

CHAPITRE XVII

ANALYSE DES MATIÈRES DE DISTILLERIE (1)

Détermination de la densité

La détermination de la densité peut se faire par trois procédés différents : méthode du flacon, méthode la balance hydrostatique et méthode aréométrique. C'est cette dernière qui est la plus utilisée dans la pratique industrielle, en raison de sa simplicité et de sa rapidité, bien qu'elle donne des résultats souvent moins exacts que les deux premières méthodes.

Méthode du flacon.

On compare le poids du liquide à essayer à celui d'un égal volume d'eau, au moyen du picnomètre. Le picnomètre, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther et bien séché, est d'abord pesé vide, puis plein d'eau distillée bouillie, et enfin plein de solution sucrée. En retranchant du poids du picnomètre plein celui du picnomètre vide, on a le poids dans l'air du contenu. On obtient la densité, en divisant le poids de la solution sucrée par le poids du même volume d'eau distillée.

Le picnomètre le plus simple est constitué par un petit flacon jaugé de 50 cc., mais il existe des modèles plus perfectionnés (Sprengel, Boot, etc.). Celui de Boot, formé de deux flacons concentriques entre lesquels on fait le vide, est d'un usage commode dans les pays chauds, car il présente l'avantage de conserver les liquides refroidis, sans changement de température et sans condensation d'eau sur les parois extérieures.

Pour avoir des résultats précis, il importe que les déterminations soient faites à une température donnée : habituellement 15°C, température utilisée en France, ou 20°C, température normale adoptée par les Congrès internationaux pour la détermination des constantes physico-chimiques. Comme ces températures ne conviennent pas sous les tropiques pour opérer rapidement, N. Deerr conseille de procéder de la façon suivante : Déterminer le poids de l'eau dans le picnomètre pour chaque dixième de degré compris entre 20 et 30°. Examiner la solution sucrée à la température du laboratoire et diviser le poids obtenu par celui de l'eau à la même température. L'erreur provenant du fait d'admettre une égale expansion pour l'eau et pour les solutions sucrées entre les limites ci-dessus est très faible et n'apparaît qu'à la troisième décimale du degré Brix.

Balance hydrostatique.

On compare les poids d'un flotteur pris dans l'eau et pris dans la solution sucrée.

On emploie habituellement la balance hydrostatique de Mohr, modifiée par Westphal. Celle-ci se compose d'une tige, supportant un flacon muni d'un contre-poids et d'une aiguille. Le bras droit du fléau est divisé en dix parties égales avec des échancrures numérotées, destinées à recevoir des poids en forme de cavaliers. Au point 10 se trouve un crochet, auquel est attaché un fil de platine avec un flotteur muni d'un thermomètre. Ce flotteur plonge dans une éprouvette

(1) Spencer (G. L.) - Manual de fabricantes de azucar de cana y quimicos azucareros. New-York, 1922.

Deerr N.). Cane Sugar chap. XXV. London, 1921.

contenant le liquide à essayer ; un nœud fait sur le fil de platine indique jusqu'où le fil doit descendre dans le liquide. Il y a 4 cavaliers : le plus gros pèse autant que le poids accroché en 10 et destiné à compenser la perte du flotteur dans l'eau ; les 3 autres pèsent respectivement 1/10, 1/100 et 1/000 du premier.

Pour les liquides plus lourds que l'eau, le poids accroché en 10 étant reconnu insuffisant, on place sur les échancrures les autres poids, en commençant par le plus lourd, de manière à ramener l'équilibre. Pour les liquides moins lourds que l'eau, on enlève le poids placé en 10 et on opère avec les autres poids comme ci-dessus. On lit la densité directement sur le fléau de la balance. Les chiffres décimaux se succèdent dans l'ordre des poids accrochés, la valeur de chacun étant donné par le numéro de l'échancrure.

Le picnomètre et la balance de Westphal donnent le rapport de deux poids pris dans l'air à la température de l'observation, 15°C par exemple. On obtient le poids spécifique par rapport à l'eau à 4°, en appliquant la formule :

$$D = \frac{P}{P'} (0.99913 - 0.0012) + 0.0012$$

où P est le poids dans l'air à 15° de la solution sucrée et P' le poids de l'eau distillée.

Méthode aréométrique.

On observe la position d'équilibre d'un instrument empiriquement gradué, appelé *aréomètre*, que l'on plonge dans le liquide à essayer.

Le *densimètre-régie*, utilisé en France, donne les densités à 15°C par rapport à l'eau pure à 4°C et dans le vide, ou, en d'autres termes, le poids d'un litre de liquide à 15° (rapporté au vide). Il porte des divisions en degrés et dixièmes de degré. Si n est le degré régie d'une solution la densité réelle sera de

$$1 + \frac{n}{100}$$

Lorsque la température d'observation est différente de 15°, il faut corriger la densité, en s'aidant d'une table spéciale.

Pour obtenir la densité des liquides épais (sirops, mélasses), on utilise souvent l'*aréomètre Baumé*. Cet instrument, inventé par Antoine Baumé en 1768, a été l'objet de divers modes de graduation.

A l'origine, pour les Baumé lourds, le 0 était placé à la partie supérieure de la tige, au point d'affleurement dans de l'eau distillée à la température de 12°5, et le point 15 à l'affleurement dans une solution à 15 % de sel marin. La distance entre ces deux points était divisée en 15 parties égales et l'on continuait de marquer jusqu'au bas de la tige.

L'aéromètre Baumé fabriqué actuellement en France marque 0 dans un liquide ayant à 15° la même densité que l'eau à 4°. Le point 66 est obtenu en plongeant l'instrument dans de l'acide sulfurique monohydraté pur, dont le poids spécifique 15/4° est de 1.8427. L'espace intermédiaire est divisé en 66 parties égales. Le module de l'appareil est de 144,32, et l'on passe du degré Baumé au poids spécifique 15/4°, en appliquant la formule :

$$P. \text{ sp} = \frac{144,32}{144,32 - \text{Baumé}}$$

L'aréomètre adopté par le « Bureau of Standards » des Etats-Unis est gradué à 20°C par rapport à l'eau à 20°C et à un module de 145.

Autrefois très utilisé, l'aréomètre Baumé, dont la graduation arbitraire est sans signification pour la richesse saccharine des solutions, tend à être de plus en plus remplacé, en sucrerie et distillerie, par les *saccharomètres*, qui indiquent le pourcentage de matières sèches dissoutes, en admettant d'autre part que ces matières agissent sur la densité du liquide comme le ferait du saccharose pur.

Ce pourcentage de matières sèches est généralement désigné sous le nom de *degré Brix* ou, plus rarement aujourd'hui, de *degré Balling*. Lorsqu'il est déterminé au moyen du saccharomètre, on a le *Brix apparent* et, quand il l'est par dessiccation à l'étuve, le *Brix réel*. A défaut de spécification contraire, le terme « degré Brix » s'applique toujours à l'extrait apparent. Dans le cas des solutions de sucre pur, Brix apparent et Brix réel sont évidemment identiques.

Les saccharomètres ont été l'objet de divers modes de graduation. Les appareils utilisés en Allemagne et en Amérique indiquent la quantité (en gr.) de matières dissoutes dans 100 gr de solution (Brix-poids). La température normale de graduation, de 17°5 à l'origine, est actuellement de 20°. En France, les aréomètres sont gradués à 15°. Le saccharomètre Dupont indique le *Brix-poids* et le saccharomètre Vivien le *Brix-volume*, c'est-à-dire la quantité en gr de matières dissoutes dans 100 cc.

La dissolution du sucre dans l'eau donnant lieu à une concentration du mélange, il a fallu déterminer expérimentalement les relations existant entre les densités et les poids de sucre des solutions de sucre pur (travaux de Balling, Gerlach, Plato). Il existe diverses *tables de concordance* (tables de Brix, Gerlach, Scheibler, Plato, Saillard, etc.), présentant quelques variations, suivant la température normale adoptée et les données expérimentales dont les auteurs se sont inspirés. On a dû y adjoindre des tables de correction, pour le cas où la température de l'observation est différente de la température normale de l'appareil dont on se sert. La correction sera d'autant plus exacte qu'on se rapprochera plus de la température normale.

Nous reproduisons ci-après la table de concordance entre les densités et les richesses des solutions sucrées, établie par le « Bureau of Standards » des États-Unis (1), pour la température normale de 20°C et d'après les données expérimentales du D^r Plato (2). Signalons aussi que Sidorsky (3), en vue de répondre aux besoins des sucreries situées dans les pays tropicaux, a récemment calculé une table pour la température normale de 28°/4°, en prenant également pour bases les travaux de Plato :

Degrés Brix, densités et degrés Baumé des solutions de sucre

Degré Brix	Densité 20° 4°	Densité 20° 20°	Degré Baumé module 145	Degré Brix	Densité 20° 4°	Densité 20° 20°	Degré Baumé module 145
0.5	1.00017	1.00194	0.28	10.5	1.04021	1.04205	5.85
1.0	1.00212	1.00389	0.56	11.0	1.04229	1.04413	6.13
1.5	1.00406	1.00584	0.84	11.5	1.04437	1.04622	6.41
2.0	1.00602	1.00779	1.12	12.0	1.04646	1.04831	6.68
2.5	1.00797	1.00976	1.40	12.5	1.04856	1.05041	6.96
3.0	1.00933	1.01172	1.68	13.0	1.05066	1.05252	7.24
3.5	1.01190	1.01369	1.96	13.5	1.05278	1.05464	7.51
4.0	1.01388	1.01567	2.24	14.0	1.05490	1.05677	7.79
4.5	1.01586	1.01766	2.52	14.5	1.05703	1.05890	8.07
5.0	1.01785	1.01965	2.79	15.0	1.05916	1.06104	8.34
5.5	1.01985	1.02165	3.07	15.5	1.06131	1.06319	8.62
6.0	1.02186	1.02366	3.35	16.0	1.06346	1.06534	8.89
6.5	1.02387	1.02568	3.63	16.5	1.06562	1.06751	9.17
7.0	1.02588	1.02770	3.91	17.0	1.06779	1.06968	9.45
7.5	1.02791	1.02973	4.19	17.5	1.06996	1.07186	9.72
8.0	1.02994	1.03176	4.46	18.0	1.07215	1.07404	10.00
8.5	1.03198	1.03381	4.74	18.5	1.07435	1.07624	10.27
9.0	1.03403	1.03586	5.02	19.0	1.07654	1.07841	10.55
9.5	1.03608	1.03792	5.30	19.5	1.07874	1.08065	10.82
10.0	1.03814	1.03998	5.57	20.0	1.08096	1.08287	11.10

(1) U. S. Bureau of Standards, Circ. No 44, p. 151, 1918.

(2) Wiss. Abb. der Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission, 190.

(3) Bull. Ass. Chim. LII, 432, 1935.

