

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 36 (1945)
Heft: 4-5

Artikel: Le dosage des méthylpentoses et des méthylpentosanes en présence de substances furfuroïdes
Autor: Torricelli, Alfred
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982822>

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: 05.05.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.— per Jahrgang. Preis einzelner Hefte Fr. 1.80
Suisse fr. 10.— par année. Prix des fascicules fr. 1.80

BAND XXXVI

1945

HEFT 4/5

Le dosage des méthylpentoses et des méthylpentosanes en présence de substances furfuroïdes

Par *Alfred Torricelli*

(Laboratoire du Service fédéral de l'hygiène publique à Berne)

Introduction

Pour doser les méthylpentoses en présence de pentoses nous ne disposons à ma connaissance que d'une seule méthode, celle de *B. Tollens* et *W. B. Ellet*¹⁾ dont le principe est le suivant:

Les glucides sont distillés d'après *Tollens* avec de l'acide chlorhydrique de concentration déterminée en vue de la transformation des pentoses et pentosanes en furfurole, et des méthylpentoses et méthylpentosanes en méthylfurfurole. On précipite ensuite les deux aldéhydes sous forme de furfurolophloroglucose et de méthylfurfurolophloroglucose dans le distillat obtenu. Le premier de ces produits de condensation étant presque insoluble dans l'alcool éthylique et le second s'y dissolvant au contraire facilement, cette différence de solubilité est utilisée pour les séparer l'un de l'autre. La détermination quantitative se fait gravimétriquement par pesée avant et après la séparation.

Pour le dosage dans des produits qui, tels que le vin par exemple, renferment un faible pourcentage de pentose (0,05 — 0,15 %) et de méthylpentose (moins de

0,05 %) on est obligé d'employer pour chaque essai une assez grande quantité de substance (250 à 400 cm³ dans le cas du vin), ce qui rend l'opération longue et fastidieuse.

On a reproché aussi à la méthode de *Tollens-Ellet* son manque de précision qui serait dû au fait que le furfuroolphloroglucide n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool éthylique. Cet inconvénient rend pour le moins indispensable l'emploi d'une quantité très grande de substance à analyser si l'on veut atteindre une précision suffisante.

Pour des recherches où un matériel n'abonde pas ou bien doit être pour d'autres raisons parcimonieusement épargné, comme c'est fréquemment le cas lorsqu'on est contraint d'effectuer de nombreux essais sur un même échantillon, l'emploi d'une méthode d'analyse à la fois précise et n'exigeant que de faibles quantités de substance à analyser est une condition inéluctable de réussite.

Comme on s'en rend aisément compte la seule méthode utilisable, tout intéressante et utile qu'elle soit, a des inconvénients sérieux qui constituent une entrave à toute étude précise des méthylpentoses dans des produits tels que le vin par exemple, ou pour des recherches biochimiques. Ces difficultés de dosage précis des méthylpentoses ou méthylpentosanes à côté des pentoses et pentosanes qui les accompagnent souvent dans la nature sont certainement à l'origine du manque d'études suffisantes sur ces glucides dans une direction visant la recherche des possibilités d'une amélioration du contrôle des denrées alimentaires.

Mes recherches tendant vers le perfectionnement nécessaire des méthodes de contrôle des vins m'ont incité en premier lieu à examiner la possibilité de trouver un nouveau procédé de dosage des méthylpentoses donnant des résultats précis tout en partant de très petites quantités du produit à analyser.

La méthode de microdosage présentée ici offre précisément les deux avantages désirés. Elle m'a permis d'atteindre le but visé chez les vins et son emploi pourra être généralisé non seulement dans le domaine du contrôle des denrées alimentaires mais aussi pour résoudre certains problèmes de biologie du plus haut intérêt.

Les perspectives offertes par une étude approfondie des pentoses et des méthylpentoses sont vastes en raison du rôle important joué par ces glucides et leurs combinaisons complexes, particulièrement en physiologie végétale.

Principes de la méthode

La méthode de dosage repose sur les constatations suivantes:

En chauffant des *pentoses* ou leurs dérivés à une température entre 135 et 150° en présence d'acide phosphorique concentré on obtient comme produit d'hydrolyse du *furfurol* que l'on peut isoler au fur et à mesure de sa production par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Le rendement en furfurol *est constant* pour un même glucide.

Les *méthylpentoses* et leurs dérivés livrent dans ces mêmes conditions du *méthylfurfurol* avec un rendement tout aussi constant.

Les *hexoses* et leurs dérivés donnent aussi naissance à du *furfurol* mais le rendement est dans ce cas beaucoup plus faible que pour les pentoses. D'après mes expériences le glucose, par exemple, ne livre qu'un dixième du furfurol obtenu d'une quantité équivalente d'arabinose. Pour le fructose, cétohexose connu pour être une bonne source d'oxyméthylfurfurol lorsqu'on l'hydrolyse, la production de furfurol est environ 80 fois plus petite que celle de l'arabinose. Mais le rendement en furfurol est toutefois ici aussi remarquablement constant pour un même glucide. Le saccharose, disaccharide composé de quantités équimoléculaires de fructose et de glucose, fournit du furfurol en quantité correspondant exactement à un mélange de ces deux hexoses à parties égales.

Le distillat du produit de l'hydrolyse des trois classes de glucides citées renferme donc d'une part le *furfurol* provenant des substances furfuroïdes (pentoses, hexoses et leurs dérivés), et de l'autre le *méthylfurfurol* issu des méthylpentoses et méthylpentosanes.

Par colorimétrie, en utilisant la méthode de microdosage que j'ai préconisée en son temps²⁾, basée sur la réaction colorée en rouge produite par le furfurol au contact d'acétate d'aniline, il est possible de déterminer très exactement le taux de cet aldéhyde. La présence du méthylfurfurol ne gêne aucunement le dosage effectué au stupho de Pulfrich.

L'oxyméthylfurfurol, que produisent en particulier les cétohexoses, ne peut se retrouver dans le distillat car c'est un produit non volatil, se décomposant probablement déjà entièrement dans le milieu de réaction en acide lévulique et en acide formique. Il ne gêne par conséquent plus les opérations à effectuer.

Pour doser le méthylfurfurol j'utilise la réaction donnée par de petites quantités de cet aldéhyde avec la phloroglucine au contact d'acide chlorhydrique concentré en milieu alcoolique, se manifestant par le développement d'une coloration jaune citron. Quant au furfurol, il réagit aussi dans ces conditions en produisant une coloration jaune orange sans provoquer de précipité. Mais les spectres d'absorption du furfurolphloroglucide et du méthylfurfurolphloroglucide présentent des différences caractéristiques. Ceci permet, au moyen du photolorimètre de Pulfrich, d'obtenir des courbes d'extinction distinctes reflétant l'absorption par ces substances des rayons lumineux pour des zones spectrales bien définies.

