



HAL
open science

Observations sur la méthode de Gabriel Bertrand pour le dosage des sucres réducteurs

Daniel Bourdon, Henri Gielfrich

► **To cite this version:**

Daniel Bourdon, Henri Gielfrich. Observations sur la méthode de Gabriel Bertrand pour le dosage des sucres réducteurs. Sciences Agronomiques Rennes, 1972. hal-02308956

HAL Id: hal-02308956

<https://hal.science/hal-02308956>

Submitted on 8 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

OBSERVATIONS SUR LA MÉTHODE DE GABRIEL BERTRAND POUR LE DOSAGE DES SUCRES RÉDUCTEURS

par

Daniel BOURDON et Henri GIELFRICH

Chimie, E.N.S.A. Rennes

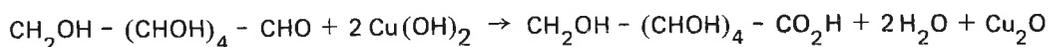
On sait que Gabriel BERTRAND (5) a laissé son nom à une méthode aujourd'hui très répandue, considérée comme officielle, qui consiste à oxyder le sucre réducteur au moyen d'une liqueur du type Barreswill-Fehling, solution cuivrique contenant de la soude et du sel de Rochelle. Au bout d'un temps de réduction de 3 minutes à la température de l'ébullition, l'oxyde cuivreux est dissous en milieu acide en présence de Fe^{3+} en excès. On titre Fe^{2+} formé, par le permanganate de potassium. Il est possible, d'après BEVILLARD (6) de substituer à la liqueur ferrique oxydante, soit le réactif arsénomolybdique, soit le réactif sulfovanadique. Enfin, l'oxyde cuivreux a été également dosé volumétriquement après dissolution dans le bichromate de sodium (20) ou dans le sulfate cérique (35), l'excès de liqueur oxydante est déterminé dans les deux cas, à l'aide d'une solution de sulfate ferreux en utilisant la ferrophénanthroline comme indicateur.

Ainsi, la méthode préconisée par Gabriel Bertrand est une méthode dite indirecte "à redissolution", tandis que les techniques publiées par BARRESWILL (2) puis FEHLING (17) sont des méthodes directes, la réduction complète de l'ion cuivrique est observée d'après la disparition de la couleur bleue du réactif. Une variante du procédé de Fehling est obtenue avec l'usage d'une liqueur cuivrique modifiée par addition de ferrocyanure de potassium (10) ou de thiocyanate de potassium (4) ou de bleu de méthylène (16), ces divers adjuvants facilitent l'appréciation du terme de la réaction sucre-cuivre.

Les méthodes précitées ne procurent pas une réponse stoechiométrique^(x), elles donnent cependant des valeurs reproductibles dans des conditions déterminées, souvent même avec une précision comparable à celle des méthodes classiques (21).

(x) - Il en va différemment des méthodes utilisant l'oxydation par l'iode en liqueur alcaline (7) (13) ou par l'acide périodique (14). Ces méthodes sont stoechiométriques, se laissant exprimer par une équation simple, conforme aux lois idéales de la Chimie générale.

Considérons l'équation théorique de l'oxydation du glucose en acide gluconique :



D'après cela, une prise d'essai de 50 mg de glucose devrait fixer 4,44 mg d'oxygène emprunté à CuO et réduire 35,2 mg de cuivre, précipité à l'état de Cu₂O. Or l'expérience montre que le réactif de Fehling (qui contient 34,65 g l⁻¹ de sulfate cuivrique pentahydraté) permet une oxydation de 5 mg de sucre par millilitre. Le titre du réactif est calculé d'après la proposition de Fehling : une molécule de sucre (180 g) réduit exactement 10 équivalents de cuivre, soit 317,5 g tandis que l'oxydation du glucose en acide gluconique fait intervenir seulement 4 équivalents ou 127 g de cuivre.

Expérimentalement donc, la prise d'essai de 50 mg de sucre réduira : $317,5 \text{ g} \times 0,05/180 = 88,2 \text{ mg}$ de cuivre. Ainsi, la quantité d'oxygène réellement consommée par le glucose équivaut à $88,2/35,2 = 2,5$ fois la quantité théorique. Il en résulte que la réaction qui se déroule est très différente de la transformation du glucose en acide aldonique correspondant.

Autre détail d'importance : Fehling assigne un certain pouvoir réducteur à chacun des sucres. Ainsi 10 ml de sa liqueur oxydante sont décolorés par 0,05 g de sucre inverti ; 0,0489 de glucose ; 0,0526 de fructose ; 0,0532 de galactose ; 0,0753 de raffinose inverti ; 0,0789 de lactose ; 0,0802 de maltose ; 0,0856 de mélibiose. En réalité, ces pouvoirs réducteurs ne sont pas constants, ils varient avec la concentration de la solution sucrée, la composition et l'alcalinité de la liqueur oxydante, la durée et l'intensité du chauffage, etc. . . C'est pourquoi il faut, pour chaque méthode, utiliser les valeurs indiquées par les auteurs. En particulier, EYNON et LANE (16) apportent un correctif qui tient compte du volume de solution sucrée utilisé.