Degré Brix	Densité 20° 4°	Densité 20° 20°	Degré Baumé module 145	Degré Brix	Densité 20° 4°	Densité 20° 20°	Degré Baumé module 145
20.5	1.08318	1.08510	11.37	45.5	1.20520	1.20733	24.90
21.0	1.08541	1.08733	11.65	46.0	1.20787	1.21001	25.17
21.5	1.08765	1.08958	11.92	46.5	1.21055	1.21269	25.43
22.0	1.08990	1.09183	12.20	47.0	1.21324	1.21538	25.70
22.5	1.09216	1.09409	12.47	47.5	1.21594	1.21809	25.96
23.0	1.09442	1.09636	12.74	48.0	1.21864	1.22080	26.23
23.5	1.09669	1.09863	13.02	48.5	1.22136	1.22352	26.49
24.0	1.09897	1.10092	13.29	49.0	1.22409	1.22625	26.75
24.5	1.10126	1.10321	13.57	49.5	1.22682	1.22899	27.02
25.0	1.10356	1.10551	13.84	50.0	1.22957	1.23174	27.28
25.5	1.10586	1.10782	14.11	50.5	1.23232	1.23450	27.54
26.0	1.10818	1.11014	14.39	51.0	1.23508	1.23727	27.81
26.5	1.11050	1.11246	14.66	51.5	1.23786	1.24005	28.07
27.0	1.11283	1.11480	14.93	52.0	1.24064	1.24284	28.33
27.5	1.11517	1.11714	15.20	52.5	1.24343	1.24563	28.59
28.0	1.11751	1.11949	15.48	53.0	1.24623	1.24844	28.86
28.5	1.11987	1.12185	15.75	53.5	1.24905	1.25126	29.12
29.0	1.12223	1.12422	16.02	54.0	1.25187	1.25408	29.38
29.5	1.12460	1.12659	16.29	54.5	1.25470	1.25692	29.64
30.0	1.12698	1.12898	16.57	55.0	1.25754	1.25976	29.90
30.5	1.12937	1.13137	16.84	55.5	1.26039	1.26261	30.16
31.0	1.13177	1.13378	17.11	56.0	1.26324	1.26548	30.42
31.5	1.13418	1.13619	17.38	56.5	1.26611	1.26835	30.68
32.0	1.13660	1.13861	17.65	57.0	1.26899	1.27123	30.94
32.5	1.13902	1.14103	17.92	57.5	1.27188	1.27413	31.20
33.0	1.14145	1.14347	18.19	58.0	1.27477	1.27703	31.46
33.5	1.14389	1.14592	18.46	58.5	1.27768	1.27994	31.71
34.0	1.14634	1.14837	18.73	59.0	1.28060	1.28286	31.97
34.5	1.14880	1.15084	19.00	59.5	1.28352	1.28579	32.23
35.0	1.15128	1.15331	19.28	60.0	1.28646	1.28873	32.49
35.5	1.15375	1.15579	19.55	60.5	1.28940	1.29168	32.74
36.0	1.15624	1.15828	19.81	61.0	1.29235	1.29464	33.00
36.5	1.15873	1.16078	20.08	61.5	1.29532	1.29761	33.26
37.0	1.16124	1.16379	20.35	62.0	1.29829	1.30059	33.51
37.5	1.16375	1.16581	20.62	62.5	1.30127	1.30358	33.77
38.0	1.16627	1.16833	20.89	63.0	1.30427	1.30657	34.02
38.5	1.16880	1.17087	21.16	63.5	1.30727	1.30958	34.28
39.0	1.17134	1.17341	21.43	64.0	1.31028	1.31260	34.53
39.5	1.17389	1.17596	21.70	64.5	1.31330	1.31563	34.79
40.0	1.17645	1.17853	21.97	65.0	1.31633	1.31866	35.04
40.5	1.17901	1.18110	22.23	65.5	1.31937	1.32171	35.29
41.0	1.18159	1.18368	22.50	66.0	1.32242	1.32476	35.55
41.5	1.18418	1.18627	22.77	66.5	1.32548	1.32783	35.80
42.0	1.18677	1.18887	23.04	67.0	1.32855	1.33090	36.05
42.5	1.18938	1.19148	23.30	67.5	1.33163	1.33399	36.30
43.0	1.19199	1.19410	23.57	68.0	1.33472	1.33708	36.55
43.5	1.19462	1.19673	23.84	68.5	1.33782	1.34019	36.81
44.0	1.19725	1.19936	24.10	69.0	1.34093	1.34330	37.06
44.5	1.19989	1.20201	24.37	69.5	1.34405	1.34642	37.31
45.0	1.20254	1.20467	24.63	70.0	1.34717	1.34956	37.56
70.5	1.35031	1.35270	37.81	85.5	1.44881	1.45137	45.09
71.0	1.35346	1.35585	38.06	86.0	1.45223	1.45480	45.33
71.5	1.37661	1.35901	38.30	86.5	1.45567	1.45824	45.57
72.0	1.35978	1.36218	38.55	87.0	1.45911	1.46170	45.80
72.5	1.36295	1.36536	38.80	87.5	1.46257	1.46516	46.03
73.0	1.36614	1.36856	39.05	88.0	1.46603	1.46862	46.27
73.5	1.36933	1.37176	39.30	88.5	1.46950	1.47210	46.50
74.0	1.37254	1.37496	39.54	89.0	1.47299	1.47559	46.73
74.5	1.37575	1.37818	39.79	89.5	1.47648	1.47909	46.97

Degré Brix	Densité $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Densité $\frac{20^\circ}{20^\circ}$	Degré Baumé module 145	Degré Brix	Densité $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Densité $\frac{20^\circ}{20^\circ}$	Degré Baumé module 145
75.0	1.37897	1.38141	40.03	90.0	1.47998	1.48259	47.20
75.5	1.38220	1.38465	40.28	90.5	1.48348	1.48611	47.43
76.0	1.38545	1.38790	40.53	91.0	1.48700	1.48963	47.66
76.5	1.38870	1.39115	40.77	91.5	1.49053	1.49316	47.89
77.0	1.39196	1.39442	41.01	92.0	1.49406	1.49671	48.12
77.5	1.39523	1.39769	41.26	92.5	1.49761	1.50026	48.35
78.0	1.39850	1.40098	41.50	93.0	1.50116	1.50381	48.58
78.5	1.40179	1.40427	41.74	93.5	1.50472	1.50738	48.81
79.0	1.40509	1.40758	41.99	94.0	1.50829	1.51096	49.03
79.5	1.40840	1.41080	42.23	94.5	1.51187	1.51454	49.26
80.0	1.41172	1.41421	42.47	95.0	1.51546	1.51814	49.49
80.5	1.41504	1.41754	42.71	95.5	1.51905	1.52174	49.71
81.0	1.41837	1.42088	42.95	96.0	1.52266	1.52535	49.94
81.5	1.42172	1.42423	43.19	96.5	1.52627	1.52897	50.16
82.0	1.42507	1.42759	43.43	97.0	1.52989	1.53260	50.39
82.5	1.42844	1.43096	43.67	97.5	1.53352	1.53623	50.61
83.0	1.43181	1.43434	43.91	98.0	1.53716	1.53988	50.84
83.5	1.43519	1.43773	44.15	98.5	1.54081	1.54353	51.06
84.0	1.43858	1.44112	44.38	99.0	1.54446	1.54719	51.28
84.5	1.44198	1.44453	44.62	99.5	1.54813	1.55087	51.50
85.0	1.44539	1.44794	44.86	100.0	1.55180	1.55454	51.73

Correction du degré Brix pour les températures différentes de la normale (20 °C) (1)

Temp. C°	Brix observé													
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	70
<i>A retrancher du Brix observé</i>														
0	0.30	0.49	0.65	0.77	0.89	0.99	1.08	1.16	1.24	1.31	1.37	1.41	1.44	1.49
5	0.36	0.47	0.56	0.65	0.72	0.80	0.86	0.91	0.97	1.01	1.05	1.08	1.10	1.14
10	0.32	0.38	0.43	0.48	0.52	0.57	0.60	0.64	0.67	0.70	0.72	0.74	0.75	0.77
11	0.31	0.35	0.40	0.44	0.48	0.51	0.55	0.58	0.60	0.63	0.65	0.66	0.68	0.70
12	0.29	0.32	0.36	0.40	0.43	0.46	0.50	0.52	0.54	0.56	0.58	0.59	0.60	0.62
13	0.26	0.29	0.32	0.35	0.38	0.41	0.44	0.46	0.48	0.49	0.51	0.52	0.53	0.55
14	0.24	0.26	0.29	0.31	0.34	0.36	0.38	0.40	0.41	0.42	0.44	0.45	0.46	0.47
15	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.30	0.32	0.33	0.34	0.36	0.36	0.37	0.38	0.39
16	0.17	0.18	0.20	0.22	0.23	0.25	0.26	0.27	0.28	0.28	0.29	0.30	0.31	0.32
17	0.13	0.14	0.15	0.16	0.18	0.19	0.20	0.20	0.21	0.21	0.22	0.23	0.23	0.24
18	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.16
19	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
<i>A ajouter au Brix observé</i>														
21	0.04	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.09
22	0.10	0.10	0.11	0.12	0.12	0.13	0.14	0.14	0.14	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16
23	0.16	0.16	0.17	0.17	0.19	0.20	0.21	0.21	0.22	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24
24	0.21	0.22	0.23	0.24	0.26	0.27	0.28	0.29	0.30	0.31	0.32	0.32	0.32	0.32
25	0.27	0.28	0.30	0.31	0.32	0.34	0.35	0.36	0.38	0.38	0.39	0.39	0.40	0.39
26	0.33	0.34	0.36	0.37	0.40	0.40	0.42	0.44	0.46	0.47	0.47	0.48	0.48	0.48
27	0.40	0.41	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50	0.52	0.54	0.54	0.55	0.56	0.56	0.56
28	0.46	0.47	0.49	0.51	0.54	0.56	0.58	0.60	0.61	0.62	0.63	0.64	0.64	0.64
29	0.54	0.55	0.56	0.59	0.61	0.63	0.66	0.68	0.70	0.70	0.71	0.72	0.72	0.72
30	0.61	0.62	0.63	0.66	0.68	0.70	0.73	0.76	0.78	0.78	0.79	0.80	0.80	0.81
35	0.99	1.01	1.02	1.06	1.10	1.13	1.16	1.18	1.20	1.21	1.22	1.22	1.23	1.22
40	1.42	1.45	1.47	1.51	1.54	1.57	1.62	1.62	1.64	1.65	1.61	1.65	1.66	1.65

(1) U. S. Bureau of Standards Circ. No 19, p. 25, 1919.

Prise de densité des solutions sucrées.

Il y a lieu de prendre certaines précautions dans la préparation des produits dont on veut déterminer la densité.

Le jus de canne provenant des moulins porte des matières solides (particules de bagasse, matières terreuses) en suspension et de l'air en émulsion. Il importe de le filtrer sur de la gaze et de le laisser reposer pendant quelque temps, pour permettre aux matières lourdes de se déposer et aux parties légères de monter à la surface. La densité est prise sur le liquide intermédiaire. On peut utiliser pour la décantation un récipient ayant 2 ou 3 fois le volume de l'éprouvette de prise de densité et portant un robinet à 5 cm. environ du fond.

Les mélasses, en raison de leur viscosité, sont souvent diluées avec un égal volume d'eau, et on multiplie le résultat par 2. Cette façon de procéder n'est pas très précise, car, par mélange avec l'eau, les mélasses subissent une contraction plus grande, sous teneur égale en matière sèche, que celle des solutions sucrées pures et variable d'une mélasse à l'autre : le résultat est en conséquence un peu supérieur au poids spécifique direct.

On peut aussi prendre le degré Baumé ou Brix sans dilution, en opérant à une température relativement élevée (entre 40 et 60°C), et en laissant l'aéromètre quelque temps en repos avant de faire la lecture. Mais il est préférable, si l'on veut obtenir des résultats précis, d'employer le procédé suivant, qui donne la densité réelle.