La *fig. 1* montre l'aspect des courbes d'extinction des solutions de furfurolphloroglucide et de méthylfurfurolphloroglucide obtenues avec le stupho Zeiss pour de mêmes quantités d'arabinose *A* (pentose) et de rhamnose *Rh* (méthylpentose) ainsi que pour un mélange de ces deux glucides.

Au moyen du filtre *S 47* de cet instrument on constate une forte absorption des rayons lumineux de cette longueur d'ondes (470 mμ) dans les deux cas, toutefois plus intense pour le méthylfurfurolphloroglucide. Avec le filtre *S 57*, par

contre, seul le furfurophloroglucide montre une absorption des rayons de cette longueur d'ondes moyenne de 570 m μ .

Ces constatations permettent d'admettre a priori la possibilité de déterminer le méthylfurfurol à côté du furfurol dans une même prise d'essai de distillat si l'on effectue au photolorimètre de Pulfrich des mesures avec les filtres pour ces deux longueurs d'ondes moyennes. Le taux du furfurol est donné par la valeur du chiffre d'extinction obtenu au filtre S 57 puisque celui-ci ne laisse

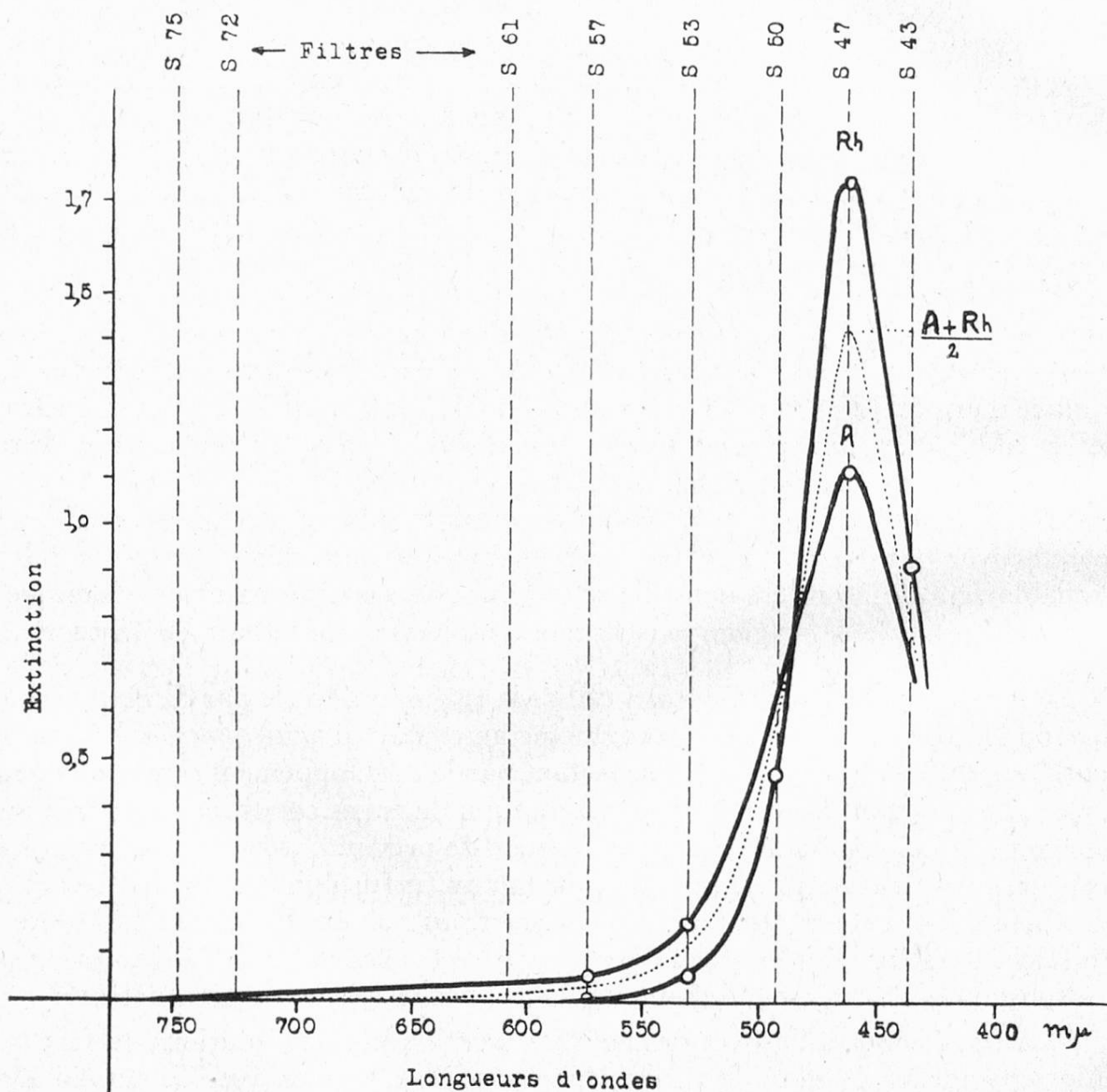


Fig. 1

Courbes d'absorption comparées des solutions de furfurophloroglucide et de méthylfurfurophloroglucide obtenues d'après Torricelli en partant de quantités équivalentes d'arabinose et de rhamnose.

filtrer que des rayons lumineux non absorbés par le méthylfurfurolphloroglucide. Quant au filtre S 47, il donne un chiffre d'extinction global furfurolphloroglucide + méthylfurfurolphloroglucide attendu que les deux phloroglucides en cause absorbent fortement les rayons lumineux de cette longueur moyenne d'ondes. La part d'extinction (E_f) qui doit être attribuée dans cette dernière mesure au furfurol peut être calculée du moment qu'on connaît le taux du furfurol par la mesure précédente faite au filtre S 57. Il suffit de soustraire cette valeur E_f de l'extinction totale E_t donnée par le filtre S 47 pour avoir l'extinction correspondant au méthylfurfurol seulement: $E_t - E_f = E_m$.

J'ai toutefois renoncé à présenter ici une méthode d'analyse basée sur ce principe attendu qu'une précision meilleure est atteinte lorsqu'on détermine séparément, sur deux prises d'essai d'un *même* distillat, d'une part le taux des furfuroïdes par ma méthode à l'acétate d'aniline, et de l'autre la somme furfuroïdes + méthylpentoses au moyen du nouveau procédé à la phloroglucine. De ces deux résultats analytiques on déduit avec une excellente précision le taux du méthylpentose.

Technique générale du dosage

Application à des solutions d'arabinose (pentose), de rhamnose (méthylpentose) et à des mélanges de ces glucides.