On admet aujourd'hui que la réduction des liqueurs cuivriques ne s'effectue pas directement par les groupes aldéhyde et cétone mais au moins en partie par des dérivésène-diols des sucres, comme les réductones qui apparaissent au cours du chauffage en milieu alcalin, et peut-être d'autres substances analogues, d'après les travaux de WURMSER (37) et de von EULER (15).

ROCHE (29) rapporte que la décomposition des hexoses en milieu alcalin met en jeu deux phénomènes différents : l'interconversion entre glucose, fructose et mannose, c'est-à-dire la réaction de LOBRY de BRUYN et VAN ECKENSTEIN (22) et la dégradation proprement dite des sucres qui est génératrice d'acides organiques (33). MOTTARD (24) a fait une étude très poussée de la cinétique du phénomène et ROCHE (29) a examiné les résultats du point de vue de la technologie sucrière.

RELATIONS SUCRE-CUIVRE DES TABLEAUX DE GABRIEL BERTRAND.

On sait qu'avec l'emploi de liqueurs cuivriques fortement alcalines, selon le procédé de G. BERTRAND (5) il n'y a pas proportionnalité entre la dose de sucre réducteur et la quantité de cuivre réduit. Aussi l'auteur a-t-il établi une table de correspondance pour chacun des oses et diholosides réducteurs qu'il a étudiés : glucose, sucre inverti, galactose, mannose, sorbose, arabinose, maltose anhydre, lactose anhydre, xylose, et un triose : la dihydroxyacétone.

Le tableau I indique, pour chaque dose de sucre (10, 20, 30, 40, 50, 100 mg) contenue dans les 20 ml de solution sucrée, la quantité correspondante de cuivre réduite par 1 mg de l'ose ou du diholoside considéré.

Tableau I

Procédé G. Bertrand. Action réductrice comparée des sucres sur le cuivre.

a) - Dose de sucre (en mg)	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
b) - Cuivre réduit (mg) pour 1 mg de sucre :											
Sucre inverti	2.06	2,02	—	1,98	1,94	1,91	1,88	1,84	1,82	1,79	1,76
Glucose	2.04	2,0	—	1,97	1,94	1,91	1,88	1,85	1,83	1,80	1,78
Mannose	2.07	2,02	—	1,98	1,95	1,92	1,89	1,86	1,84	1,81	1,79
Galactose	1,93	1,90	—	1,87	1,85	1,82	1,80	1,79	1,77	1,75	1,74
Sorbose	1.54	1,52	—	1,51	1,50	1,48	1,47	1,46	1,45	1,44	1,43
Arabinose	2.12	2,09	—	2,07	2,04	2,01	1,99	1,96	1,94	1,92	1,9
Maltose anhydre	1.12	1,10	—	1,10	1,10	1,10	1,09	1,09	1,09	1,09	1,08
Lactose anhydre	1.44	1,42	—	1,40	1,38	1,37	1,36	1,34	1,33	1,32	1,31
Xylose	2.01	1,98	—	1,96	1,93	1,91	1,89	1,87	1,84	1,82	1,80
Dihydroxyacétone	1,3	—	1,37	—	—	1,38	—	—	—	—	—

Les valeurs observées démontrent les faits suivants :

1) - Le glucose et le mannose, épimères, réduisent sensiblement comme le sucre inverti qui contient 50 % de leur cétose commun, le fructose. Cette concordance des pouvoirs réducteurs est liée à la réaction de Lobry de Bruyn, qui se produit facilement en milieu alcalin.

2) - Le rapport cuivre réduit/sucre diminue progressivement avec la concentration de l'ose. Une faible dose de sucre consomme proportionnellement plus d'oxygène qu'une quantité élevée. Cependant, cette remarque ne s'applique pas au maltose qui fournit une réponse proche de la proportionnalité, non plus qu'au triose, la dihydroxyacétone pour laquelle le rapport est inversé (G. Bertrand, n'ayant donné, il est vrai, que des indications fragmentaires pour le triose).

3) - A faible concentration, 10 à 30 mg, le glucose réduit un peu moins de cuivre que le sucre inverti. Pour une concentration moyenne, 40 à 60 mg, ces deux sucres ont le même pouvoir réducteur. Si la concentration est plus élevée, 70 à 100 mg, le glucose est légèrement plus réducteur. En tout cas, ces variations sont minimes, vraisemblablement parce que la réaction Lobry de Bruyn aboutit à des proportions stables de glucose et de fructose. Et l'on peut, en pratique, utiliser indifféremment la table du glucose ou celle du sucre inverti pour exprimer l'intensité teneur d'un extrait en sucres réducteurs totaux. Néanmoins, pour des raisons traditionnelles et aussi par logique, on choisit généralement la table du sucre inverti pour calculer les glucides totaux lorsqu'on a affaire à des extraits qui renferment, outre les oses préexistants (glucose et fructose), du saccharose qui, précisément, livre du sucre inverti par son hydrolyse et qui est l'un des grands oligosides de la Nature, avec le raffinose, le stachyose, le tréhalose.