Procédé Sidorsky. — On commence par débarasser la mélasse de l'air qu'elle renferme, en chauffant dans un bain-marie 100 gr de mélasse environ contenue dans un vase de Bohême de 150 cc. Après avoir écumé la mélasse, on la verse toute chaude dans un flacon jaugé de 50 cc., taré d'avance, qu'on remplit, au moyen d'un entonnoir à douille longue et coupée obliquement, jusqu'à 1 ou 2 cm au-dessous du trait de jauge, en ayant soin de ne pas laisser couler la mélasse sur les parois intérieures du col au-dessus du trait de jauge. Après remplissage, on refroidit le flacon et on le pèse : en retranchant du poids brut la tare du flacon, on a le poids de la mélasse. On place ensuite le flacon sous une burette de Mohr remplie avec de l'eau ou avec tout autre liquide transparent, et on fait couler lentement l'eau jusqu'à ce que le niveau de celle-ci vienne affleurer le trait de 50 cc. On lit sur la burette le volume de l'eau employé, qu'on retranche de 50 pour avoir le volume occupé par la mélasse. En divisant le poids de la mélasse par son volume, on obtient la densité. Si l'opération a été faite à une température différente de la température normale, effectuer la correction nécessaire.

La méthode précédente a donné lieu aux critiques suivantes : au cours du chauffage des mélasses, il se produit une décomposition appréciable, qui a comme conséquence une diminution de la densité du produit (Newkirk). D'autre part, il peut rester dans la mélasse des quantités assez importantes d'air en émulsion (1), d'autant plus que pour obtenir un échantillon moyen il importe de bien mélanger le produit. Pour éliminer l'air et les gaz de la mélasse, Newkirk a proposé l'emploi d'un picnomètre spécial, pouvant être mis en communication avec une machine à vide. Les bulles d'air viennent se rassembler dans une chambre, qui est enlevée lorsque le dégagement des gaz, facilité par le vide, est terminé.

Dosage de l'eau et des matières sèches

Le dosage de l'eau est fait habituellement en chauffant la matière à essayer dans une étuve de dessiccation, à la température de 100-105°, jusqu'à poids constant.

Les résultats ainsi obtenus ne sont pas très précis, surtout dans le cas des mélasses. Au cours du chauffage se trouvent, en effet, entraînés des produits autres que l'eau : gaz carbonique dissous, acides volatils, etc. Il se produit aussi

(1) Certaines mélasses de canne exigent plusieurs jours de chauffage pour être désémulsionnées (Pellet).

une décomposition de certains constituants des mélasses, particulièrement (selon Prinsen-Geerligs) des glucinates, ou corps produits par l'action de la chaux sur les sucres réducteurs. N. Deerr a trouvé, dans le cas d'une mélasse de canne chauffée à 100° pendant 10 heures, qu'à une perte de poids de 100 correspondaient 98.7 d'eau, 1.0 d'acides volatils et de CO₂ et 0.3 d'indéterminé. Pour un jus de canne, la perte de poids était représentée par 99.7 % d'eau et 0.3 % d'acides volatils.

En vue d'éliminer, ou plus exactement de réduire, l'importance de l'erreur résultant de ce chef, on a proposé d'effectuer la dessiccation au-dessous de la pression atmosphérique, à 70°C dans des études à vide. On a aussi préconisé de remplacer la dessiccation par une distillation avec un liquide non miscible à l'eau, le toluène par exemple (Bidwell et Sterling). Mais au cours de l'ébullition avec le toluène (point d'ébullition 110°7), de même qu'à des températures inférieures à 70°, il semble bien que certains composés des mélasses soient encore affectés.

Comme les matières sucrées deviennent très visqueuses vers la fin du processus de dessiccation et cèdent difficilement les dernières traces d'eau, il est indiqué, pour réduire le temps nécessaire, d'employer des matières divisantes réalisant une plus grande surface d'évaporation : pierre ponce, sable quartzeux, papier filtre en bourre.

On pourra procéder de la façon suivante : Placer dans une capsule plate environ 10 gr de ponce fine fraîchement calcinée et un petit agitateur de verre. Après dessiccation à l'étuve et refroidissement sous l'exsiccateur, tarer soigneusement. Introduire alors dans la capsule 3 gr de mélasse, puis laisser couler lentement avec une pipette de l'eau distillée chaude, pour délayer la prise d'essai ; mélanger le tout uniformément dans la capsule avec l'agitateur. Porter à l'étuve et sécher à 70°C jusqu'à poids constant.

Dans le cas du jus de canne, on obtient des résultats suffisamment exacts, en opérant la dessiccation à une température de 100-105°.

Les matières sèches totales (extrait réel ou Brix réel) sont obtenues en retranchant de 100 la quantité d'eau dosée. Il n'est pas possible de passer de l'extrait apparent, déterminé au moyen de tables spéciales en partant de la densité ou directement au moyen d'un saccharomètre, à l'extrait réel, en raison des variations de composition présentées par le non-sucre.

On a aussi préconisé, pour la détermination des solides totaux, l'emploi du réfractomètre (réfractomètre Abbé ou mieux réfractomètre sucrier de Zeiss). Les résultats obtenus sont aussi précis que ceux fournis par la méthode de la dessiccation, lorsque les produits examinés ne renferment pas de matières en suspension et n'ont qu'une faible proportion de non-sucre.

Dosage des cendres

La détermination des matières minérales se fait par incinération directe (cendres carbonatées), ou par incinération après destruction de la matière organique au moyen de l'acide sulfurique (cendres sulfatées). On peut aussi l'effectuer par voie électrométrique, avec une précision aussi satisfaisante que par les méthodes précédentes, si l'on dispose d'appareils bien construits.

Cendres carbonatées. — On introduit 5 à 10 gr de matière dans une capsule de platine de 50 à 100 cc., que l'on chauffe lentement au moufle jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, puis que l'on porte au rouge sombre jusqu'à l'obtention des cendres blanches. On humecte alors avec une petite quantité de carbonate d'Am, on chasse l'excès de carbonate, en chauffant de nouveau modérément, et pèse.

Cendres sulfatées. — Ajouter à l'échantillon de matière placée dans la capsule quelques cc. d'acide sulfurique, chauffer doucement jusqu'à carbonisation de la matière organique, puis porter au rouge sombre jusqu'à disparition de tout le charbon. Refroidir, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique (pour transformer en sulfates les sulfures qui auraient pu provenir de la décomposi-

tion des sulfates par le charbon) et replacer la capsule au moufle, en chauffant très lentement pour éviter les projections. Refroidir et peser.

On traduit souvent les cendres sulfatées en cendres carbonatées, en les multipliant par le coefficient 0,9, proposé par Scheibler. Il résulte cependant des travaux effectués par de nombreux auteurs que ce coefficient est beaucoup trop faible : Spencer, par exemple, a observé que, dans les mélasses finales de Cuba, le taux des cendres sulfatées était de 17 à 21 % plus élevé que celui des cendres carbonatées.

Le poids des cendres carbonatées ne correspond pas d'ailleurs beaucoup plus exactement que celui des cendres sulfatées à la quantité des sels minéraux existant réellement dans les matières sucrées. Les bases que celles-ci renferment se trouvent en effet combinées, pour la plus grande partie, à des acides minéraux (HCl , SO_4H_2) ou organiques, et non à l'état de carbonates. D'autre part, ainsi que l'ont montré Browne et Gamble, il se produit au cours de l'incinération directe des pertes variables et incontrôlables en Cl, S, etc., ce qui fait que la méthode des cendres carbonatées fournit des résultats plus irréguliers que celle des cendres sulfatées.

Comme par ailleurs la détermination des cendres carbonatées présente des difficultés d'exécution, la combustion complète des sucres en présence de certains sels étant très difficile (ces derniers en fondant englobent des particules de charbon et les soustraient à l'action du feu), elle n'est guère pratiquée que pour les travaux de recherche. Dans les analyses courantes, on emploie toujours la méthode des cendres sulfatées, qui est plus facile et donne des résultats plus concordants.

Dosage des matières sucrées

Les sucres que l'on rencontre dans les matières premières employées en rhumerie sont le saccharose, le glucose et le lévulose, avec de petites quantités de glutose et de mannose. Les méthodes de dosage de ces sucres se classent en deux grands groupes : les méthodes optiques (qui permettent de doser le saccharose) et les méthodes chimiques (qui donnent les quantités de sucres réducteurs et, indirectement, de saccharose).

Du moins dans le cas des mélasses, les méthodes d'analyse doivent être considérées comme ayant un caractère conventionnel. Les résultats fournis par des chimistes différents peuvent varier assez sensiblement, à moins de se placer dans des conditions exactement semblables en ce qui concerne la préparation des solutions et la conduite des opérations. Les chiffres obtenus, traduits en saccharose et en sucre inverti, ne représentent pas d'une façon exacte les quantités de ces sucres réellement présents, par suite de l'intervention de diverses causes d'erreur. Ils ne permettent pas non plus d'estimer rigoureusement la valeur de la matière première en distillerie, en raison de la présence de sucres réducteurs infermentescibles, désignés habituellement sous le nom de glutose et qui existent en proportions relativement élevées dans certains types de mélasses (particulièrement celles de Java et des îles Hawaï).

D'une façon générale, les méthodes polarimétriques donnent des chiffres moins exacts que les méthodes chimiques. Avec certaines mélasses, les résultats obtenus sont concordants, mais dans de nombreux cas on obtient par les méthodes optiques des résultats plus faibles (jusqu'à 1,5 %) que par voie chimique (Davis) (1). Dans la pratique industrielle, on peut se contenter d'ailleurs de procédés susceptibles de donner, avec les diverses matières premières examinées, des chiffres comparables, permettant de calculer le rendement théorique en alcool et de contrôler la fabrication.

A. — Préparation des solutions sucrées pour l'analyse

Les solutions sucrées sont le plus souvent trop troubles et trop fortement colorées pour pouvoir être examinées telles qu'elles au polarimètre. Il importe

(1) *Int. Sug. J.* XL, 186, 1938.

alors de les soumettre à une défécation préalable. Cette opération introduit malheureusement diverses causes d'erreur, qui peuvent influencer assez sensiblement sur les résultats de l'analyse.

L'agent défécant le plus couramment employé pour l'examen polarimétrique des mélasses, est l'*acétate de plomb basique* ou *sous-acétate de plomb* liquide, préconisé pour la première fois par Clerget. Ce produit est obtenu en dissolvant dans de l'eau distillée, à une douce température pendant 8 à 10 heures, de l'acétate de plomb neutre, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, et de la litharge pulvérisée, PbO . Il existe différentes formules de préparation : suivant la durée de digestion et les proportions respectives d'acétate et de litharge employées, on obtient un réactif dont la composition, ainsi que l'action sur les constituants optiquement actifs des solutions sucrées, varient.

Le sous-acétate de plomb assure une bonne décoloration des solutions sucrées impures : il précipite les pectines, les acides organiques, plusieurs matières colorantes azotées, et une partie de pentosanes et des matières provenant de l'action de la chaleur sur les sucres (caramel).

Une première cause d'erreur dans l'emploi de ce réactif est due au précipité insoluble qui se forme et dont le volume réduit celui occupé primitivement par le saccharose. La solution sucrée se trouve en conséquence plus concentrée, ce qui élève la polarisation. Plusieurs méthodes ont été préparées pour corriger cette erreur. Horn, par exemple, utilise, à la place du sous-acétate liquide, du sous-acétate de plomb sous forme de sel anhydre, ajouté à la solution après remplissage du ballon jusqu'au trait de jauge. Ce procédé est très employé dans les sucreries américaines, pour le contrôle de la fabrication.

