frauduleusement introduites.

En opérant avec de l'acide concentré directement sur le produit d'évaporation du vin ou du cidre, on rend la méthode plus sensible et à peu près quantitative à condition qu'il n'y ait pas de mannite dans les liquides analysés. Il est possible par ce procédé d'évaluer rapidement la teneur en sorbite d'un cidre ou d'un vin additionné de cidre et le point de fusion du produit de condensation indique assez aisément si l'on a à faire à de la sorbite ou de la mannite, ou à un mélange dans lequel l'un de ces alcools prédomine. Le traitement par l'alcool d'un mélange de sorbite et de mannite permet bien d'éliminer la majeure partie de la mannite, mais ne permet pas une séparation quantitative.