Pour ce qui concerne la précision qu'il est possible d'attendre de la méthode classique de Gabriel Bertrand, le chanoine COLIN (12) estimait que les dosages calculés d'après la table relative au sucre inverti sont approchés au 1/50ème dans la région moyenne de la courbe, l'erreur est plus forte aux extrémités. L'appréciation de POTTIER (28) est plus élogieuse. A la suite de ses travaux sur des solutions pures, Pottier a exposé que la précision

Les tableaux de Bertrand étaient tout à fait remarquables ; la quantité y de cuivre peut être exprimée en fonction de la quantité x de sucre avec un écart moyen relatif ne dépassant pas 0,25 p. 1000, par un polynôme du 3ème degré, ou mieux par la fonction :

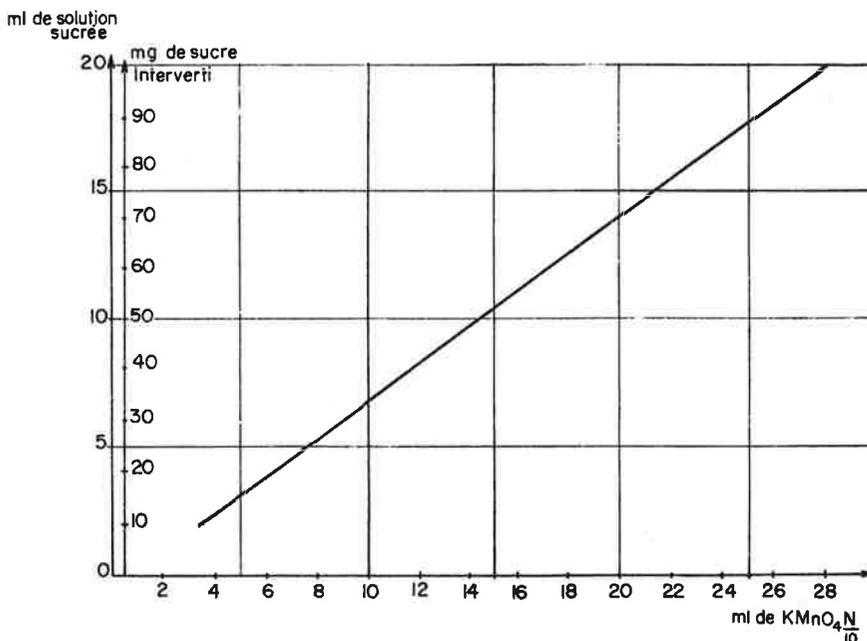
$$y = k (cx + 1 - e^{-cx})$$

Le produit kc est de l'ordre de 10,5 pour glucose, xylose, arabinose ; 7,75 pour sorbose ; 5,6 pour maltose. Les tableaux concernant les autres sucres n'ont pu être représentés avec la même précision par la fonction y .

Dans la méthode originale de G. Bertrand, la liqueur de permanganate est au titre de 5 g l^{-1} . Pour chaque dosage, il faut déterminer, par un calcul très simple, la valeur en cuivre du permanganate utilisé, consulter la table de correspondance qui convient pour le sucre dosé et qui donne, directement ou par interpolation, la quantité de sucre existant dans la prise d'essai. Dans le but de simplifier plus encore, VEILLON (36) a préféré une solution permanganique d'un titre uniforme, c'est-à-dire la solution décimale de KMnO_4 à $3,16 \text{ g l}^{-1}$, d'un usage très courant dans tous les laboratoires et en outre, il a calculé, pour le glucose et le sucre inverti, des tables qui sont en quelque sorte tributaires et complémentaires de celles déjà existantes, si rigoureusement dressées par G. Bertrand. Les tables de Veillon permettent de trouver immédiatement, sans calcul, la dose de sucre exprimée avec une précision de 0,1 mg, correspondant au volume de permanganate employé (millilitres).

J. de CLERCK (11) et E. DELVAUX ont élaboré une table de correspondance analogue à celle de Veillon, à un détail près que chaque dose de sucre est exprimée avec une précision de 0,01 mg ; le calcul est donc plus rigoureux que celui de Veillon.

BAYONOVE (3) qui avait pour mission de rechercher une méthode susceptible d'être retenue comme méthode internationale pour le dosage des sucres réducteurs dans les vins, a présenté un rapport très détaillé sur le procédé Bertrand, en proposant de légères modifications ; il a obtenu une courbe permanganate-sucre inverti que nous reproduisons ci-dessous, pratiquement identique à la courbe de Veillon et qui a l'apparence d'une droite, mais seulement à cause de la réduction du graphique.



Nous avons cherché la relation offerte par la table expérimentale de Veillon, entre la dose y (mg) de sucre inverti et le volume x (ml) de la solution permanganique décimale^(x).