D'autre part, l'acétate de plomb basique agit sur les constituants des solutions sucrées. Le lévulose, en présence de certains chlorures et de sels qui forment avec le plomb des combinaisons insolubles, est précipité partiellement sous forme de lévulosate de plomb. Le glucose est également précipité, mais en quantité moins grande que le lévulose. Il s'ensuit que la rotation d'une solution renfermant du sucre inverti tend à augmenter vers la droite. Les matières azotées optiquement actives se trouvent également modifiées : en présence de sous-acétate basique, l'asparagine et l'acide aspartique, par exemple, de levogyres deviennent dextrogyres, tandis que le glutamine et l'acide glutamique de dextrogyres deviennent levogyres. L'importance de l'action exercée sur les sucres réducteurs et sur les substances azotées polarisantes dépend de la basicité du réactif et de la quantité de réactif employée. Aussi, dans les différentes techniques opératoires recommande-t-on souvent d'éviter soigneusement d'utiliser un excès de sous-acétate de plomb. Mais il est évident que cette quantité minima est fonction de l'équation personnelle du chimiste, certains ajoutant juste assez de réactif pour permettre la lecture polarimétrique et d'autres cherchant à obtenir le maximum de décoloration.

Divers produits ne présentant pas les inconvénients du sous-acétate de plomb ont été préconisés à diverses reprises.

L'*acétate de plomb neutre* ne modifie pas l'activité optique des sucres réducteurs, mais son pouvoir décolorant est beaucoup plus faible que celui du sous-acétate. S'il convient pour la défécation des jus de canne faiblement colorés, il ne donne pas de résultats satisfaisants pour l'examen polarimétrique des mélasses. On l'utilise assez fréquemment dans le traitement des mélasses analysées par les méthodes chimiques ; on élimine alors l'excès de plomb au moyen de carbonate, d'oxalate ou de sulfate de soude.

L'*hypochlorite de chaux* a été proposé par Zamaron. Pellet et Pairault le recommandent particulièrement pour le traitement des mélasses de canne fortement colorées. On peut préparer le réactif en introduisant dans un flacon 200 gr d'hypochlorite avec 500 cc. d'eau ; on agite de temps en temps et on filtre. 25 à 40 cc. de cette solution seraient suffisants pour décolorer le poids normal de mélasse. Les données expérimentales sont trop peu nombreuses pour permettre de préciser la valeur du réactif. Selon Pairault, il n'influencerait pas la polarisation directe.

Le *noir animal* donne des filtrats limpides et bien décolorés. Malheureusement, il absorbe du sucre et cette absorption est variable suivant les marques

commerciales de noirs. Avec les charbons bien préparés, et plus particulièrement avec les charbons activés (Norit, Darco), dont le pouvoir décolorant est élevé, l'absorption est cependant relativement faible. Aussi les emploie-t-on assez souvent pour compléter la décoloration des produits traités antérieurement au sous-acétate de plomb.

L'acétate de magnésie ammoniacal constituerait, d'après Ishida, un excellent défécant pour les jus de canne. Ce réactif détruit l'activité optique de l'asparagine et de l'acide glutamique, tandis qu'il ne décompose que très peu le glucose et le lévulose.

Le *kiesselguhr*, la *crème d'alumine* (obtenue en traitant une solution saturée d'alun par de l'ammoniaque et en lavant l'alumine par décantation jusqu'à élimination des sulfates) précipitent les matières colloïdales et donnent des filtrats bien limpides, mais non décolorés. On les utilise d'ordinaire comme adjuvants des autres produits défécants. Le *kiesselguhr* est parfois employé seul, notamment dans le dosage des sucres réducteurs par les méthodes chimiques.

La *poudre de zinc*, en présence d'acide chlorhydrique, donne naissance à de l'hydrogène, qui réduit une partie des substances colorantes et provoque une certaine décoloration des solutions. Suivant Herlès, on peut obtenir une bonne décoloration en employant une grande quantité de poudre, mais alors la constante d'inversion se trouve modifiée. Ce réactif, qui ne paraît pas modifier la polarisation des sucres ni des autres produits optiquement actifs, est parfois utilisé pour décolorer les solutions sucrées après inversion.

B. — Méthodes optiques

Les méthodes optiques sont basées sur la détermination de la rotation d'un rayon de lumière polarisée, passant à travers une colonne de solution sucrée. Cette rotation est proportionnelle, du moins entre certaines limites, à la concentration de la solution et à la longueur de la colonne. Les appareils utilisés pour l'examen des sucres, ou *saccharimètres*, ne diffèrent des polarimètres que par le mode de graduation.

Poids normal.

Le poids de saccharose qui donne, sur l'échelle arbitraire du saccharimètre, le point 100 est dit poids normal.

Dans les appareils français (saccharimètres Laurent, Pellin, etc.), le point 100 correspond à la déviation produite par une plaque de quartz à faces parallèles, de 1 cm. d'épaisseur, taillée perpendiculairement à l'axe optique. Biot, le créateur de la polarimétrie sucrière, avait trouvé que cette même déviation était donnée par une longueur de 20 cm. d'une solution contenant, par 100 cc., 16.47 gr de saccharose pur et sec. Le poids normal a été trouvé ultérieurement égal à 16.35 gr par Clerget, à 16.19 gr par Girard et Luynes, enfin à 16.29 gr par Mascart et Benard (1899) et par Pellat (1901). Il fut montré par la suite que les travaux de ces derniers expérimentateurs ne conduisaient pas à un poids normal de 16.29, mais à 16.26 gr. Le Décret du 24 mars 1938 a fixé le poids normal à 16.269 ± 0.002 gr, pesés dans l'air avec des poids de laiton. Chaque degré saccharimétrique de l'échelle française correspond alors à 0.16269 gr. de sucre dans 100 cc. de la solution examinée.

Dans les appareils allemands (Schmidt et Haensch, Peters, Bausch et Lomb), le point 100 correspond à la déviation produite par une solution de sucre pur ayant comme densité 1.700 (à 17°5), examinée dans un tube de 20 cm. Cette solution, contient, pour 100 cc. Mohr, 26.048 gr. de saccharose. Lorsque le litre Mohr a été remplacé dans les laboratoires allemands par le litre métrique, on a rapporté le poids normal au litre métrique à 20°, ce qui l'a ramené à 26 gr. chiffre adopté par la « Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyses » en 1897 et utilisé actuellement dans la plupart des pays sucriers (échelle Ventzke).

Bates et Jackson, à la suite d'expériences très minutieuses effectuées en 1916 au « Bureau of Standards » des Etats-Unis, ont constaté qu'une solution de 26 gr. de sucre pur dans 100 cc., observé à 20°C dans un tube de 20 cm., ne donnait pas le point 100 de l'échelle Ventzke, mais marquait seulement 99.895, ce qui portait le poids normal à 26 gr. 026. La « Commission internationale pour l'unification des méthodes d'analyse » a, dans sa 8^e session (Amsterdam 1933), adopté ce chiffre pour les saccharimètres gradués suivant l'échelle Ventzke et retenu comme échelle internationale celle donnant exactement le point 100 avec un poids normal de 26 gr. de sucre.

Variation du pouvoir rotatoire du saccharose.

Le pouvoir rotatoire du saccharose est influencé par divers facteurs. Les sels optiquement inactifs que l'on rencontre dans les matières premières sucrées (chlorures, sulfates, phosphates, carbonates, acétates de Na, K, Ca, etc.) diminuent la rotation, tandis que le formol l'accroît (Farnsteiner). Toutefois, cette action est assez faible pour qu'on puisse la négliger dans la pratique courante. Le sous-acétate de plomb ne diminue le pouvoir rotatoire d'une façon appréciable que s'il est employé en excès.

La concentration de la solution sucrée influe, mais légèrement.

Le facteur le plus important qui intervienne dans les observations polarimétriques est la température. Celle-ci augmente le pouvoir rotatoire des plaques de quartz et diminue celui du saccharose. Il en résulte, dans le cas d'une solution normale de saccharose pur, un accroissement de 0°03 Ventzke par degré de température au-dessus de la température normale de graduation. Dans le cas de sucres commerciaux, on effectue souvent la correction à l'aide de la formule:

$$P_{20} = P_t + 0.0003 P_t (t - 20)$$

où P_{20} est la polarisation à la température normale internationale de 20°C et P_t la polarisation à la température de l'observation t .

Cette formule perd sa valeur quand le saccharose est accompagné de diverses impuretés, et notamment de lévulose. Browne (1) a observé qu'aux environs de 80° Ventzke, l'action de la température sur les impuretés compensait la réduction de la rotation du saccharose, de sorte qu'il n'y a pas lieu d'effectuer de correction. Mais au dessous de 80° Ventzke, il y a augmentation de la polarisation réelle lorsque la température s'élève. L'auteur a proposé la formule de correction suivante :

$$P_{20} = P_t + 0.015 (P_t - 80) (t - 20)$$

Cette formule ne vaut que pour les produits de composition moyenne ; elle peut donner des résultats assez éloignés de la réalité avec les échantillons aberrants.

La seule façon d'avoir des résultats bien précis est donc d'opérer à la température normale de graduation de l'appareil. Comme, sous les tropiques, il est très difficile de réaliser ces températures, il importe du moins d'opérer à des températures constantes (surtout dans le cas de double polarisation), pour avoir des chiffres comparables, et de préférence pendant les heures fraîches de la journée.

Inversion.

Si la solution renferme seulement du saccharose, l'examen polarimétrique direct, ou polarisation directe, donne la quantité de sucre contenue dans le liquide examiné. Mais lorsque ce sucre est accompagné d'autres corps optique-

(1) Handbook of sugar analysis, 1912.

ment actifs (sucres réducteurs, etc.), ce qui est normalement le cas pour les produits intéressant la distillerie, il est nécessaire d'employer la méthode de double polarisation, due à Clerget.

Soit x la polarisation du saccharose et y celle des autres corps actifs, la polarisation directe d sera donnée par la formule $d = x + y$. Si on hydrolyse le saccharose en parties égales de glucose et de lévulose, la polarisation après inversion, ou polarisation inverse i , sera : $i = ax + y$. En soustrayant les deux équations, on aura :

$$x = \frac{d - i}{1 - a}$$

La rotation du sucre inverti décroît, ainsi que l'a montré Clerget, avec l'élévation de la température. La formule, corrigée en ce qui concerne ce facteur, devient (t étant la température à laquelle est faite la lecture) :

$$\text{Sacch. \%} = \frac{d - i}{(1 - a) - t/200}$$

ou, comme on l'exprime plus généralement :

$$\text{Sacch. \%} = \frac{100 (d - i)}{(1 - a) 100 - 0.5 t}$$

Le facteur $(1 - a) 100$ est connu sous le nom de *constante de Clerget*, ou de *coefficient d'inversion*. Comme le saccharose après inversion a une rotation à gauche, la valeur de a sera négative et $(1 - a)$ plus grand que l'unité i sera également négatif, à moins que la valeur de y soit assez élevée pour compenser la rotation à gauche du sucre inverti. Aussi, donne-t-on souvent à la formule de Clerget la forme :

$$\text{Sacch. \%} = \frac{100 (A + B)}{C - 0.5 t}$$

où A est la lecture à droite avant inversion et B la rotation à gauche après inversion.

Pour la validité de cette méthode d'analyse, il importe d'une part que l'opération de l'inversion soit faite de manière à ce que l'on trouve toujours la même valeur pour a ; d'autre part, que la valeur de y demeure la même avant et après l'inversion.