Cette technique comprend les trois opérations distinctes suivantes :

- I *Transformation par hydrolise des pentoses* (ou autres substances furfuroïdes) en furfurol *et des méthylpentoses* en méthylfurfurol.
- II A *Dosage du furfurol* des pentoses et autres furfuroïdes par voie colorimétrique après réaction avec l'acétate d'aniline.
- B *Dosage du méthylfurfurol* des méthylpentoses *ou de la somme furfurol + méthylfurfurol* par voie colorimétrique après réaction avec la phloroglucine.

1. Transformation des pentoses et des méthylpentoses en furfurol, respectivement en méthylfurfurol

Appareillage. — Pour cette opération on utilise avantageusement l'appareil à distiller représenté par la fig. 2. Le ballon à fond rond C, dans lequel s'effectue l'hydrolise, a une contenance de 100 cm³. Sa forme spéciale est visible sur le dessin. Au bouchon b en verre rodé est soudé, pour l'arrivée de la vapeur d'eau, un tube en verre a dont l'extrémité inférieure n'est distante que de deux millimètres du fond du ballon. Un thermomètre t_1 , à joint rodé, plonge jusqu'au fond du ballon et peut y être introduit à travers le bouchon b.

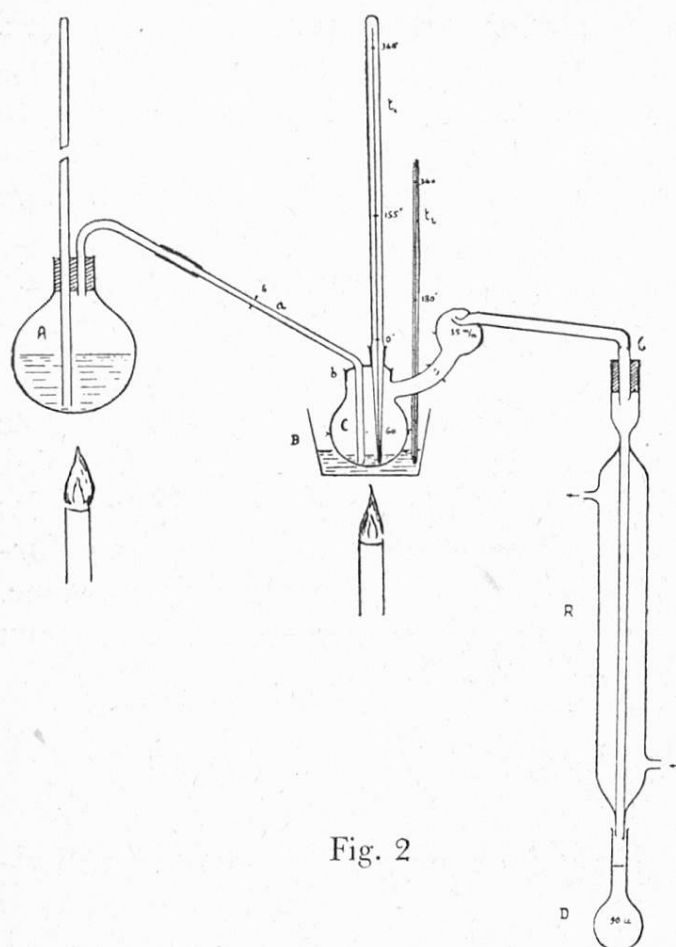


Fig. 2

Le ballon *A*, d'un litre environ de contenance, sert de générateur de vapeur d'eau. *A* est relié au cours de l'opération à *C* par un tube en caoutchouc.

R est un réfrigérant ordinaire à tube droit, relié à *C* par un bouchon de caoutchouc. Le produit de la distillation est recueilli dans un ballon jaugé *D*, de 50 cm³.

Le fond du ballon *C* plonge dans un vase en porcelaine *B* rempli d'acide sulfurique concentré technique. Un thermomètre *t*₂ permet de surveiller la température du bain.

Tous les autres détails susceptibles d'intéresser l'opérateur sont visibles sur la fig. 2.

Mode opératoire. — Introduire dans le ballon *C* un volume exactement mesuré de la solution à analyser contenant 5 mg au maximum d'un des deux glucides ou de leur mélange. On peut partir, lorsqu'il s'agit d'une substance insoluble dans laquelle doivent être déterminés ces glucides ou leurs dérivés, d'une quantité pesée. Le volume est complété à environ 15 cm³ avec de l'eau distillée et l'on ajoute 5 cm³ environ d'acide phosphorique concentré à 85 %. On mélange et met en place les appareils. Le ballon *A* est chauffé ensuite lentement jusqu'au point d'ébullition de l'eau pendant que le bain *B* est porté rapidement à une température avoisinant 160 à 170°. Le milieu de réaction en *C* ne tarde pas à distiller, et lorsque la température dans l'enceinte atteint 115° on commence de suite la distillation à la vapeur d'eau à l'aide du générateur *A*. Le chauffage des appareils est ensuite réglé de manière à obtenir les 50 cm³ de distillat dans l'espace de 20 à 25 minutes, la durée de la distillation étant comptée à partir du commencement de la condensation des vapeurs en *R*. Le bain *B* est chauffé de façon à atteindre aussi rapidement que possible à l'intérieur du ballon *C* une température de 150°, ne devant jamais dépasser 155°. La température en *C* doit avoir atteint au moins 135° avant la fin du passage des 25 premiers cm³ de distillat.

Le *distillat D* sert aux dosages du furfurol (méthode A) ainsi que de la somme furfurol + méthylfurfurol (méthode B) d'après les procédés suivants:

II. Dosages

A. Dosage du furfurol, respectivement des substances furfuroïques

Pour ce microdosage on applique la méthode de l'auteur publiée en 1941²⁾, reprise ici simplement dans ses détails et modifications indispensables à l'exécution pratique.

Au moyen d'une pipette graduée au $\frac{1}{100}$ de cm^3 introduire dans une éprouvette à pied exactement 1 cm^3 du distillat *D* (ou bien une quantité exactement mesurée entre 0,5 et 4 cm^3 , choisie de manière à avoir moins de 40 γ de furfurol dans la prise d'essai). Compléter le volume à 4 cm^3 avec de l'eau distillée si c'est nécessaire. Ajouter 12 cm^3 de réactif d'acétate d'aniline: mélange d'un volume d'aniline pure (Merck) et de 8 volumes d'acide acétique glacial pur (Merck) préparé extemporanément et refroidi à la température du laboratoire avant l'usage. Mélanger, noter l'heure, puis placer l'éprouvette à l'obscurité.

Préparer pendant ce temps une solution de compensation du réactif dilué en mélangeant 4 cm^3 d'eau distillée avec 12 cm^3 de réactif d'acétate d'aniline.