On observe que $y \simeq 3x$ mais l'approximation est d'autant plus mauvaise qu'on s'éloigne du début de la table. Ceci suggère immédiatement qu'il est possible de trouver une semi-microméthode de dosage du saccharose hydrolysé qui fournisse une réponse linéaire. Nous décrirons plus loin, en effet, une telle méthode qui réunit les conditions nécessaires pour obtenir une relation du type $y = ax$ entre le sucre dosé et le cuivre consommé, permettant le dosage de faibles quantités de sucre avec une honorable précision.

En décomposant, après représentation graphique, l'intervalle de variation de x en 4 intervalles, un ajustement a donné :

$$\begin{aligned} y &= 3,25x - 0,65 && \text{pour } x \text{ compris entre } 3,3 \text{ et } 9 \\ y &= 3,50x - 2,7 && \text{pour } x \text{ compris entre } 9 \text{ et } 15 \\ y &= 3,75x - 6,45 && \text{pour } x \text{ compris entre } 15 \text{ et } 20 \\ y &= 4x - 11,6 && \text{pour } x \text{ compris entre } 20 \text{ et } 28 \end{aligned}$$

avec une erreur qui atteint au maximum le triple de la différence entre les données de la table de Veillon et celle de de Clerck.

Un ajustement des données de la table de Veillon à des polynômes par la méthode des moindres carrés n'a pas permis d'améliorer la correspondance avec les tables. Toutefois, ces polynômes nous ont suggéré de retenir la relation empirique : $y = 3x + 0,022x^2$, avec une erreur qui est de l'ordre de grandeur de la différence entre les deux tables.

Dans le tableau II, à titre d'exemple, pour une dizaine de déterminations, nous donnons les indications respectivement fournies par les tables de correspondance de Veillon et de de Clerck et par l'ajustement parabolique $y = 3x + 0,022x^2$.

x permanganate 0,1 N (ml)	y sucre inverti (mg) donné par :		
	table Veillon	table de Clerck	ajustement parabolique $y = 3x + 0,022x^2$
5	15,5	15,63	15,55
7,5	23,7	23,83	23,74
10	32,2	32,32	32,20
12,5	40,8	40,99	40,94
15	49,8	50,0	49,95
17,5	59,0	59,25	59,24
20	68,7	68,77	68,80
22,5	78,3	—	78,64
25	88,4	—	88,75
27,5	98,6	—	99,14

(x) - D. BOURDON et H. GIELFRICH, Expression mathématique des relations sucre inverti-cuivre données par la table de Gabriel Bertrand modifiée (Communication à la Société des experts-chimistes de France, séance du 5 juillet 1972).

INFLUENCE DU SACCHAROSE^(x)

On sait depuis longtemps que le saccharose, qui n'exerce aucune action, à la température du laboratoire (15°), sur la liqueur de Fehling, la réduit partiellement à chaud. L'attaque du saccharose par les alcalis de la liqueur cuivrique fut signalée par POSSOZ (26) qui proposait la suppression des alcalis caustiques. La méthode de Bertrand ne saurait donc être appliquée sans réserves au dosage des mélanges de saccharose et de réducteurs.

SAILLARD (30) insiste sur cette cause d'erreur et soucieux d'analyser correctement les produits intéressants de la sucrerie de betteraves qui ne renferment que peu ou point de réducteurs - généralement moins de 1% - il propose une variante du procédé de Bertrand avec l'emploi d'une autre liqueur cuivrique, un mode de réduction différent et une table de correspondance avec correction de l'erreur due à la présence de saccharose. L'auteur de cette modification décrit l'action curieuse qu'exerce le sucre inverti sur le saccharose qu'il semble protéger contre l'attaque par le réactif alcalin, invoquant même la possibilité d'un processus catalytique. En d'autres termes, l'attaque du saccharose est maximum lorsqu'il n'y a pas de sucre inverti, elle est minimum quand la dose d'inverti correspond à peu près à la quantité de liqueur cuivrique employée. Une interprétation très plausible de ce phénomène a été donnée par MAQUENNE (23).

D'autres méthodes cuivriques ont été décrites pour l'analyse des mélanges de saccharose et de réducteurs, avec un réactif de moindre alcalinité. Citons à ce sujet : SCHOORL (32), POTTERAT et ESCHMANN (27), EYNON et LANE (16). Enfin, on a signalé un certain nombre de procédés par réduction cuivrique dont l'application en présence de saccharose reste discutée. Il est d'ailleurs assez surprenant que Gabriel Bertrand, l'auteur d'un procédé si répandu, n'ait pas fait mention de l'influence du saccharose. D'où la série des travaux précités qui tendent vers une technique plus spécifique que celle du célèbre biochimiste.

Nous avons repris cette étude de l'influence du saccharose et également d'autres oligosides sur le dosage des réducteurs en général, c'est-à-dire non seulement le sucre inverti auquel s'intéressait particulièrement Saillard mais aussi des oses importants tels que glucose et son épimère, le mannose ; galactose ; sorbose ; xylose ; des diholosides réducteurs (maltose, lactose, cellobiose, turanose). La technique utilisée étant celle de Gabriel Bertrand, qui procède en liqueur cuivrique très alcaline.

