

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	17 (1926)
Heft:	3-4
Artikel:	Dosages physico-chimiques par précipitation accélérée
Autor:	Duboux, Marcel
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-984168

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 28.01.2026

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

Dosages physico-chimiques par précipitation accélérée.

Par MARCEL DUBOUX.

Dans les conditions usuelles de la volumétrie physico-chimique, où le sel à titrer est en solution $\frac{n}{50}$ à $\frac{n}{300}$, les dosages par précipitation ne présentent pas de difficulté et peuvent être terminés en 10 à 20 minutes. Par contre, les dosages effectués en solution plus diluée ($\frac{n}{300}$ à $\frac{n}{2000}$) sont de façon générale plus longs et par suite plus délicats. En effet, il ne faut pas oublier que dans les analyses par conductibilité, où l'on ajoute le réactif par petites portions successives, la précipitation n'est jamais favorisée par un excès de réactif comme c'est le cas dans les analyses pondérales. Il n'y a guère que les halogénures qui réagissent instantanément avec le nitrate d'argent, aussi leur titrage est-il possible à toutes dilutions.

En revanche, des précipités aussi peu solubles que l'oxalate de calcium, le sulfate de baryum ou le phosphate d'uranyle, se forment en solution diluée avec une lenteur désespérante et on est obligé, dans les titrages de calcium, de sulfate ou de phosphate, d'espacer les additions de réactif pour laisser au précipité le temps de se former complètement. La durée du dosage est ainsi augmentée considérablement, ce qui enlève toute valeur pratique à la méthode.

En amorçant la précipitation avec des germes du précipité introduits préalablement, on abrège dans une large mesure la durée du titrage. Tel dosage de sulfate en solution $\frac{n}{1000}$, qui exigeait plusieurs heures, ne dure guère plus de 10 minutes lorsqu'on l'effectue en présence de germes de sulfate de baryum. Dans le cas du dosage de Ca à l'état d'oxalate, l'influence des germes est encore plus nette: sans amorce le dosage dure déjà plus d'une heure en solution $\frac{n}{300}$, tandis qu'en présence de germes le titrage peut être effectué en quelques minutes en solution $\frac{n}{1000}$.

L'utilisation des germes dans les dosages par précipitation apporte une amélioration évidente à la méthode de titrage par conductibilité électrique. En facilitant les dosages par précipitation en solution très diluée, elle permet de généraliser l'emploi de la méthode dans les cas précisément où celle-ci est appelée à rendre de grands services. D'autre part, les causes d'erreur dues à l'absorption par les précipités pourront être évitées en faisant les titrages en solution très diluée, où le pouvoir absorbant des précipités est négligeable. C'est le cas, par exemple, des dosages de K_2SO_4 et surtout de $CaSO_4$ par un sel de Ba, qui sont d'autant plus précis que la solution est plus diluée.

En ce qui concerne la quantité de germes qu'il faut utiliser pour chaque dosage, l'expérience seule peut renseigner. De façon générale, la vitesse de formation d'un précipité dépend de la quantité d'amorce ajoutée. Il ne faut donc pas craindre d'en ajouter un excès (0,5 à 1 g).

Préparation des germes. Les germes étant identiques aux précipités de la chimie analytique, on les obtient comme ces derniers par précipitation, en prenant les précautions d'usage. La seule difficulté rencontrée provient de ce qu'on prépare une quantité d'amorce suffisante pour de nombreux titrages (environ 50 g), ce qui nécessite des lavages plus nombreux qu'en gravimétrie.

La manière la plus simple d'obtenir des germes très purs en un minimum de temps consiste à laver les précipités par décantation dans de grands cylindres de 1 ou 2 litres avec le liquide de lavage approprié: eau distillée, eau ammoniacale, etc. Certaines amores (comme l'oxalate de chaux) se déposent très lentement à cause de la finesse du précipité, aussi leur préparation dure-t-elle plusieurs jours. Lorsque les eaux de lavage ne donnent plus trace de réaction, le précipité peut être utilisé comme amorce. On le conserve en suspension dans l'eau, car les germes paraissent plus actifs à l'état humide qu'à l'état sec.

Dosage de la chaux dans les eaux.

Le dosage du calcium à l'état d'oxalate, en milieu neutre et en l'absence de magnésium, ne présente aucune difficulté. La courbe de précipitation est toujours très nette et le dosage est précis même en solution très diluée.