Au bout de 15 minutes retirer de l'obscurité la solution préparée pour l'examen. Elle aura pris une coloration rouge vif plus ou moins intense si elle contient du furfurol. La placer à main droite dans l'appareil, dans la cuvette de 30 mm d'épaisseur de couche du photolorimètre Pulfrich. La cuvette à gauche de l'instrument reçoit la solution de compensation du réactif dilué. On procède aux déterminations du chiffre d'extinction en faisant usage du filtre spectral à lumière bleue S 47. Des lectures sont effectuées *de cinq en cinq minutes*. Le tambour gradué de droite est mis au zéro, celui de gauche sert aux lectures. Avoir soin d'éteindre la lampe de l'instrument entre chaque lecture. L'intensité de la coloration rouge due à la présence du furfurol réagissant avec l'acétate d'aniline atteint son point culminant au bout d'un certain temps seulement. Après un arrêt au point culminant durant 5 à 10 minutes, ou davantage, la coloration diminue ensuite d'intensité, lentement. Le point culminant (maximum d'absorption des rayons lumineux) est généralement atteint entre les 25^e et 35^e minutes.

Pour connaître la quantité de furfurol contenue dans la solution examinée et le taux de celui-ci en %, ou encore le taux de l'arabinose, on fait usage de la *table 1* établie sur la base des résultats d'analyse de solutions d'arabinose pur de titre connu. Le chiffre d'extinction maximum obtenu est le seul qui doit être retenu pour consulter la table.

L'apparition dans le distillat de méthylfurfurol provenant de la présence éventuelle de méthylpentoses ou méthylpentosanes dans la substance analysée ne préjudicie d'aucune façon le résultat du dosage du furfurol car les déterminations

se font dans la zone spectrale de longueur moyenne d'ondes de 470 m μ où l'intensité de l'absorption des rayons lumineux n'est pas influencée par le méthylfurfurol.

B. Dosage du méthylfurfurol, respectivement des méthylpentoses et de leurs dérivés.

A l'aide d'une pipette graduée au $\frac{1}{100}$ de cm³ introduire dans un tube à essais une quantité exactement mesurée (0,5 à 2,0 cm³) du *distillat D*, volume déterminé par la teneur présumée en furfurol et en méthylfurfurol de ce distillat et choisi de manière à ce que l'extinction lue à l'appareil n'excède pas 1,600. Compléter cas échéant le volume exactement à 2 cm³ au moyen d'eau distillée. Introduire dans ces 2 cm³ de solution 14,0 cm³ d'alcool éthylique à 96°, puis 8,0 cm³ d'acide chlorhydrique pur concentré (P. s. 1,19) qu'on laisse s'écouler d'une burette à titrer. Mélanger et refroidir sous le jet du robinet, puis placer le tube à essais dans un bain d'eau à 20° durant 10 minutes environ. Au bout de ce temps ajouter 1,0 cm³ d'une solution de *phloroglucine* à 0,5 % dans de l'alcool éthylique à 96°, mélanger aussitôt et replacer le tube à essais dans son bain à 20° pendant 10 minutes. Le milieu de réaction prend progressivement une teinte jaune citron à jaune orange selon les quantités et proportions de furfurol et de méthylfurfurol en présence.

Au bout de la 15^e minute, comptée à partir du moment où a été ajoutée la *phloroglucine*, commencent les mesures optiques au photolorimètre de Pulfrich.

Dans l'intervalle on prépare une *solution de compensation* pour la seconde cuvette de l'instrument en procédant comme il vient d'être indiqué, mais où le distillat D est remplacé par de l'eau distillée.

La détermination photolorimétrique se fait de la manière suivante: Après avoir soigneusement vérifié la concordance parfaite des teintes des deux champs lumineux du colorimètre pour le filtre à rayons bleus S 47, on place à main gauche dans l'appareil la cuvette de 3 cm d'épaisseur de couche remplie avec la solution de compensation, et dans la cuvette à main droite la solution des furfurolphloroglucide et méthylfurfurolphloroglucide. Le tambour à main droite est placé au zéro et celui à main gauche sert aux lectures du chiffre d'extinction. Le chiffre d'extinction s'obtient en prenant chaque fois la moyenne d'au moins 5 lectures consécutives. On le désigne par ($E_f + E_m$) et il correspond à la somme furfurolphloroglucide + méthylfurfurolphloroglucide contenue dans la prise d'essai.

Le chiffre d'extinction déterminant pour le dosage est le chiffre moyen maximum obtenu au cours d'une succession de mesures effectuées à intervalles de 5 minutes dès la 15^e minute. Le maximum d'extinction est généralement atteint au bout de 20 à 25 minutes. L'intensité de l'absorption diminue ensuite très lentement. On fait avantageusement toujours deux essais parallèles avec le même distillat en les décalant dans le temps de deux à trois minutes. Les résultats doivent concorder s'il n'y a pas eu d'erreur de manipulation.

La rapidité avec laquelle se développent les deux réactions colorées n'est pas la même, sous d'autres conditions de température et de concentration des réactifs, pour le furfurool que pour le méthylfurfurool. Les conditions choisies pour la méthode permettent d'obtenir un développement régulier des deux réactions. Elles ont été étudiées de manière à atteindre au bout du même temps les deux maxima d'absorption. On a pu ainsi satisfaire aux exigences d'une méthode de dosage précise.

Il y a trois cas à considérer pour la détermination du taux du méthylpentose:

- a) La solution à analyser ne contient pas de furfuroïdes.
- b) La solution à analyser contient des furfuroïdes à côté du méthylpentose.
- c) La solution à analyser ne contient pas de méthylpentoses.

a) La solution à analyser ne contient pas de furfuroïdes

L'absence de furfuroïdes est révélée par une réaction négative à l'acétate d'aniline. Dans ce cas on obtient directement la teneur en méthylpentose en consultant la *table 3*.

Exemple: Le volume de la solution à analyser soumis à l'hydrolyse est de 10 cm³ (Q). Du distillat D obtenu on a prélevé 2 cm³ pour le dosage. Au stupho Pulfrich on trouve une extinction de 1,419 qui correspond dans la *table 3* à 82 γ de rhamnose. Le taux, en ‰, de ce méthylpentose se calcule au moyen de la formule suivante:

$$\text{Rhamnose } \text{‰} = \frac{\text{Rh } \gamma}{Q \cdot D \cdot 20} = 0,205$$

où Rhγ = quantité de rhamnose en γ trouvée dans la prise d'essai;
 Q = quantité, en cm³ ou en g, de substance prélevée pour l'analyse;
 D = nombre de cm³ du distillat D prélevés pour le dosage.

b) La solution à analyser contient des furfuroïdes à côté du méthylpentose

Exemple: Le dosage des furfuroïdes (méthode A) a révélé la présence de furfuroïdes et l'on a trouvé 0,16 ‰ de furfurool.

D'autre part le dosage de la somme furfurool + méthylfurfurool (méthode B) indique pour la cuvette de 3 cm du stupho Pulfrich une extinction (E_f + E_m) égale à 1,084, lue à l'instrument. Pour arriver à ce résultat analytique on est parti de 5 cm³ de solution à analyser (Q) et il a fallu prélever pour effectuer le dosage selon la méthode B 2 cm³ du distillat d'hydrolyse D.