Tout d'abord, la réduction donnée par l'essai à blanc du saccharose est plus élevée que celle observée en présence de sucre inverti, phénomène sur lequel avait déjà insisté SAILLARD (30). Les oligosides qui possèdent un reste fructosyl terminal, par exemple les galactosides du saccharose (raffinose, stachyose) donnent aussi une réduction appréciable. Au contraire, les oligosaccharides qui ne contiennent pas de reste fructosyl (le tréhalose) ou ceux qui le contiennent mais non en bout de chaîne (le mélézitose) n'exercent pas d'action appréciable sur la liqueur de Fehling à chaud. Il en est de même de l'alpha - D - méthylglucoside (ce dernier est un hétéroside).

Ces remarques sont importantes car elles touchent de près à l'analyse des jus sucrés naturels ou des extraits végétaux en général, qui très souvent, sont constitués d'un mélange banal de glucose, fructose, sucre de canne. Il est évident que la réduction due au saccharose est faible si ces trois constituants sont équitablement répartis dans l'extrait, la précision étant la meilleure lorsque le saccharose fait défaut, ce qui est d'ailleurs le cas de la pulpe de raisin vert ou mûr qui ne renferme que des traces de sucre de canne, 1 à 3 g l⁻¹. On peut alors faire la diagnose du saccharose comme l'a réalisée GUICHARD (18) au moyen de la chromatographie sur papier.

x) - D. BOURDON, Influence du saccharose et autres oligoholosides sur le dosage des sucres réducteurs en liqueur cuivrique très alcaline, *Indust. alim. agri.*, 1972 (sous presse).

Au contraire, la présence d'un excès de sucre cristallisable, accompagné ou non de ses galactosides est une source appréciable d'erreurs qu'ont signalée les auteurs intéressés par les problèmes d'ordre industriel : SAILLARD (30) ou physiologique : COLIN (12) touchant la betterave sucrière. Avec les extraits de feuilles de betteraves, en suivant la méthode de Gabriel Bertrand, le danger résultant de la présence simultanée de sucre cristallisable et d'inverti est réduit au minimum, les liqueurs renfermant toujours un excès de réducteur, on aura par exemple dans les dosages 10 à 30 mg de saccharose contre 50 mg d'inverti. Dans ces conditions, le cuivre réduit par le sucre cristallisable est peu de chose, l'excès d'inverti protégeant le saccharose en réduisant rapidement la plus grande partie du cuivre. Avec les liqueurs d'épuisement provenant de la souche de betterave, les conditions deviennent au contraire très défavorables puisqu'il faut doser le réducteur en présence d'un très considérable excès de saccharose. On trouvera donc pour le réducteur des valeurs beaucoup trop fortes. Ces causes d'erreurs, reconnues par COLIN (12) n'ont cependant pas infirmé ses conclusions sur la présence de réducteur dans la racine de betterave.

CANALS (9) qui a publié un mémoire sur l'intervention du saccharose dans la liqueur cuproalcaline, a trouvé des erreurs de l'ordre de 50 à 60 % pour le dosage de petites quantités de réducteurs en présence de fortes proportions de saccharose. Il propose de remplacer la technique primitive de Barreswill-Fehling et celle très classique de G. Bertrand qui procèdent par chauffage à feu nu, par une nouvelle méthode avec réduction cuivrique au bain-marie bouillant mais en pratiquant deux essais : le premier avec le mélange de sucre inverti et de sucre cristallisable, le second avec seulement le saccharose. Par différence, il calcule le réducteur. Ce mode de calcul ne semble pas très rigoureux si on fait la comparaison avec les résultats précis de Saillard, en vertu desquels la réduction déterminée par l'essai à blanc de sucre de canne est plus élevée que celle produite par la même dose de saccharose accompagné d'inverti.

INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS

On a maintes fois publié que la relation oxyde cuivreux-sucre réducteur est subordonnée à plusieurs facteurs : concentration du milieu, force alcaline du réacteur cuivrique, température, mode et durée du chauffage.

La variation de concentration, peu importante selon ARNOUX, PASTOR et MOREL (1) est facile à prévenir avec l'emploi d'un réfrigérant, aujourd'hui prescrit dans la méthode officielle.

CANALS (9) a trouvé que l'attaque du saccharose avec le chauffage à feu nu (3 minutes d'ébullition) est peu près deux fois plus intense qu'en utilisant le bain-marie bouillant (15 minutes). D'après lui, la réduction au bain-marie bouillant, qui supprime toute surchauffe, produit un oxydure rouge au lieu d'orangé clair et se forme très bien ; la durée du chauffage la plus satisfaisante est de 10 minutes, ce qui produit 10 à 11 mg d'inverti pour 25 ml de solution de sucre cristallisable à 20 %, cette valeur "à blanc" est beaucoup plus faible que celle fournie par la réduction avec chauffage par feu nu du procédé de Bertrand.