En fait, ainsi que l'a signalé Gubbe dès 1883, le pouvoir rotatoire du sucre inverti varie avec la concentration en sucre et le degré d'acidité de la solution sucrée. Le mode de chauffage lui-même influence la rotation (Jackson et Gillis). Il s'ensuit que les différentes techniques opératoires auront chacune leurs coefficients d'inversion propres et que, pour chacune d'elles, ces coefficients varieront avec la teneur en sucre.

D'autre part, la présence de sels de plomb basiques dans les solutions déféquées réduit fortement le pouvoir rotatoire du lévulose, qui est partiellement précipité sous forme de combinaisons insolubles. L'addition d'acide rétablit le pouvoir rotatoire. La rotation à gauche des sucres réducteurs préexistants est ainsi augmentée après inversion, ce qui donne des valeurs différentes pour y dans la polarisation directe et dans la polarisation inverse. Le pouvoir rotatoire des substances azotées actives se trouve également modifié : l'asparagine et l'acide aspartique, par exemple, qui sont dextrogyres en solution alcaline, deviennent lévogyres en milieu acide. La quantité de ces substances est toutefois faible dans les produits de la canne et leur influence, d'après certains auteurs (Jackson et Gillis), pourrait être négligée, tandis que suivant d'autres elle serait assez sensible dans certains cas (Zerban).

Pour éliminer la cause d'erreur provenant de la modification, au cours de l'inversion chlorhydrique, de l'activité optique des substances autres que le saccharose, Saillard a préconisé, en 1912-13, la méthode par double polarisation neutre. Cette méthode, qui a été reprise avec quelques modifications par Jackson et Gillis, repose sur le principe que des quantités équivalentes de sels solubles exercent respectivement la même action sur la polarisation du saccha-

rose, du sucre inversi et des matières azotées actives. On ajoute, à la solution employée pour la polarisation directe, une quantité de NaCl ou de KCl équivalente à HCl utilisé pour obtenir l'inversion, tandis que HCl présent dans la solution destinée à la polarisation inverse est neutralisé exactement avec de la soude ou de la potasse. Dans la solution sucrée pure qui sert à établir le coefficient d'inversion, on réalise également la même quantité de sels (NaCl ou KCl) qui existent dans la prise d'essai de mélasse.

Au lieu d'un acide, on peut employer, pour effectuer l'inversion, de l'invertase. La méthode d'inversion diastasique, préconisée pour la première fois par Kjeldahl et utilisée par O'Sullivan, Hudson, Ogilvie, etc., est celle qui est le plus à recommander pour obtenir un dosage exact du saccharose (Zerban). Elle est toutefois moins indiquée pour les analyses courantes, car elle demande plus de temps et des précautions plus minutieuses que l'inversion chlorhydrique.

Modes opératoires.

Méthode Clerget. — a) Polarisation directe : Peser 32,538 gr. (2 fois le poids normal français) de mélasse et les transvaser avec de l'eau chaude dans un ballon jaugé à 200 cc. Dégazer avec 15-20 cc. de sous-acétate de plomb à 28°B, refroidir ; compléter à 200 cc. avec de l'eau ; agiter ; filtrer ; polariser dans un tube de 20 cm.

b) Polarisation après inversion. — Dans un ballon de 50-55 cc., introduire 50 cc du liquide dégazé et filtré ; y ajouter 5 cc. de HCl pur à 22°B et bien mélanger en tournant. Mettre dans un bain d'eau, qu'on chauffe pour arriver à 68-70° dans l'intérieur du ballon en 10-12 minutes. Retirer le ballon du bain et abandonner au refroidissement spontané jusqu'à 40° ; refroidir ensuite jusqu'à 20° dans un courant d'eau froide. Affleurer à 55 cc. avec de l'eau. Ajouter, si besoin est, un peu de noir lavé à l'acide, puis à l'eau et séché. Agiter, filtrer, polariser dans un tube de 20 cm. Appliquer la formule :

$$S = \frac{100 (A + B)}{144 - 0.5 t}$$

Méthode Herzfeld. — a) Polarisation directe : Peser 26 gr. de mélasse et les transvaser dans un ballon de 200 cc. ; dégazer avec la quantité de sous-acétate de plomb nécessaire ; compléter à 200 cc., agiter, filtrer et polariser.

b) Polarisation après inversion. — Transvaser 13 gr. de mélasse dans un ballon jaugé à 100 cc. et y ajoute 75 cc. d'eau distillée (sans dégazer), puis 5 cc. de HCl à 38 % (densité 1.188 à 17°5). Bien mélanger le tout. Placer le ballon dans un bain d'eau porté au préalable à 70°C et l'y maintenir pendant 5 minutes à compter du moment où son contenu marque 69°. Extraire le ballon du bain et le plonger dans un courant d'eau froide jusqu'à refroidissement à 20°. Compléter à 100 cc. avec de l'eau distillée. Ajouter un peu de noir, si cela est nécessaire, puis agiter, filtrer et polariser. Appliquer la formule :

$$S = \frac{200 (A + B)}{142.66 - 0.5 t}$$

La méthode Clerget est utilisée en France et la méthode Herzfeld en Allemagne pour les analyses commerciales. Comme il s'agit, dans ce cas, d'analyses conventionnelles, on applique les coefficients d'inversion qui se rapportent à la solution normale (France) et à la solution semi-normale (Allemagne) de sucre pur. Dans le cas d'analyses scientifiques, il importerait d'utiliser les coefficients correspondant à la vraie teneur en sucre, et qui ont été établis par Saillard pour la méthode française et par Herzfeld pour la méthode allemande. Toutefois il est préférable de recourir aux procédés ci-après, la méthode Clerget appliquée aux mélasses donnant une teneur trop faible en saccharose.

Méthode Saillard par double polarisation neutre — a) Polarisation directe. — Mettre 4 fois le poids normal français de mélasse neutralisée dans un ballon de 200 cc. ; dégazer avec une quantité suffisante, mais sans excès, de sous-acétate de plomb ; compléter à 200 cc. ; agiter, filtrer (filtrat K). Prendre 50 cc. de filtrat K ; ajouter en KCl l'équivalent de HCl qui sera employé pour l'inversion ; compléter à 100 cc. ; mettre un peu de noir animal, si nécessaire ; agiter, filtrer, polariser à 20°.

b) Polarisation après inversion — Prendre 50 cc. du filtrat K; invertir avec 6.8 cc. de HCl à 22°B; neutraliser avec de la potasse; refroidir à 20°; amener à 100 c.; mettre un peu de noir, si nécessaire; agiter, filtrer, polariser à 20° Appliquer la formule :

$$S = \frac{100 (A + B)}{C - 0.5 t}$$

Pour déterminer le coefficient d'inversion C: a) Préparer une solution de sucre pur de même polarisation que la solution de mélasses (filtrat K) Prendre 50 cc. de la solution pure; y ajouter en KCl l'équivalent ($q = 6.8 + s$) de HCl à 22°B, s étant la quantité de HCl équivalente à l'acide sulfurique que contient les cendres sulfatées; compléter à 100 cc.; agiter, polariser. Soit A' la lecture.

b) Prendre 50 cc. de la solution pure; ajouter 5 cc. de HCl à 22°B; mélanger, invertir, refroidir, ajouter ($q - 5$) cc de HCl ou la quantité équivalente de KCl; neutraliser avec de la potasse; compléter à 100 cc.; agiter, polariser. Soit B' la lecture.

c) Prendre 50 cc. de la solution pure; compléter à 100 cc. avec de l'eau; agiter, polariser à 20°. Soit A'' la lecture.

Le coefficient d'inversion C est déduit de la formule :

$$A'' = \frac{100 (A' + B')}{C - 0.5 t}$$

Méthode Jackson et Gillis N° IV. — Polarisation directe. Préparer une solution normale du produit à analyser et déféquer avec la quantité nécessaire d'acétate de plomb basique sec, en évitant un excès, bien mélanger et filtrer. Placer dans un ballon de 100 cc. 50 cc. du filtrat; ajouter 20 cc. d'eau distillée, puis 10 cc. d'une solution de NaCl (à 231.5 gr. par litre); compléter à 100 c. et polariser.

b) Polarisation inverse. — Introduire 50 cc. de liquide déféqué dans un ballon de 100 cc.; ajouter 20 cc. d'eau distillée. Placer le ballon dans un bain-marie, jusqu'à ce que la température atteigne exactement 65°. Retirer le ballon du bain, y ajouter 10 cc. de HCl (de densité 1.1029 à 20°/4°); mélanger, en imprimant au ballon un mouvement giratoire, et abandonner pendant 30 minutes à la température ambiante. Refroidir ensuite, compléter à 100 cc. et polariser.

Une table spéciale indique les valeurs du coefficient d'inversion, pour les diverses concentrations en sucre (somme A + B), et les corrections à y apporter, pour les observations faites aux températures supérieures à 20°C. Le taux de saccharose est donné par la formule :

$$S = \frac{100 (A + B)}{C}$$

Valeurs de C.

A + B	C	A + B	C	A + B	C	A + B	C
5	131.78	40	132.01	77	132.26	117	132.52
7	131.80	45	132.04	80	132.28	120	132.54
10	131.82	50	132.08	83	132.29	122	132.56
12	131.83	55	132.11	85	132.31	125	132.58
15	131.85	60	132.15	87	132.33	127	132.59
17	131.87	63	132.16	90	132.35	130	132.61
20	131.89	65	132.18	95	132.38	132.63	132.63
22	131.90	67	132.19	100	132.41	133	132.63
25	131.92	70	132.21	105	132.44		
30	131.95	72	132.22	110	132.47		
35	131.98	75	132.24	115	132.51		

Correction de la température (à soustraire de C).

Temp.	0°0	0°1	0°2	0°3	0°4	0°5	0°6	0°7	0°8	0°9
20	0.00	0.05	0.11	0.16	0.21	0.27	0.32	0.37	0.42	0.48
21	0.53	0.58	0.64	0.69	0.74	0.80	0.85	0.90	0.95	1.01
22	1.06	1.11	1.17	1.22	1.27	1.33	1.38	1.43	1.48	1.54
23	1.59	1.64	1.70	1.75	1.80	1.86	1.91	1.96	2.01	2.07
24	2.12	2.17	2.23	2.28	2.33	2.39	2.44	2.49	2.54	2.60
25	2.65	2.70	2.76	2.81	2.86	2.92	2.97	3.02	3.07	3.13
26	3.18	3.23	3.29	3.34	3.39	3.44	3.50	3.55	3.60	3.66
27	3.71	3.76	3.82	3.87	3.92	3.98	4.03	4.08	4.13	4.19
28	4.24	4.29	4.35	4.40	4.45	4.51	4.56	4.61	4.66	4.72
29	4.77	4.82	4.88	4.93	4.98	5.04	5.09	5.14	5.19	5.25
30	5.30	5.35	5.41	5.46	5.51	5.57	5.62	5.67	5.72	5.78
31	5.83	5.88	5.94	5.99	6.04	6.10	6.15	6.20	6.25	6.31
32	6.36	6.41	6.47	6.52	6.57	6.63	6.68	6.73	6.78	6.84
33	6.89	6.94	7.00	7.05	7.10	7.16	7.21	7.26	7.31	7.37
34	7.42	7.47	7.53	7.58	7.63	7.69	7.74	7.79	7.84	7.90
35	7.95	8.00	8.06	8.11	8.16	8.22	8.27	8.32	8.37	8.43

Cette méthode, très employée dans les pays américains, a été spécialement étudiée pour l'analyse des produits de la canne, généralement pauvres en matières azotées optiquement actives. Comme elle néglige, contrairement à la méthode de Saillard et à la méthode Jackson et Gillis N° II, l'action de ces matières sur la polarisation, elle ne convient pas pour l'analyse des mélasses de betterave, riches en asparagine et en acide aspartique.

C. — Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques pour le dosage des sucres sont basées sur la propriété que possèdent certains sucres, dits *réducteurs* (glucose, lévulose, lactose, maltose, etc.), de réduire à l'ébullition les sels cuivriques en sels cuivreux. Cette propriété, utilisée par Trommer pour différencier le sucre de raisin du sucre de canne, a été pour la première fois appliquée à l'analyse chimique par Barreswill (1842) et généralisée par Fehling.

Les méthodes chimiques ne permettent de doser directement que les sucres réducteurs, mais, comme il est facile de convertir le saccharose en sucre inverti, elles peuvent servir indirectement au dosage du sucre de canne. Si l'on fait un premier dosage sur une solution sucrée complexe telle qu'elle se présente, et un second dosage sur la même solution après inversion, on obtiendra, d'une part les sucres réducteurs préexistants dans la solution (réducteurs directs), d'autre part la somme de ces derniers et des réducteurs produits par l'inversion du saccharose (réducteurs totaux (1)). La différence entre les réducteurs totaux et les réducteurs directs, multipliée par 0.95, représentera la quantité de saccharose existant dans la solution primitive.

Fehling avait constaté, au cours de ses expériences, qu'un équivalent de glucose sec réduisait exactement 10 équivalents de sulfate de cuivre, en absorbant 5 équivalents d'oxygène. Il recommande une liqueur renfermant par litre: 34.64 gr. de $\text{SO}_4 \text{Cu}$ pur et sec, 150 gr. de tartrate neutre de potasse et 75 à 86 gr. de NaOH. 10 cc. de cette liqueur sont réduits exactement par 10 cc. d'une solution sucrée renfermant 5 gr. de glucose anhydre par litre.

La plupart des formules proposées pour la préparation des liqueurs cuivriques ont retenu la concentration ci-dessus pour le sulfate de cuivre. Par contre, la proportion de NaOH varie entre 50 et 150 gr. par litre. Quand les sucres

(1) L'inversion se fait de la même façon que dans les méthodes optiques. Cependant d'après Davis, le procédé de Herzfeld donnerait, avec certaines mélasses, des chiffres un peu plus élevés que la méthode à l'invertase, ce qui semble indiquer la présence d'hydrates de carbone autres que le saccharose (pentosanes, dextrines...) hydrolysables par les acides forts. La solution invertie doit être neutralisée avant addition de la liqueur de Fehling.

réducteurs ne sont pas accompagnés de saccharose, les liqueurs cuivriques les plus alcalines, qui donnent une réduction plus nette et plus rapide, peuvent être employées avantageusement. Dans le cas contraire, il se produit une attaque du saccharose, d'autant plus accentuée que la proportion de ce sucre est plus grande. Ci-après la composition d'une des liqueurs le plus souvent utilisée aujourd'hui.

Liquueur de Soxhlet — a) Dissoudre 34,639 gr. de sulfate de cuivre cristallisé ($\text{SO}_4 \text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée, diluer jusqu'à 500 cc et filtrer sur amiante; b) Dissoudre 173 gr. de sel de Seignette et 50 gr. de NaOH dans de l'eau, diluer jusqu'à 500 cc., laisser reposer pendant 2 jours et filtrer sur filtre d'amiante. Mélanger à volume égal les deux solutions immédiatement avant l'emploi. 10 cc. de la liqueur équivalent à 0.05 gr. de sucre inverti.

En fait, la quantité de cuivre réduit par la liqueur de Fehling dépend de divers facteurs: a) composition de la liqueur, en ce qui concerne particulièrement la teneur en soude et le pH; b) durée et rapidité de l'ébullition; c) présence de saccharose, de sels de plomb et de chaux. Même la surface des bechers dans lesquels s'opère la réaction a une certaine influence.

Pour remédier aux causes d'erreur qui en résultent, il importe tout d'abord de faire le titrage de la liqueur cuivrique par rapport à une solution pure de glucose ou de sucre inverti, plutôt que de déduire le titre d'après la teneur en cuivre. On calculera ainsi un coefficient de correction, que l'on appliquera aux chiffres des tables accompagnant les méthodes d'analyse et qui permettent de passer de la quantité de cuivre réduit à la teneur en sucres réducteurs. Il faut se placer rigoureusement dans les conditions qui ont précédé au réglage de la liqueur cuivrique.

Une correction doit également être appliquée, lorsque la solution sucrée renferme du saccharose. L'attaque de ce sucre est d'autant plus prononcée que la température de réaction est plus élevée et la liqueur cuivrique plus alcaline. Pour des conditions déterminées de réaction, elle varie avec la proportion de saccharose par rapport aux sucres réducteurs et est d'autant plus marquée que cette proportion est plus élevée. Des tables spéciales (Meissl et Hiller, Munson et Walker, Lane et Eynon, etc.) ont été établies, qui permettent de faire la correction, mais il importe que le mode opératoire suivi, ainsi que les quantités de matières prélevées pour l'analyse, soient exactement les mêmes que ceux pour lesquels les tables ont été calculées. Certains auteurs ont aussi proposé d'effectuer la correction, en incorporant à la solution de sucres réducteurs utilisée pour le titrage de la liqueur de Fehling la proportion de saccharose que l'on rencontre habituellement dans les échantillons à analyser.

La durée et la rapidité du chauffage doivent être soigneusement réglées, et la solution sucrée à analyser diluée de façon à contenir entre 0.1 et 0.5 % de sucres.

Enfin, le pouvoir réducteur du sucre inverti est sensiblement diminué en présence des sels de plomb (Pellet, Edson) et des sels de chaux (Eynon et Lane). Il convient en conséquence, soit de ne pas employer pour la défécation le sous-acétate de plomb, que l'on peut remplacer par le Kieselguhr, soit d'éliminer les sels de plomb au moyen d'acide phosphorique ou de phosphate de soude. Quant aux sels calciques, on peut aisément s'en débarrasser en ajoutant, lorsqu'on n'utilise pas le sous-acétate de plomb, un peu d'oxalate de Na (0.10 gr. par gr. de mélasse) au Kieselguhr, avant d'opérer la filtration (Lane et Eynon). Cook et Mc Allep conseillent, pour éliminer à la fois les sels de Pb et de Ca, d'employer, par gramme de mélasse, 1 cc. d'une solution renfermant 7 gr. de phosphate et 3 gr. d'oxalate de K par 100 cc. Il importe de ne pas décalcifier les mélasses sans éliminer en même temps les sels de plomb; autrement, on trouverait des chiffres sensiblement trop élevés pour les sucres réducteurs (Davis).

Les méthodes chimiques pour le dosage des sucres réducteurs peuvent être classées en deux groupes: les méthodes volumétriques et les méthodes gravimétriques.

Méthodes volumétriques.

On détermine combien il faut de centimètres cubes d'une solution sucrée pour réduire complètement un volume connu de liqueur cuivrique, la fin de la réaction étant indiquée par la disparition de la coloration bleue de la liqueur.

Cette méthode présente l'avantage de la simplicité et de la rapidité ; elle constitue par suite la méthode commerciale par excellence. Mais elle nécessite l'emploi de précautions minutieuses et de corrections, si l'on veut obtenir des résultats exacts.

Comme la fin de la réaction est difficile à saisir, on a préconisé l'emploi de divers indicateurs permettant de réduire au minimum l'équation personnelle du chimiste. On peut, par exemple, filtrer rapidement un peu de liquide, neutraliser à l'acide acétique et ajouter une goutte d'une solution de ferrocyanure de K, qui donne une coloration brune s'il reste du cuivre en solution. Un autre procédé, plus indiqué, consiste à prélever une goutte de liquide avec un agitateur, et à la placer sur une plaque blanche en contact avec un réactif formé de 1 gr. de sulfate d'ammoniaque ferreux et 1,5 gr. de sulfocyanure d'ammoniaque dans 10 cc. d'eau et 2,5 cc. de HCl : en présence de sels cupriques, il se produit une coloration rouge intense. On a aussi préconisé l'addition à la liqueur de Fehling de 1 % de bleu de méthylène, qui se décolore lorsque la réduction des sels cuivriques est complète.

D'autres auteurs désapprouvent par contre formellement l'emploi de tout réactif pour vérifier la fin de la réaction, parce qu'une certaine quantité de cuivre peut demeurer en solution colloïdale, une fois la réaction terminée. Pellet écrit notamment : « Nous avons montré que la décoloration complète pouvait avoir lieu tout en laissant du cuivre en dissolution, mais à l'état minimum. Or, si par suite de diverses circonstances, il reste des traces de cuivre au minimum en dissolution, celui-ci s'oxyde en contact de l'air et par refroidissement, de sorte que les réactifs tels que le ferrocyanure de K décèlent encore du cuivre alors que l'opération est terminée ».

Parmi les différents modes opératoires qui ont été proposés, et qui diffèrent d'ailleurs assez peu entre eux, nous signalerons les suivants :

Méthode française. — Diluer la solution sucrée (dont la composition a été déterminée par un premier essai approximatif), de façon à ce qu'elle contienne environ 0,5 % de sucre inverti. Introduire 10 cc. de liqueur de Fehling dans un ballon, chauffer sur une toile métallique, et dès que le liquide commence à bouillir, faire tomber dans le ballon goutte à goutte et sans arrêt, de façon à ne pas interrompre l'ébullition, la solution sucrée contenue dans une burette graduée, jusqu'à ce que la décoloration de la liqueur soit complète. L'opération doit être conduite aussi rapidement que possible. Pour avoir des résultats plus précis, il est indiqué de faire plusieurs essais successifs et de prendre la moyenne de différentes lectures.

Méthode Lane et Eynon (1). — On prépare une solution de l'échantillon à analyser renfermant 0,25 à 0,80 gr. de glucose par 100 cc., si la quantité de saccharose est relativement faible (mélasse), ou 0,1 à 0,5 gr. si le saccharose est en fortes proportions (jus, sirops, etc.). Éliminer les sels calciques, en ajoutant de l'oxalate de Na ou de K (0,10 gr. par gramme de mélasse ou 0,5 cc. d'une solution d'oxalate de K à 10 %) et filtrer avec du kieselguhr.

Introduire, dans une fiole d'Erlenmeyer de 300-400 cc., 10 ou 20 cc. de liqueur de Soxhlet. Ajouter à froid la quantité de solution sucrée nécessaire pour effectuer à peu près la réduction complète du cuivre, de sorte qu'il n'y ait à utiliser ultérieurement que 0,1-1 cc. pour compléter le titrage. Chauffer ensuite le mélange jusqu'à ébullition, sur une toile métallique et maintenir à douce ébullition pendant 2 minutes. Sans interrompre l'ébullition, ajouter 3-5 gouttes de bleu de méthylène à 1 %, puis compléter le titrage, en versant goutte à goutte la solution sucrée, jusqu'à la décoloration de l'indicateur ; l'opération doit être terminée au bout de 3 minutes d'ébullition ininterrompue en tout.

(1) *Int. Sug. J.*, XXV, 142, 1923.