Dans ces conditions, quelle est la teneur, exprimée en rhamnose, de la solution initiale?

On parvient au résultat cherché en calculant d'abord la quantité de furfurool contenue dans la prise d'essai du distillat employé pour le dosage B. Cette valeur s'obtient facilement à l'aide de la formule

$$F\gamma = T_f \cdot Q \cdot D \cdot 20$$

- où $F\gamma$ = quantité, en γ , de furfurool dans la prise d'essai du distillat D pour le dosage B;
 T_f = taux des furfuroïdes (exprimé en ‰ de furfurool) trouvé par le dosage A (réactif: acétate d'aniline);
 Q = quantité, en cm^3 ou en g, de substance prélevée pour l'analyse au départ;
 D = nombre de cm^3 du distillat D prélevés pour le dosage B (réactif: phloroglucine).

Une fois $F\gamma$ calculé ainsi (32 γ), il suffit de consulter la *table 2* où l'on lit l'extinction E_f correspondante, soit 0,572 pour l'exemple que nous avons pris.

En soustrayant ensuite E_f de $(E_f + E_m)$, c'est à dire de l'extinction lue à l'appareil, on a la valeur E_m , soit l'extinction correspondant au méthylfurfurool: $(E_f + E_m) - E_f = E_m = 0,512$.

Au moyen de la *table 3* on détermine finalement la teneur en méthylpentose, exprimée en rhamnose:

$$\text{Rhamnose } \text{‰} = \frac{Rh \gamma}{Q \cdot D \cdot 20} = \frac{27,5}{5 \times 2 \times 20} = 0,138.$$

c) La solution à analyser ne contient pas de méthylpentose

On constate l'absence de méthylfurfurool lorsque le chiffre d'extinction E_f calculé au moyen du taux du furfurool obtenu dans le dosage A est égal au chiffre d'extinction $(E_f + E_m)$ lu à l'instrument au cours du dosage B: $(E_f + E_m) - E_f = 0$.

Précision de la méthode

La précision et la sensibilité de la méthode sont mises en évidence par les résultats d'analyse de solutions pures ou mélangées de pentose (arabinose) et de méthylpentose (rhamnose) de titre connu. Pour l'arabinose on est parti d'un échantillon de *l-arabinose* pur Merck et pour le rhamnose d'un produit pur Geigy (rhamnose + 1 H_2O). Il faut se souvenir que le rhamnose cristallise avec une molécule d'eau. La *table 3* a été établie pour le rhamnose sans son eau de cristallisation (1 g rhamnose cristallisé = 0,901 g rhamnose).

Les résultats ont été les suivants en appliquant la technique ci-devant décrite:

1. Dosage du pentose dans des solutions pures d'arabinose

Les quatre déterminations suivantes ont été effectuées sur quatre solutions différentes préparées avec le même produit. Chacune des solutions I, II, III et IV a été hydrolysée selon la technique décrite et chaque distillat contenant le furfurool a ensuite servi pour deux dosages parallèles. La colonne *a* du tableau donne les

résultats analytiques de contrôle de la solution par mon procédé déjà connu à l'acétate d'aniline et la colonne *b* les résultats obtenus au moyen du nouveau procédé à la phloroglucine. Les déterminations faites par ces procédés différents concordent parfaitement. Il y a donc lieu de se déclarer satisfait des résultats obtenus aussi bien par l'une que par l'autre des méthodes.

	Solution No	Taux réel de la solution à analyser A ‰	Résultats analytiques		
			Taux trouvé Arabinose ‰		Ecart entre taux réel et taux ana- lytique ‰
			a (méthode A)	b (méthode B)	
1. 3 dosages parallèles avec le même distillat	I	0,250	0,250	0,248 } 0,251 } 0,250	0
2. dosage de contrôle de la solution mère	II a	0,500	0,500	0,503 } 0,505 } 0,504	+ 0,004
3 dosages parallèles avec le distillat de la solution II a diluée	II b	0,250	0,250	0,251 } 0,240 } 0,246	— 0,004
3. 3 dosages parallèles avec le même distillat	III	0,250	0,248	0,242 } 0,251 } 0,247	— 0,003
4. 3 dosages parallèles avec le même distillat	IV	0,125	0,125	0,126 } 0,125 } 0,126	+ 0,001

2. Dosage du méthylpentose dans des solutions pures de rhamnose

Ces essais démonstratifs comprennent 7 déterminations dans des solutions différentes en partant du même produit. Chaque distillat contenant le méthylfurfurol provenant de l'hydrolise du rhamnose a servi à deux dosages parallèles de cet aldéhyde. Les résultats figurent dans la colonne *b* du tableau. La colonne *a* groupe les résultats de dosage du furfurol dans ces mêmes distillats afin de bien montrer que la présence de méthylfurfurol ne gêne d'aucune façon le dosage du furfurol lorsqu'il est effectué au moyen du procédé à l'acétate d'aniline.

Ces résultats sont à considérer comme très satisfaisants.

	Solution No	Taux réel de la solution à analyser, en ‰ Rhamnose	Résultats analytiques		
			a Furfurol, taux trouvé	b Rhamnose, taux trouvé en ‰	Ecart entre taux réel et taux ana- lytique ‰
1. 2 dosages parallèles avec le même distillat	I	0,25	0	0,253 } 0,250 } 0,252	+0,002
2. id.	II	0,25	0	0,259 } 0,259 } 0,259	+0,009
3. id.	III	0,25	0	0,243 } 0,243 } 0,243	-0,007
4. id.	IV	0,25	0	0,246 } 0,249 } 0,248	-0,002
5. id.	V	0,125	0	0,123 } 0,127 } 0,125	0
6. id.	VI	0,50	0	0,499 } 0,500 } 0,500	0
7. id.	VII	0,50	0	0,508 } 0,508 } 0,508	+0,008

3. Dosage du rhamnose et de l'arabinose dans une solution mélange de ces glucides

Les 5 déterminations suivantes ont été effectuées sur cinq solutions différentes préparées avec les mêmes échantillons d'arabinose et de rhamnose. Dans trois cas sur cinq il a été fait des dosages parallèles sur le même distillat d'hydrolyse. L'arabinose a été dosé au moyen de mon procédé à l'acétate d'aniline (méthode A) et le rhamnose d'après mon nouveau procédé à la phloroglucine (méthode B). Les résultats obtenus sont excellents. La précision recherchée lors de la mise en œuvre de la méthode est atteinte.