Le Journal Officiel^(x) donne une description détaillée du mode opératoire de Gabriel Bertrand, avec quelques variantes, notamment l'ébullition à reflux et l'emploi d'un indicateur redox de potentiel standard ≈ 1 volt, l'orthophénanthroline ferreuse. BAYONOVE (3) s'efforce de justifier le choix de cet indicateur qui produit un très beau virage au vert franc. En réalité, l'emploi de cet indicateur ajoute plus à l'élégance de la méthode que son efficacité puisque le permanganate, en raison de sa coloration, est un excellent indicateur de la fin de sa propre réaction et l'on rappelle que cette coloration produite par une seule goutte de réactif 0,02 N dans un volume de 50 ml est nettement perceptible.

(x) - La méthode de Gabriel Bertrand est officielle pour l'analyse des vins et des moûts (J.O. du 24 juin 1963) et du lait (J.O. du 25 janvier 1970).

BAYONOVE (3) insiste spécialement sur l'effet de l'oxygène de l'air. D'après lui, la réaction des sucres sur la liqueur cuproalcaline continue pendant le long refroidissement, il invoque aussi l'action oxydante de l'air, il est donc préférable de refroidir brusquement l'essai Bertrand dans un bain d'eau froide renouvelée en évitant toute agitation. Si la fiole est refroidie avec agitation, la consommation de permanganate sera moindre et l'auteur aurait trouvé des différences significatives. Il ne faut pas, cependant, surestimer ces effets secondaires qui se produisent après les 3 minutes d'ébullition. A cet égard, il suffit de rappeler que le procédé initial de Bertrand ne comportait ni ébullition à reflux ni refroidissement dans un bain d'eau froide et les tables de correspondance qu'il a établies sont reconnues comme très rigoureuses, POTTIER (28) obtenant avec ces tables une concordance de résultats tout à fait remarquable. Il convient également de citer les expériences de BAYONOVE (3). Ce chimiste a établi pour le sucre inverti une courbe sucre - permanganate tellement proche de celle de Veillon que l'on doit regarder les quelques modifications proposées comme sans réelle importance pour améliorer la précision déjà excellente. On considère simplement que la durée de l'ébullition doit atteindre 3 minutes mais le résultat ne changera pas si la liqueur bout quelques secondes de plus. En conséquence, après ce temps d'ébullition de 3 minutes, effectuée de préférence sous réfrigérant, on filtre immédiatement l'oxydule sur verre fritté G4 afin de prévenir ou de réduire à presque rien l'oxydation du précipité cuivreux. La durée de cette filtration chaude n'excède guère 10 secondes alors qu'il faut un temps au moins équivalent pour diminuer la température par refroidissement dans un bain d'eau.

Dernier détail : la précision est encore possible lorsqu'on opère avec un volume solution sucrée-réactif moindre que celui prescrit, soit 30 ml au lieu de 60 ml, la durée d'ébullition restant la même (3 minutes). On a dressé la table suivante^(x) :

sucre inverti (mg)	cuivre (mg)	
5	10	
10	21	
15	30	
20	40	
25	49	
30	58	
35	69	→
40	76	limite de précision, correspondant à $\simeq 7$ ml de solution permanganique à 5 g l^{-1}
45	87	
50	92	

Volume total : 30 ml [10 ml solution sucrée + 10 ml liqueur I (cuivrique) + 10 ml liqueur II (tartrosodique)].

(x) - Notes héritées du R.P. Henri BELVAL, Professeur de Chimie végétale à l'Institut catholique de Paris, qui avait établi cette table pour économiser les réactifs pendant la période de détresse 1940-45.

DESCRIPTION D'UNE SEMI-MICROMÉTHODE

Le procédé classique de G. Bertrand s'applique avec beaucoup d'exactitude entre 10 et 90 mg de sucre dans la prise d'essai. Or, on a souvent affaire à des prélèvements renfermant moins de 10 mg de sucre. Nous savons qu'en désignant par y la dose (en mg) de sucre inverti et par x (en ml) le volume de la solution permanganique décimale, on obtient une relation $y \approx 3x$ dont la précision diminue lorsqu'on s'éloigne du début de la table, ce qui suggère la possibilité de trouver une méthode de semi-microdosage susceptible, dans des conditions déterminées, de fournir une réponse linéaire pour les doses de glucose ou de sucre inverti n'excédant pas 10 mg.

Les réactifs nécessaires sont les mêmes que ceux de la méthode classique de Bertrand, à savoir la liqueur bleue I, la liqueur tartroalcaline II, la liqueur ferrique III. On peut remplacer la liqueur III par une solution ferrique ayant la composition suivante :

Sulfate ferrique chimiquement pur	50 g
Acide sulfurique pur	200 ml
Acide phosphorique pur	100 ml
Eau distillée	Q.S. 1 litre

Le rôle de H_3PO_4 est de complexer les ions Fe^{3+} afin d'obtenir un virage aussi net que possible de la ferrophénanthroline employée comme indicateur. Ce réactif ferrique doit être absolument neutre du point de vue oxydoréducteur, c'est-à-dire ne pas consommer de liqueur oxydante. A cet effet, on ajoute à la solution ferrique quelques gouttes de phénanthroline ferreuse, qui colore en rouge, on décolore par juste ce qu'il faut de liqueur permanganique oxydante, le réactif est alors prêt pour l'usage.