Pour déterminer le volume approximatif de solution sucrée nécessaire, faire un essai préliminaire de la façon suivante. Ajouter à 10-20 cc. de liqueur de Soxhlet 15 cc. de solution sucrée et chauffer jusqu'à ébullition. Au bout de 15 secondes d'ébullition, verser rapidement 1 cc. de solution sucrée, faire bouillir pendant 10 secondes, et ainsi de suite jusqu'à disparition à peu près complète de la coloration bleue de la solution. Continuer alors l'ébullition pendant 1-2 minutes, ajouter l'indicateur et terminer le titrage par addition de solution sucrée goutte à goutte.

La quantité de sucres réducteurs, en mg. pour 100 cc., est donnée par la formule :

$$\frac{f \times 100}{t}$$

où f est la quantité de sucre inverti en mgr correspondant à 10 cc. de liqueur de Soxhlet et t le nombre de cc. de solution sucrée utilisée.

Le facteur f variant avec la proportion de saccharose présent, les Auteurs ont établi la table de correction ci-après :

Solution sucrée utilisée (en cc.)	Sans sacch.	1 gr. sacch. % cc.	5 gr. sacch. % cc.	10 gr. sacch. % cc.	25 gr. sacch. % cc.
15	50.5	49.9	47.6	46.1	43.4
16	50.6	50.0	47.6	46.1	43.4
17	50.7	50.1	47.6	46.1	43.4
18	50.8	50.1	47.6	46.1	43.3
19	50.8	50.2	47.6	46.1	43.3
20	50.9	50.2	47.6	46.1	43.2
21	51.0	50.2	47.6	46.1	43.2
22	51.0	50.3	47.6	46.1	43.1
23	51.1	50.3	57.6	46.1	43.0
24	51.2	50.3	47.6	46.1	42.9
25	51.2	50.4	47.6	46.0	42.8
26	51.3	50.4	47.6	46.0	42.8
27	51.4	50.4	47.6	46.0	42.7
28	51.4	50.5	47.7	46.0	42.7
29	51.5	50.5	47.7	46.0	42.6
30	51.5	50.5	47.7	46.0	42.5
31	51.6	50.6	47.7	45.9	42.5
32	51.6	50.6	47.7	45.9	42.4
33	51.7	50.6	47.7	45.9	42.3
34	51.7	50.6	47.7	45.8	42.2
35	51.8	50.7	47.7	45.8	42.2
36	51.8	50.7	47.7	45.8	42.1
37	51.9	50.7	47.7	45.7	42.0
38	51.9	50.8	47.7	45.7	42.0
39	52.0	50.8	47.7	45.7	41.9
40	52.0	50.8	47.7	45.6	41.8
41	52.1	50.8	47.7	45.6	41.8
42	52.1	50.8	47.7	45.6	41.7
43	52.2	50.8	47.7	45.5	41.6
44	52.2	50.9	47.7	45.5	41.5
45	52.3	50.9	47.7	45.4	41.4
46	52.3	50.9	47.7	45.4	41.4
47	52.4	50.9	47.7	45.3	41.3
48	52.4	50.9	47.7	45.3	41.2
49	52.5	51.0	47.1	46.2	41.1
50	52.5	51.0	47.7	45.2	41.0

La méthode Lane et Eynon, souvent utilisée dans les pays anglo-saxons, pour le dosage des sucres réducteurs dans les mélasses de canne, donne des résultats très réguliers (Lever). D'après Davis, lorsque le taux des réducteurs

dépasse 20 %, il existe une étroite concordance entre les résultats obtenus et ceux de la méthode gravimétrique de Brown, Morris et Millar. Mais lorsque la proportion des réducteurs dans les mélasses est minime, la méthode Lane et Eynon tendrait à fournir des chiffres trop faibles.

Méthodes gravimétriques.

On recueille le précipité d'oxydure de cuivre produit par une quantité connue de solution sucrée agissant sur un fort excès de liqueur cuivrique, et du poids du précipité obtenu, on déduit, au moyen de tables, la quantité de réducteurs contenus dans la solution sucrée.

La filtration du précipité est généralement faite sur de l'amiante placé dans un tube de Soxhlet ou dans un creuset en porcelaine de Gooch.

L'oxydure de cuivre peut être dosé sous forme d'oxyde de cuivre, après dessiccation jusqu'à poids constant ; d'oxyde cuivrique, après calcination ; ou de cuivre, par réduction dans l'hydrogène ou par électrolyse en solution nitrique. On peut aussi le doser volumétriquement, par le permanganate de potasse ou par l'iodure de potasse et l'hyposulfite de soude.

Les résultats les plus exacts sont donnés par les procédés électrolytiques et iodométriques. Cependant, d'après Meade et Harris, les chiffres obtenus, dans le cas des mélasses de canne, sont presque identiques, que le dosage se fasse sous la forme d'oxyde cuivrique, de cuivre métallique ou par voie iodométrique.

Il existe de nombreux modes opératoires relevant du principe gravimétrique. Ils se différencient par la composition de la liqueur cuivrique employée, par les conditions de réaction (température, durée du chauffage) et par le mode de titrage du précipité d'oxydure de cuivre.

La méthode Herzfeld, utilisée en Allemagne, a perdu beaucoup du prestige dont elle a joui pendant longtemps, car, au cours de l'ébullition du liquide, il se produit une surchauffe d'importance variable affectant la quantité de saccharose attaquée et, par suite, celle du cuivre réduit. Elle tend à être remplacée un peu partout par des méthodes plus précises ou plus faciles : Schoorl (Java), Munson et Walker (Etats-Unis), etc. (1). Nous ne décrivons que les méthodes qui ont été plus spécialement étudiées pour l'analyse des mélasses de canne.

Méthode Munson et Walker. — Placer 25 cc. de chacune des solutions de la liqueur de Soxhlet dans un bécher de 400 cc., ajouter 50 cc. de la solution sucrée. Chauffer sur une toile d'amiante placée sur un bec Bunsen, de manière à ce que l'ébullition se produise au bout de 4 minutes. Conserver le bécher couvert d'un verre de montre pendant toute la durée du chauffage. Filtrer la solution à chaud sur une couche d'amiante déposée dans un creuset de Gooch, en utilisant la succion. Bien laver le précipité d'oxyde cuivreux avec de l'eau à la température de 60° et le peser directement à l'état de cuivre, ou doser la quantité de cuivre réduit par l'une ou l'autre des méthodes indiquées précédemment.

Une table spéciale donne les quantités de sucres réducteurs correspondant au cuivre réduit et aux proportions de saccharose. La méthode Munson et Walker est très employée en Amérique, pour doser les sucres réducteurs dans les mélasses de cannes, les sirops de glucose et, plus rarement, dans les sucres bruts de canne.

Méthode Schoorl (2). — Traiter une solution de 6 gr. de mélasse avec 15 cc. d'une solution d'acétate neutre de plomb (à 10 %) ; porter à 250 cc. et filtrer. Prendre 50 cc. du filtrat et éliminer le plomb en excès. au moyen de 5 cc. d'une solution renfermant par 100 cc, 7 gr. de PO_4 , HNa_2 , 12 H_2O et 3 gr. de $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$, H_2O ; amener à 100 c. et filtrer.

Introduire 500 cc. de ce dernier filtrat dans une fiole d'Erlenmeyer renfermant 50 cc. de liqueur de Soxhlet et un ou deux fragments de pierre ponce

(1) Compte-rendu des Travaux de la 9^e session de la Commission internationale d'unification des méthodes d'analyse du sucre. Bull. Ass. Chim. LIV, 363, 1937.

(2) Handboek methoden van onderzoek bij die Java — Suikerindustrie, p. 264.

lavée et calcinée. Chauffer le flacon sur une toile métallique reposant sur un carton d'amiante avec un trou au centre, de manière à porter le liquide à l'ébullition en 4 minutes, puis faire bouillir doucement pendant 2 autres minutes exactement. Après refroidissement rapide, sans agiter, traiter le liquide avec 25 cc. d'une solution de KI à 20 % et 35 cc. de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ (1 vol. d'acide concentré dans 5 vol. d'eau). Titrer l'iode mise en liberté avec de l'hyposulfite de soude N/10, en employant comme indicateur 3-4 cc. d'une solution d'amidon à 1 %. Défalquer du volume d'hyposulfite utilisé, celui trouvé dans un essai à blanc, en employant 50 cc. d'eau au lieu de la solution sucrée.

Une table spéciale, dont nous donnons un extrait ci-après, indique le pourcentage de sucres réducteurs correspondant au cuivre réduit et à la richesse en saccharose de la mélasse.

Cu en mgr	Sucres réducteurs				
	Pol. 10°	Pol. 20°	Pol. 30°	Pol. 40°	Pol. 60°
100	8.70	8.60	8.57	8.55	8.53
120	10.44	10.36	10.32	10.28	10.28
140	12.20	12.11	12.09	12.06	12.04
160	14.03	13.95	13.89	13.87	13.81
180	15.84	15.78	15.69	15.66	15.60
200	15.70	17.63	17.53	17.50	17.43
220	19.54	19.50	19.44	19.36	19.22
240	21.40	21.36	21.28	21.20	21.12
260	23.27	23.22	23.13	23.05	22.97
280	25.16	25.12	25.02	24.91	24.83
300	27.05	27	26.95	26.90	26.80
320	29.07	29.01	28.95	28.90	28.80
340	31.11	31.05	30.98	30.91	30.77
360	33.18	33.11	33.04	32.96	32.82
380	35.28	35.15	35.08	35.01	34.89
400	37.40	37.27	37.20	37.13	37

Cette méthode est utilisée à Java pour le dosage des sucres réducteurs dans les mélasses de canne.

Méthode Brown, Morris et Millar (1). — Utiliser une solution sucrée non déféquée renfermant 1 gr. de mélasse par 100 cc. et une liqueur cuivrique formée de 34,639 gr. de sulfate de cuivre cristallisée, 173 gr. de sel de Seignette et 65 gr. de NaOH anhydre par litre.

Placer 50 cc. de liqueur cuivrique fraîchement préparée dans un bécber de 250 cc. et chauffer dans un bain-marie maintenu à douce ébullition. Lorsque la solution a atteint la température de l'eau, ajouter 50 cc. de la solution sucrée ; recouvrir le bécber avec un verre de montre et continuer le chauffage pendant 12 minutes. Recueillir le précipité d'oxyde de cuivre dans un creuset de Gooch garni d'amiante, le laver avec 200 cc. d'eau bouillante et, pour terminer, avec de l'alcool ; dessécher. Transformer le précipité en oxyde cuivrique, en plaçant le creuset de Gooch incliné dans un creuset ordinaire plus grand, et en chauffant d'abord doucement et pour terminer fortement, sur un brûleur Teclu (mais sans chalumeau).

Corriger le poids d'oxyde cuivrique en retranchant du chiffre trouvé celui obtenu en faisant un essai à blanc avec de l'eau

Lorsque le poids d'oxyde de cuivre est inférieur à 0.245 gr., on obtient la quantité de sucres réducteurs dans la mélasse, en multipliant par le facteur 81.5 Pour des quantités d'oxyde cuivrique plus fortes, on trouve le pourcentage de réducteurs au moyen de la table ci-après :

(1) Browne - Handbook of sugar analysis. 1912, p. 420.

CuO en gr.	Sucres réducteurs %	CuO en gr.	Sucres réducteurs %
0.2430	20	0.3546	30
0.2550	21	0.3655	31
0.2668	22	0.3764	32
0.2783	23	0.4868	33
0.2898	24	0.3971	34
0.3009	25	0.4076	35
0.3124	26	0.4177	36
0.3232	27	0.4276	37
0.3339	28	0.4376	38
0.4348	29		

Détermination de l'acidité et de l'alcalinité.