	Solution No	Taux réels des solutions à analyser		Résultats analytiques		
		Ara- binose ‰	Rham- nose ‰	Ara- binose ‰	Rham- nose ‰	Ecart entre taux réel et taux ana- lytique du rhamnose
1. Dosages parallèles doubles avec le même distillat	I	0,125	0,125	{ 0,125 0,124	0,127 0,130	+0,004
2. Dosages non répétés	II	0,125	0,125	0,125	0,125	0
3. Dosages parallèles doubles avec le même distillat	III	0,250	0,125	{ 0,251 0,250	0,125 0,130	+0,003
4. Dosages non répétés	IV	0,500	0,250	0,497	0,247	—0,003
5. Dosages en partie doubles, avec le même distillat	V	0,030	0,500	0,030	{ 0,500 0,498	—0,001

Applications des méthodes de dosage des furfuroïdes et des méthylpentoses

La présence de méthylpentoses ou de leurs dérivés complexes est signalée dans de nombreux produits végétaux où nous les rencontrons en compagnie de furfuroïdes les plus divers. Ces furfuroïdes ne sont pas seulement des pentoses ou des hexoses, mais peuvent être aussi, comme par exemple c'est le cas pour le jus de raisin et le vin, des produits de la désagrégation de la protopectine du raisin tels que pectine, arabane, acide polygalacturonique ou galacturonique.

J'ai appliqué avec succès ma méthode de dosage des méthylpentoses aux vins et une étude paraîtra prochainement à ce sujet.

Nous avons vu que les rendements en furfurol des furfuroïdes sont constants pour une même combinaison chimique, mais présentent des différences considérables lorsqu'on passe d'une substance à l'autre. Cela autorise d'envisager des applications utiles pour le contrôle de certaines denrées alimentaires. Le plus haut rendement en furfurol a été constaté chez le xylose, pentose pour lequel il atteint le 100 % du rendement théorique.

Dans les céréales l'enveloppe du grain est riche en furfuroïdes à haut rendement en furfurol (pentosanes) tandis qu'à l'intérieur du grain abonde l'amidon, un furfuroïde à faible rendement. En dosant le furfurol produit à l'hydrolyse d'une farine je pense qu'on tirerait des conclusions utiles sur son degré de blutage. Cette question est à étudier. Ce simple exemple est cité ici en passant afin d'aiguiller les recherches d'applications possibles.

Dans chaque cas d'application de mes deux méthodes générales de dosage il est nécessaire d'identifier préalablement la nature des furfuroïdes en présence desquels on se trouve. A-t-on par exemple affaire à des hexoses ou à quelque autre de leurs dérivés polysaccharides alors qu'on désire doser les pentoses seulement, il faut dans ce cas éliminer les premiers par fermentation alcoolique. Les pentoses et leurs dérivés ne sont ainsi pas touchés.

Cherche-t-on à déterminer un méthylpentose en présence de pentoses et d'hexoses, il est alors préférable, voire même parfois nécessaire, d'éliminer ces derniers au moins partiellement lorsqu'ils sont trop abondants par rapport au méthylpentose à doser.

L'application de ces deux méthodes de dosage n'est certainement pas limitée au domaine d'études purement scientifiques de phénomènes biochimiques des règnes animal et végétal, mais peut être étendue, comme on vient de le signaler, au contrôle des denrées alimentaires.

Résumé

Il est donné connaissance d'une nouvelle méthode de dosage des méthylpentoses et méthylpentosanes en présence de pentoses ou d'autres substances furfuroïdes. Ce procédé de microdosage colorimétrique repose sur les bases suivantes:

Les furfuroïdes (substances livrant du furfurool à l'hydrolyse) et les méthylpentoses sont transformés par hydrolyse avec H_3PO_4 conc. en furfurool resp. méthylfurfurool. Par distillation à la vapeur d'eau on sépare ces aldéhydes aisément au fur et à mesure de leur production. Dans le distillat on peut doser d'une part le furfurool par voie colorimétrique au photomètre *Pulfrich* d'après le procédé déjà publié par l'auteur (réaction avec l'acétate d'aniline), et de l'autre la somme furfurool + méthylfurfurool par dosage colorimétrique au moyen du même instrument sous forme de furfuroolphloroglucide et de méthylfurfuroolphloroglucide. Les différences enregistrées aux dosages permettent d'établir avec exactitude le taux du méthylpentose.

Bien que les substances furfuroïdes ne gênent pas la détermination il est toutefois nécessaire de détruire par fermentation alcoolique la masse des hexoses lorsque ceux-ci sont trop abondants par rapport aux méthylpentoses. Les méthylpentoses ne sont pas touchés par cette fermentation.

La méthode est précise. L'écart dans le résultat final avec le taux réel du rhamnose pour un mélange de ce glucide avec des furfuroïdes est inférieur à 0,01 % lorsque la prise d'essai au départ pour l'analyse renferme moins de 5 mg de méthylpentose et que le taux ne dépasse pas 1 %.

La nouvelle méthode présente des avantages considérables sur l'unique procédé utilisable connu à ce jour, celui de *Tollens*: utilisation pour l'analyse d'une quantité minime de substance (25 à 40 fois moins), précision beaucoup plus

grande, technique rapide, possibilité d'application à l'étude de produits dont on ne dispose pas en grande quantité (essais biochimiques).

Zusammenfassung

Es wird eine neue Bestimmungsmethode für Methylpentosen und -pentosane in Gegenwart von Pentosen und andern Furfurol abspaltenden Stoffen mitgeteilt. Das Prinzip dieser kolorimetrischen Mikromethode ist folgendes:

Die Furfurol abspaltenden Stoffe und die Methylpentosen werden durch Hydrolyse mit konz. H_3PO_4 in Furfurol bzw. Methylfurfurol übergeführt. Durch eine Wasserdampfdestillation können diese Aldehyde bei ihrer Entstehung leicht abgetrennt werden. Im Destillat bestimmt man, im Stufenthotometer nach *Pulfrich*, einerseits das Furfurol nach dem vom Autor bereits veröffentlichten Verfahren (Reaktion mit Anilinacetat) und anderseits die Summe Furfurol + Methylfurfurol als Phloroglucide. Die Differenz aus beiden Bestimmungen ermöglicht es, den Methylpentosegehalt genau festzustellen.

Wenn auch die Furfurol abspaltenden Substanzen die Bestimmung nicht stören, ist es doch angezeigt, die Hauptmenge der Hexosen durch eine alkoholische Gärung zu zerstören, wenn sie im Verhältnis zu den Methylpentosen überwiegen. Die Methylpentosen werden durch diese Gärung nicht berührt.

Die Methode gibt genaue Resultate. Die Differenz zwischen der gefundenen und der effektiv vorhandenen Menge Rhamnose in einer Mischung dieses Kohlehydrats mit Furfurol abspaltenden Stoffen beträgt weniger als 0,01 ‰, wenn von einer weniger als 5 mg Methylpentose enthaltenden Substanzmenge ausgegangen wird, deren Methylpentosegehalt nicht über 1 ‰ liegt.