Dans un tube à essai 18x200, introduire successivement : 5 ml de solution sucrée renfermant entre 0,5 et 10 mg de sucre inverti ou de glucose, 5 ml de liqueur cuivrique I, 5 ml de liqueur tartrosodique II. Bien mélanger au besoin à l'aide d'une mince baguette de verre à bout effilé qu'on rincera avec 2 gouttes d'eau. Placer dans un bain-marie bouillant pendant 20 minutes, c'est le temps nécessaire pour la réduction du cuivre (en 10 minutes pour une dose de 10 mg de sucre, le pourcentage de réduction n'excède pas 95 %). Il est facile d'éviter la concentration du milieu en fermant le tube à essai avec un bouchon porteur d'un tube de verre faisant office de réfrigérant ou en le coiffant avec un capuchon de verre. Le précipité cuivreux se rassemble au fond. Siphonner sous pression réduite au moyen d'un mince tube de verre recourbé qu'on raccorde à un petit filtre G4 sur fiole Kitasato. Laver l'oxydule qui reste dans le tube à essai, avec un peu d'eau distillée fraîchement bouillie. Vider et rincer la fiole de Kitasato. Dans le tube à essai, introduire 5 ml de solution ferrique qui dissout le précipité cuivreux, siphonner et rincer. Ajouter 5 ml de solution ferrique sur le filtre en prolongeant le contact pour faciliter la dissolution de l'oxydule. Aspirer et laver par de l'eau distillée ; la solution contenue dans la fiole de Kitasato est prête pour le dosage. Ajouter une goutte (une seule) d'orthophénanthroline ferreuse qui colore en rouge. Titrer avec la liqueur permanganique 0,02 N jusqu'au virage de l'indicateur qui est très sensible. Certes, l'emploi de l'indicateur est utile mais non indispensable puisqu'une seule goutte en excès de solution permanganique 0,02 N suffit à marquer le terme de l'oxydation, Il faut, enfin, retrancher de l'essai le volume de liqueur oxydante consommé par une légère autoréduction du réactif cuproalcalin, soit environ 0,15 ml de solution permanganique 0,02 N en l'absence totale de sucre dans les conditions opératoires décrites. Cette méthode ainsi exposée est une variante de celle publiée par de SAINT-RAT et RONFAUT (31).

Nous avons établi la relation sucre-permanganate pour le glucose, le sucre inverti, le galactose. La courbe obtenue revêt exactement la forme d'une droite. A titre d'indication, 1 mg de glucose consomme sensiblement 1,6 ml de liqueur permanganique 0,02 N. En réalité, il existe toujours de faibles écarts entre les valeurs obtenues par différents exécutants, dus parfois aux libertés qu'ils prennent avec le mode opératoire. Aussi est-il toujours indiqué de dresser soi-même la relation sucre-permanganate.

L'avantage évident de cette semi-microméthode est d'utiliser les mêmes réactifs que ceux de la méthode classique, hormis la liqueur titrée oxydante, qui est plus diluée. On peut y ajouter la simplicité, la faculté d'effectuer des séries, sans oublier la précision qui est très honorable, de l'ordre de 3 %, parfois meilleure. Son inconvénient est aussi le même que celui de la méthode classique, c'est-à-dire la difficulté qui surgit en présence d'un grand excès de sucre cristallisable, difficulté probablement moindre puisque le chauffage a lieu au bain-marie et non à feu nu, mais que nous n'avons pas encore évaluée.

En pareil cas, pour atteindre à la précision exigée, on préférera l'une des deux semi-microméthodes suivantes, qui sont à peu près indifférentes à la présence de saccharose : la méthode SOMOGYI (34) décrite et adaptée au dosage des denrées alimentaires par D. BOURDON (8) et la méthode PLUMEL (25) imitée de celle publiée par HAGEDORN et JENSEN (19). Les conditions réalisées dans ces deux méthodes permettent également d'obtenir une relation du type $y = ax$ entre le sucre dosé et la liqueur oxydante consommée pour son oxydation.

RÉSUMÉ

Les auteurs rappellent les conditions de la méthode de Gabriel Bertrand pour le dosage des sucres réducteurs et les variantes proposées. Ils étudient les relations sucre-cuivre des tableaux de correspondance et l'influence du saccharose et de divers facteurs. Enfin, ils décrivent une semi-microméthode qui réunit les conditions pour obtenir une relation $y = ax$ entre le sucre dosé et le volume de liqueur titrée oxydante consommée pour son oxydation.

SUMMARY

The authors remind of the conditions of Gabriel Bertrand's method to titrate reducing sugars and of the variants of this method. They investigate the sugar-copper relations in the correspondence tables and the influence of saccharose and different factors. They describe a semi-micromethod which brings together such conditions that one can obtain a relation $y = ax$ between the titrated sugar and the volume of the oxidizing standard solution which is consumed by oxidation.

SOURCES

I - Documentation générale

HENNART (C.) - Les méthodes volumétriques de dosage des sucres réducteurs (Mise au point). *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, n° 5, p. 1588.