L'acidité (ou l'alcalinité) d'une solution peut être exprimée soit par la quantité totale d'atomes d'H (ou de groupes oxhydriles OH, dans le cas de l'alcalinité) se trouvant dans le liquide : *acidité* (ou alcalinité) *totale* ou *acidité de titration* ; soit par la quantité d'atomes d'H existant à l'état de dissociation électrique : *acidité réelle* ou *acidité ionique*. C'est cette dernière qu'il importe essentiellement de considérer dans les phénomènes biochimiques, ceux-ci étant en relation directe avec le pourcentage de l'ionisation.

Titrimétrie.

On dose habituellement l'acidité totale, en neutralisant un volume déterminé de la solution, à l'aide d'une liqueur alcaline de composition connue, en présence d'une matière colorante comme indicateur. De même, pour le dosage de l'alcalinité totale, on sature la solution avec une liqueur acide titrée, en présence d'un indicateur coloré.

Dans l'analyse des matières premières de distillerie, on emploie généralement la soude décimale comme liqueur alcaline et la phénolphtaléine comme indicateur.

Le point de virage n'est pas le même pour tous les indicateurs. Le tournesol, très utilisé autrefois, vire à froid au pH 5-8 ; il est sensible au CO₂, qu'il importe d'éliminer s'il en existe dans les liquides lors des dosages. La phénolphtaléine est incolore au pH 8 2 rose au pH 9 et rouge au pH 10. On a proposé ces derniers temps le rouge de méthyle en solution alcoolique à 0.1 %, insensible au CO₂, et le rouge de phénol, ou phénolsulfonephtaléine, en solution à 0.02 %. Le premier est rouge en milieu acide et jaune en milieu alcalin (limites de pH 4.4 - 6.0) ; le second jaune en milieu acide et rouge au milieu alcalin (limites de pH 6.6 - 8.0).

Dans le cas de jus ou de moûts, on introduit dans une capsule de porcelaine 10 cc. du liquide à analyser, que l'on dilue avec 25 cc. d'eau neutre à la phénolphtaléine. On ajoute 2 ou 3 gouttes de solution neutre de phénolphtaléine à 1 % et on laisse couler la liqueur décimale de soude, contenue dans une burette graduée, jusqu'à coloration rosée persistante. Le nombre de cc. de liqueur alcaline nécessaire pour obtenir ce résultat, multiplié par 0.49, donne l'acidité, exprimée en gr. d'acide sulfurique par litre de solution. Pour avoir l'acidité en acide acétique, multiplier par le facteur 0.60.

La coloration des mélasses et vinasses est généralement trop foncée pour permettre de doser l'acidité (ou l'alcalinité) par le procédé ci-dessus. Pairault conseille d'opérer à la touche, de la façon suivante :

Etendre 20 cc. de vinasse à 200 cc. avec de l'eau, puis saturer par la soude normale. Le terme de l'opération est indiqué par la touche sur papier de curcuma sensible, préparé avec de la racine récente. Lorsque la saturation est obtenue, il se forme autour du point touché un petit cercle rouge ; au-delà, c'est le point touché lui-même qui est rouge. Se servir d'une très fine baguette de verre.

On pourra aussi utiliser la méthode proposée par Gille (1) pour le dosage de l'acidité dans les vins :

Préparer une solution de phénolsulfonephtaléine à 0.02 % : dissoudre à chaud 0.02 gr. de matière colorante dans de l'eau distillée préalablement bouillie, ajouter 1.1 cc. de soude N20 et compléter à 1.000. Disposer dans chaque godet d'une plaque de porcelaine 2 gouttes de la solution. Effectuer le titrage de 10 cc. du liquide à essayer et, au moment du virage de la matière colorante, prélever à l'aide d'un agitateur de verre une goutte de vin et toucher un des godets de la plaque.

L'indicateur, à l'approche de la neutralité, commence à virer. Les changements de teinte successifs réalisés sont sensibles à une goutte près et permettent d'arrêter le titrage au pH précis que l'on désire atteindre. L'auteur a choisi le pH 7.4, parce qu'à cette acidité ionique on est certain d'avoir salifié entièrement les acides les plus faibles, et qu'il est facile d'autre part de réaliser pratiquement, à titre de comparaison, la coloration rouge orangé de pH 7.4.

Ionimétrie.

Il est convenu d'exprimer les concentrations ioniques en ions-grammes, ou en fractions d'ion-gramme, par litre de solution. Comme ce sont des nombres très petits, Sørensen a proposé d'utiliser conventionnellement le logarithme de l'inverse de la concentration, et de désigner celui-ci par le symbole pH, soit :

$$\text{pH} = \log \frac{1}{(\text{H} +)}$$

Le pH de l'eau distillée absolument pure a été trouvé égal à 7. Ce chiffre représente la neutralité, c'est-à-dire l'égalité entre les concentrations d'ions H et d'ions OH. Lorsque la concentration des ions H excède celle des ions OH, la solution est acide et le pH inférieur à 7. Quand au contraire, il y a prédominance d'ions OH dans la solution, celle-ci est alcaline et le pH supérieur à 7.

On peut déterminer le pH des solutions au moyen de méthodes colorimétriques ou de méthodes électrométriques.

Méthodes colorimétriques. — Ces méthodes sont basées sur l'emploi de substances dites *indicateurs*, dont la teinte change pour une concentration en ions H déterminée. Le passage d'une couleur à l'autre ne se fait pas brusquement, mais par variations graduelles et insensibles. Il y a donc, pour chaque indicateur, non pas un point, mais une zone de virage, et, à l'intérieur de cette zone, s'échelonne toute une gamme de tons correspondant à une série de pH consécutifs.

Parmi les diverses séries de colorants proposées, celle de Clark et Lubs est la plus employée. Elle a la composition suivante :

Colorants	pH de la zone de virage	Changement de couleur
1 — Bleu de thymol (1 ^{er} vir.)	1.2 — 2.8	rouge-jaune
2 — Bleu de bromophénol.	2.8 — 4.6	jaune-bleu
3 — Rouge de méthyle	4.4 — 6.0	rouge-jaune
4 — Pourpre de bromocrésol.	5.2 — 6.0	jaune-pourpre
5 — Bleu de bromothymol	6.0 — 7.6	jaune-bleu
6 — Rouge de phénol	6.6 — 8.0	jaune-rouge
7 — Rouge de crésol	7.2 — 8.8	jaune-rouge
8 — Bleu de thymol (2 ^e vir.)	8.0 — 9.8	jaune-bleu

Ces indicateurs s'emploient le plus souvent à la concentration de 0.02 %, pour ceux qui virent en rouge, et de 0.04 %, pour ceux qui virent en bleu.

(1) Ann. Falsif. XXV, 146, 1932.

La mesure du pH se fait, en comparant la coloration de la solution à examiner, à laquelle on a ajouté une quantité déterminée d'un indicateur approprié, avec celles d'une série de solutions types à pH connu, ayant reçu la même dose d'indicateur. Liquide à examiner et solutions-types sont généralement placés dans des tubes à essais en verre Pyrex, de 15 cm. de long sur 1.5 mc. de diamètre, dans lesquels on verse 10 cc. de liquide additionné de 8-10 gouttes d'indicateur.

Les solutions-types, ou *solutions tampons*, sont constituées par le mélange, en proportions variables, de façon à produire une gamme de pH, de 2 ou plusieurs électrolytes, dont le plus souvent l'un est fort et l'autre faible. Ces mélanges sont suffisamment dissociés pour que l'hydrolyse soit pratiquement nulle, mais insuffisamment pour amener des variations rapides du pH, lorsqu'on fait varier les proportions de leurs composants et que l'on modifie dans une certaine limite la dilution (1). Il existe divers mélanges tampons (mélanges de Sørensen, Palitzsch, McIlvaine, Kolthoff, Clark et Lubs, etc.), pour la composition et la préparation desquels nous renvoyons aux ouvrages spéciaux.

On peut se procurer dans le commerce des tubes scellés contenant des solutions permanentes de teintes étalonnées. Il est difficile toutefois d'avoir des solutions d'indicateurs identiques à celles qui ont servi pour les tubes. De plus, ces étalons peuvent s'altérer à la longue, surtout quand ils sont mal protégés contre la chaleur et la lumière. On a cherché aussi à réaliser des gammes de teintes au moyen de verres colorés. Dans le *comparateur Hellige*, par exemple, on utilise des disques en ébonite portant une série de plaques en verre de couleur, graduées de 0.2 en 0.2 pH.

Si la solution à étudier est incolore ou légèrement colorée, on l'emploie telle quelle. Dans le cas contraire, il convient de la diluer avec de l'eau distillée. Les liquides utilisés en distillerie (jus, mélasse, etc.) sont suffisamment « tamponnés », pour permettre une dilution de 1 : 3 ou 1 : 5 (2). Éviter l'emploi, pour la clarification, de papier filtre, qui est généralement acide et peut modifier par suite le pH de la solution à examiner.

Il convient aussi, lorsque la solution examinée est trouble ou colorée, de juxtaposer tour à tour à chaque solution étalon un tube du liquide naturel non additionné d'indicateur. Pour faciliter cette opération, on emploie habituellement un « comparateur ». Le comparateur de Walpole, le plus simple, est constitué par un bloc de bois percé de trous, dans lesquels on peut placer les tubes à essais, avec un regard latéral permettant d'examiner ces derniers par transparence.

Les méthodes colorimétriques présentent l'avantage d'être simples et d'exécution facile. Elles sont malheureusement entachées de nombreuses sources d'erreur, les unes physiques (dilution de l'indicateur, température, éclairage), les autres chimiques (présence de l'alcool, des sels minéraux, des substances protéiques et colloïdales). En utilisant des solutions-types dont le pH a été contrôlé par voie électrométrique et en prenant les précautions nécessaires (3) au cours des manipulations, on peut obtenir une précision de l'ordre de 0.1 pH. Si l'on veut des résultats plus exacts, il faut avoir recours aux méthodes électrométriques.

Méthodes électrométriques. — Ces méthodes sont basées sur la variation de tension électrique provoquée par la concentration ionique d'une solution que l'on introduit dans un circuit de pile ou d'électrolyse. Elles donnent des chiffres d'une grande précision et sont commodes pour l'étude des solutions

(1) Dans les solutions non tamponnées, le pH est modifié par les moindres influences, telles que l'action du CO₂, de l'air, de l'alcali cédé par le verre, etc.

(2) Von Stieglitz, en faisant varier la concentration des mélasses finales du Queensland, entre 0.1 et 0.75 gr. par cc., a observé que l'écart de pH, déterminé au moyen de l'électrode à quinhydrone, oscillait, pour les deux concentrations ci-dessus, entre 0.32 et 0.62 suivant les mélasses.

(3) Il importe notamment d'opérer dans les mêmes conditions d'éclairage et de température, sur des solutions froides présentant la même concentration de l'indicateur, d'éviter le contact des solutions avec les mains, de ne pas employer des étalons dont la coloration ait été altérée par l'exposition à l'air, à la lumière ou à la chaleur, etc..

colorées ou troubles. Elles exigent malheureusement un appareillage et des manipulations assez compliqués qui les ont écarté longtemps de la pratique courante.

Il existe dans le commerce divers modèles de potentiomètres, utilisant pour la mesure de la concentration en ions H l'électrode à l'hydrogène ou l'électrode à quinhydrone. Parmi les plus employés, on peut citer celui de Trenel en Europe et celui de Leeds et Northrup en Amérique...