Die neue Methode bietet gegenüber dem einzigen bisher brauchbaren Verfahren von *Tollens* folgende beträchtliche Vorteile:

25—40 mal kleinere Ausgangsmenge, viel grössere Genauigkeit, rascher Arbeitsgang, Anwendungsmöglichkeit auf Substanzen, von welchen nur kleine Mengen zur Verfügung stehen (z. B. für biochemische Versuche).

Bibliographie

- ¹⁾ Bömer, Handbuch der Lebensmittelchemie, II/2, 934.
- ²⁾ Torricelli, Ces Trav. **32**, 217 (1941).

Table 1
Correspondance entre la teneur en furfuroïdes
(exprimés en arabinose et en furfurol) et le chiffre d'extinction
fourni par la réaction à l'acétate d'aniline

Stupho Pulfrich
S 47

Extinction E (lue à l'instrument avec cuvette de 3 cm)	Coefficient d'extinction k	Furfurol valeur absolue en γ	valeur absolue en γ	Arabinose en ‰ lorsque Q = 10 cm ³ et D =			
				1 cm ³	2 cm ³	3 cm ³	4 cm ³
0,034	0,011		2	0,01	0,005		
0,068	0,023		4	0,02	0,01		
0,102	0,034		6	0,03		0,01	
0,136	0,045		8	0,04	0,02		0,01
0,170	0,057	3,7	10	0,05			
0,205	0,068		12	0,06	0,03	0,02	
0,240	0,080		14	0,07			
0,275	0,091		16	0,08	0,04		0,02
0,310	0,103		18	0,09		0,03	
0,340	0,113	7,4	20	0,10	0,05		
0,373	0,124		22	0,11			
0,406	0,135		24	0,12	0,06	0,04	0,03
0,439	0,146		26	0,13			
0,472	0,157		28	0,14	0,07		
0,505	0,168	11,1	30	0,15		0,05	
0,535	0,178		32	0,16	0,08		0,04
0,565	0,188		34	0,17			
0,595	0,198		36	0,18	0,09	0,06	
0,625	0,208		38	0,19			
0,655	0,218	14,8	40	0,20	0,10		0,05
0,684	0,228		42	0,21		0,07	
0,713	0,238		44	0,22	0,11		
0,741	0,247		46	0,23			
0,770	0,257		48	0,24	0,12	0,08	0,06
0,799	0,266	18,5	50	0,25			
0,826	0,275		52	0,26	0,13		
0,853	0,284		54	0,27		0,09	
0,880	0,293		56	0,28	0,14		0,07
0,907	0,302		58	0,29			
0,934	0,311	22,2	60	0,30	0,15	0,10	

Table 1 (suite)

0,960	0,320		62	0,31			
0,985	0,328		64	0,32	0,16		0,08
1,010	0,337		66	0,33		0,11	
1,035	0,345		68	0,34	0,17		
1,060	0,353	25,9	70	0,35			
1,084	0,361		72	0,36	0,18	0,12	0,09
1,108	0,369		74	0,37			
1,132	0,377		76	0,38	0,19		
1,156	0,385		78	0,39		0,13	
1,180	0,393	29,6	80	0,40	0,20		0,10
1,204	0,401		82	0,41			
1,228	0,409		84	0,42	0,21	0,14	
1,252	0,414		86	0,43			
1,276	0,425		88	0,44	0,22		0,11
1,300	0,433	33,3	90	0,45		0,15	
1,324	0,441		92	0,46	0,23		
1,348	0,449		94	0,47			
1,372	0,457		96	0,48	0,24	0,16	0,12
1,396	0,465		98	0,49			
1,420	0,473	37,0	100	0,50	0,25	0,167	0,125

Le lieu des chiffres d'extinction n'est pas une droite, mais une ligne légèrement incurvée.

Les formules suivantes peuvent être utilisées pour calculer les taux de furfurool et d'arabinose:

$$\text{Arabinose } \% = \frac{A \gamma}{20 \cdot Q \cdot D}$$

$$\text{Furfurool } \% = \frac{A \gamma \cdot 0,37}{20 \cdot Q \cdot D}$$

où $A \gamma$ = arabinose, valeur absolue donnée par la table en γ ;
 Q = quantité, en cm^3 ou en g, de substance prise au départ pour l'analyse;
 D = nombre de cm^3 prélevés sur le distillat D pour le dosage.

Table 2

*Correspondance entre la teneur en furfuroïdes
(exprimés en arabinose et en furfurool) et le chiffre d'extinction
de la solution de furfuroolphloroglucide*

Stupho Pulfrich
S 47

Extinction E_f lue à l'instru- ment avec la cuvette de 3 cm	Coefficient d'extinction k_f	Furfurool valeur absolue en γ	valeur absolue en γ	Arabinose en ‰ lorsque $Q = 10 \text{ cm}^3$ et $D =$	
				1 cm ³	2 cm ³
0,019	0,006		1		
0,038	0,013		2	0,01	
0,057	0,019		3		
0,076	0,025	1,5	4	0,02	0,01
0,095	0,031		5		
0,114	0,038		6	0,03	
0,133	0,044		7		
0,152	0,051	3,0	8	0,04	0,02
0,171	0,057		9		
0,190	0,063		10	0,05	
0,208	0,069		11		
0,226	0,075	4,4	12	0,06	0,03
0,244	0,081		13		
0,262	0,087		14	0,07	
0,280	0,093		15		
0,298	0,099	5,9	16	0,08	0,04
0,316	0,105		17		
0,334	0,111		18	0,09	
0,352	0,117		19		
0,370	0,123	7,4	20	0,10	0,05
0,387	0,129		21		
0,404	0,135		22	0,11	
0,421	0,140		23		
0,438	0,146	8,9	24	0,12	0,06
0,455	0,151		25		
0,472	0,157		26	0,13	
0,489	0,163		27		
0,506	0,169	10,4	28	0,14	0,07
0,523	0,174		29		
0,540	0,180		30	0,15	

Table 2 (suite)

0,556	0,185		31		
0,572	0,191	11,8	32	0,16	0,08
0,588	0,196		33		
0,604	0,201		34	0,17	
0,620	0,207		35		
0,636	0,212	13,3	36	0,18	0,09
0,652	0,217		37		
0,668	0,223		38	0,19	
0,684	0,228		39		
0,700	0,233	14,8	40	0,20	0,10
0,716	0,239		41		
0,731	0,244		42	0,21	
0,747	0,249		43		
0,762	0,254	16,3	44	0,22	0,11
0,778	0,259		45		
0,793	0,264		46	0,23	
0,809	0,270		47		
0,824	0,275	17,8	48	0,24	0,12
0,840	0,280		49		
0,855	0,285		50	0,25	
0,870	0,290		51		
0,884	0,295	19,2	52	0,26	0,13
0,899	0,300		53		
0,914	0,305		54	0,27	
0,929	0,310		55		
0,943	0,314	20,7	56	0,28	0,14
0,958	0,319		57		
0,973	0,324		58	0,29	
0,987	0,329		59		
1,002	0,334	22,2	60	0,30	0,15
1,017	0,339		61		
1,031	0,344		62	0,31	
1,046	0,349		63		
1,061	0,354	23,7	64	0,32	0,16
1,076	0,359		65		
1,090	0,363		66	0,33	
1,105	0,368		67		
1,120	0,373	25,2	68	0,34	0,17
1,134	0,378		69		
1,149	0,383		70	0,35	