MARILLER (C.), GROSFILLEY (J.) - Le contrôle chimique en Distillerie, Paris, Dunod, 1939.

II - Mémoires originaux

- (1) - ARNOUX (M.), PASTOR (J.), MOREL (B.) - *Bull. Soc. pharm. Marseille*, 1954, **3**, 191 ; *ibid.*, 1958, **7**, 231.
- (2) - BARRESWILL (L.C.) - *J. Pharm. Chim.*, 1846, **6** (III), 301.
- (3) - BAYONOVE (C.) - *Ann. Techn. agric.*, I.N.R.A., 1966, **15**, 139.
- (4) - BENEDICT (S.R.) - *J. biol. Chem.*, 1907, **3**, 101.
- (5) - BERTRAND (G.) - *Bull. Sci. pharmacol.*, 1907, **14**, 7.
- (6) - BEVILLARD (P.) - *Bull. Soc. chim. France.*, 1950, n° 12, 1298.
- (7) - BOUGAULT - *C.R. Acad. Sci.*, 1917, **164**, 1008 ; *J. Pharm. Chim.*, 1917, **16**, 33.
- (8) - BOURDON (D.) - *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, 1967, **42**, 17.
- (9) - CANALS (E.) - *Bull. Soc. chim.*, 1922, **31**, 583.
- (10) - CAUSSE (H.) - *Bull. Soc. chim.*, 1888, **50**, 625.
- (11) - CLERCK (J. de) - Cours de Brasserie, Vol. II, p. 383. Université de Louvain, 1963.
- (12) - COLIN (H.) - *Rev. gén. Bot.*, 1917, **29**, 95, 113.
- (13) - COLIN (H.), LIEVIN (O.) - *Bull. Soc. chim.*, 1918, **23**, 403.
- (14) - COURTOIS (J.) - *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1947, **29**, 248.
- (15) - EULER (H. von) - *Liebigs Annalen der Chemie*, 1953, **505**, 73.
- (16) - EYNON (L.), LANE (J.H.) - *J. Soc. Chem. Ind.*, 1923, **42**, 32 T ; *ibid.*, 1927, **46**, 434 T.
- (17) - FEHLING (H.) - *Arch. Physiol. Heikunde*, 1848, **7**, 64.
- (18) - GUICHARD (C.) - Thèse Doct. Sci. Bordeaux, 1953.
- (19) - HAGEDORN, JENSEN - *Biochim. Z.*, 1923, **135**, 46.
- (20) - JACKSON, Mc DONALD - *J. Ass. Off. Agric. Chemists*, 1935, **18**, 172.
- (21) - KOLTHOFF (I.M.), STENGER (V.A.) - Volumetric analysis, 2ème édit., I - Theoretical Fundamentals, 1952, p. 251, Interscience. New-York.
- (22) - LOBY DE BRUYN (C.A.), ALBERDA VAN ECKENSTEIN (W.) - *Rec. Trow. Chim.*, 1895, **14**, 203 ; *ibid.*, 1896, **15**, 92 ; *ibid.*, 1897, **16**, 257, 262, 274, 282 ; *ibid.*, 1899, **18**, 147. Citation par : (29) ROCHE (M.).

- 23) - MAQUENNE (L.) - *C.R. Acad. Sci.*, 1915, **161**, 617.
- 24) - MOTTARD (P.L.) - *Industr. alim. agr.*, 1960, **77**, 23, 91, 169, 277. Citation par (29) ROCHE (M.).
- 25) - PLUMEL (M.) - *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1949, **31**, 1163.
- 26) - POSSOZ - *C.R. Acad. Sci.*, 1872, 79.
- 27) - POTTERAT (M.), ESCHMANN (H.) - *Ann. Falsif. Fraudes*, 1956, **49**, 464.
- 28) - POTTIER (R.) - Communication à l'Académie de Pharmacie, séance du 5 novembre 1952, *Ann. pharm. franc.*, 1952, **10**, 728.
- 29) - ROCHE (M.) - *Industr. alim. agri.*, 1971, **88**, 981.
- 30) - SAILLARD (E.) - *C.R. Acad. Sci.*, 1915, **161**, 591.
- 31) - SAINT-RAT (L. de), RONFAUT (J.) - *Bull. Sci. pharmacol.*, 1920, **27**, 289.
- 32) - SCHOORL (N.) - *Z. Untersuch. Lebensm.*, 1929, **57**, 566.
- 33) - SILIN (P.M.) - Technology of beet sugar production and refining. Israël Program for Scientific Translations, p. 55. Citation par (29) - ROCHE (M.).
- 34) - SOMOGYI (M.) - *J. biol. Chem.*, 1945, **160**, 61.
- 35) - STEGEMAN et ENGLIS - *J. Ass. Off. Agric. Chemists*, 1936, **19**, 480.
- 36) - VEILLON (R.) - *Ann. ferment.*, 1943, **8**, 114.
- 37) - WURMSER (R.), GELOSO (J.) - *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 641 ; *ibid.*, 1929, **26**, 424, 447.