Table 2 (suite)

1,164	0,388		71		
1,178	0,393	26,6	72	0,36	0,18
1,193	0,398		73		
1,208	0,403		74	0,37	
1,223	0,408		75		
1,237	0,412	28,1	76	0,38	0,19
1,252	0,417		77		
1,267	0,422		78	0,39	
1,281	0,427		79		
1,296	0,432	29,6	80	0,40	0,20
1,311	0,437		81		
1,325	0,441		82	0,41	
1,340	0,447		83		
1,355	0,452	31,1	84	0,42	0,21
1,370	0,457		85		
1,384	0,461		86	0,43	
1,399	0,466		87		
1,414	0,471	32,6	88	0,44	0,22
1,428	0,476		89		
1,443	0,481		90	0,45	
1,458	0,486		91		
1,472	0,491	34,0	92	0,46	0,23
1,487	0,496		93		
1,502	0,501		94	0,47	
1,517	0,506		95		
1,531	0,510	35,5	96	0,48	0,24
1,546	0,515		97		
1,561	0,520		98	0,49	
1,575	0,525		99		
1,590	0,530	37,0	100	0,50	0,25

Lorsque Q ou D diffèrent des valeurs indiquées sur la table, on calcule le taux de l'arabinose et du furfurool au moyen des formules suivantes:

$$\text{Arabinose } \% = \frac{A \gamma}{Q \cdot D \cdot 20}$$

$$\text{Furfurool } \% = \frac{F \gamma}{Q \cdot D \cdot 20} \quad \text{ou} \quad \frac{A \gamma \cdot 0,37}{Q \cdot D \cdot 20}$$

dans lesquelles

- $A \gamma$ = arabinose, valeur absolue en γ , donnée par la table;
 $F \gamma$ = furfurool, valeur absolue en γ , donnée par la table;
 Q = quantité, en cm^3 ou en g, de substance prélevée pour l'analyse au départ;
 D = nombre de cm^3 du distillat D prélevés pour le dosage.

Table 3
Correspondance entre la teneur en méthylpentose (rhamnose)
et le chiffre d'extinction de la solution de
méthylfurfurolphloroglucide

Stupho Pulfrich
S 47

Extinction E_m lue à l'instrument avec la cuvette de 3 cm	Coefficient d'extinction k_m	Rhamnose valeur absolue en γ	Rhamnose en ‰ lorsque $Q = 10 \text{ cm}^3$ et $D =$	
			1 cm ³	2 cm ³
0,019	0,006	1		
0,038	0,013	2	0,01	
0,056	0,019	3		
0,075	0,025	4	0,02	0,01
0,094	0,031	5		
0,113	0,038	6	0,03	
0,132	0,044	7		
0,150	0,050	8	0,04	0,02
0,169	0,056	9		
0,188	0,063	10	0,05	
0,207	0,069	11		
0,226	0,075	12	0,06	0,03
0,244	0,081	13		
0,263	0,088	14	0,07	
0,282	0,094	15		
0,301	0,100	16	0,08	0,04
0,320	0,107	17		
0,338	0,113	18	0,09	
0,357	0,119	19		
0,376	0,125	20	0,10	0,05
0,395	0,131	21		
0,414	0,138	22	0,11	
0,432	0,144	23		
0,451	0,150	24	0,12	0,06
0,470	0,157	25		
0,487	0,162	26	0,13	
0,504	0,168	27		
0,522	0,174	28	0,14	0,07
0,539	0,180	29		
0,556	0,185	30	0,15	

Table 3 (suite)

0,573	0,191	31		
0,590	0,197	32	0,16	0,08
0,608	0,203	33		
0,625	0,208	34	0,17	
0,642	0,214	35		
0,659	0,220	36	0,18	0,09
0,676	0,225	37		
0,694	0,231	38	0,19	
0,711	0,237	39		
0,728	0,243	40	0,20	0,10
0,745	0,248	41		
0,762	0,254	42	0,21	
0,780	0,260	43		
0,797	0,266	44	0,22	0,11
0,814	0,271	45		
0,831	0,277	46	0,23	
0,848	0,283	47		
0,866	0,289	48	0,24	0,12
0,883	0,294	49		
0,900	0,300	50	0,25	
0,916	0,305	51		
0,933	0,311	52	0,26	0,13
0,949	0,316	53		
0,965	0,322	54	0,27	
0,981	0,327	55		
0,998	0,333	56	0,28	0,14
1,014	0,338	57		
1,030	0,343	58	0,29	
1,046	0,349	59		
1,063	0,354	60	0,30	0,15
1,079	0,360	61		
1,095	0,365	62	0,31	
1,111	0,370	63		
1,127	0,376	64	0,32	0,16
1,144	0,381	65		
1,160	0,387	66	0,33	
1,176	0,392	67		
1,192	0,397	68	0,34	0,17
1,209	0,403	69		
1,225	0,408	70	0,35	

Table 3 (suite)

1,241	0,414	71		
1,257	0,419	72	0,36	0,18
1,274	0,425	73		
1,290	0,430	74	0,37	
1,306	0,435	75		
1,322	0,441	76	0,38	0,19
1,338	0,446	77		
1,355	0,452	78	0,39	
1,371	0,457	79		
1,387	0,462	80	0,40	0,20
1,403	0,468	81		
1,419	0,473	82	0,41	
1,435	0,478	83		
1,451	0,484	84	0,42	0,21
1,468	0,489	85		
1,484	0,495	86	0,43	
1,500	0,500	87		
1,516	0,505	88	0,44	0,22
1,532	0,511	89		
1,548	0,516	90	0,45	
1,565	0,522	91		
1,581	0,527	92	0,46	0,23
1,597	0,532	93		
1,613	0,538	94	0,47	
1,629	0,543	95		
1,645	0,548	96	0,48	0,24
1,662	0,554	97		
1,678	0,559	98	0,49	
1,694	0,565	99		
1,710	0,570	100	0 50	0 25

Lorsque Q ou D diffèrent des valeurs indiquées sur la table, on calcule le taux du rhamnose au moyen de la formule suivante:

$$\text{Rhamnose } \% = \frac{\text{Rh } \gamma}{Q \cdot D \cdot 20}$$

où Rh γ = rhamnose, valeur absolue en γ , donnée par la table;
Q = quantité, en cm³ ou en g, de substance prélevée pour l'analyse au départ;
D = nombre de cm³ du distillat D prélevés pour le dosage.