Dans les eaux potables, où la quantité de magnésie est du même ordre que celle de chaux, la méthode à l'oxalate ne peut pas être utilisée dans tous les cas. En effet, l'oxalate de calcium entraîne toujours en se formant une certaine quantité d'oxalate de magnésium et le dosage conduit à un résultat trop élevé. Cette cause d'erreur est négligeable si la quantité de Mg est inférieure au $\frac{1}{3}$ de la quantité de Ca, mais elle devient déjà très sensible lorsque la teneur en Mg atteint et dépasse la $\frac{1}{2}$ de la teneur en Ca.

On évite facilement cet inconvénient en précipitant le Ca à l'état de racémate. L'acide tartrique racémique est un excellent réactif du calcium et ne précipite pas le magnésium. La solubilité du racémate de magnésium est environ 180 fois plus grande que la solubilité du racémate de calcium¹⁾, en sorte qu'il n'y a pas à craindre un entraînement de l'un par l'autre. L'expérience a montré que le dosage du Ca comme racémate est toujours exact, même dans des milieux contenant autant et plus de magnésie que de chaux.

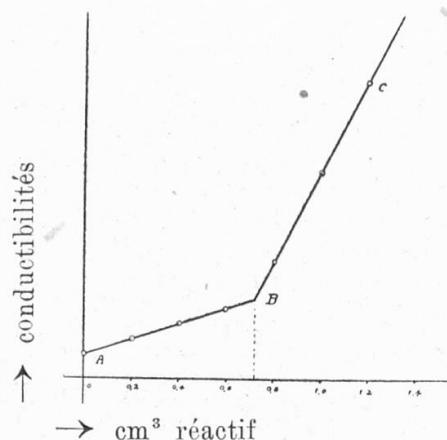
Le réactif utilisé dans nos essais était du racémate de sodium et d'ammonium $\frac{n}{4}$, préparé en dissolvant séparément dans l'eau 1,15 g de tartrate gauche d'ammonium et 0,9375 g d'acide tartrique droit ordinaire qui était neutralisé exactement avec de la soude caustique. Les deux solutions équimoléculaires étaient mélangées et le volume porté à 100 cm³.

¹⁾ *Duboux et Cuttat, Helv. Chim. Acta, 4, 760 (1921).*

La réaction

$2 \text{CaCl}_2 + (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)^2\text{Na}^2(\text{NH}_4)^2 = (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)^2\text{Ca}^2 + 2 \text{NaCl} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$
est très lente sans amorce, même en solution $\frac{n}{50}$ à $\frac{n}{100}$; elle est par contre

Fig. 1.



très rapide en présence de 1 g de germes de racémate de calcium et de 20% d'alcool. La courbe de précipitation est représentée par la figure 1.

Pour doser la chaux dans l'eau potable, il faut tout d'abord décomposer les bicarbonates et chasser l'anhydride carbonique, faute de quoi une petite quantité de chaux serait entraînée à l'état de carbonate pendant le titrage. A cet effet, j'ai établi le mode opératoire suivant, en collaboration avec M. Caeiro:

On neutralise 100 cm³ d'eau par HCl $\frac{n}{10}$ au méthylorange, ajoute 2 ou 3 gouttes d'acide en excès, porte à l'ébullition, laisse refroidir et neutralise par NH³. Il est bon d'ajouter 1 cm³ de NH³ $\frac{n}{1}$ en excès pour précipiter l'alumine dans les eaux qui en contiendraient une forte quantité. On introduit l'eau ainsi traitée dans la cuve, en y ajoutant encore 20 cm³ d'alcool et un fort excès de germes de racémate de calcium (1 g environ). On titre avec le réactif racémate $\frac{n}{4}$ qu'on ajoute par portions de 0,2 cm³, en attendant après chaque addition que la conductibilité soit constante.

1 cm³ de réactif $\frac{n}{4}$ correspond à 7 mg de CaO.

Exemple d'un titrage: 100 cm³ eau.

$t = 21^\circ$		$R = 200 \text{ ohms}$	
cm ³ réactif	racémate $\frac{n}{4}$	a	a
0		40,35	0,6765
0,2		40,8	0,689
0,4		41,27	0,7025
0,6		41,75	0,717
0,8		42,95	0,753
1,0		45,95	0,820
1,2		47,1	0,8905
1,4		49,95	0,9625

Inflexion: 0,725 cm³

$$0,725 \times 7 \times \frac{1000}{100} = 50,7 \text{ mg CaO \%}$$

Le contrôle de la méthode a été effectué en dosant la chaux dans des eaux artificielles de composition connue. Les dosages sont exacts à 2 ou 3 mg près par litre²).

²⁾ Caeiro, Thèse, Lausanne 1918.

Dosage rapide de l'acide tartrique dans le vin.

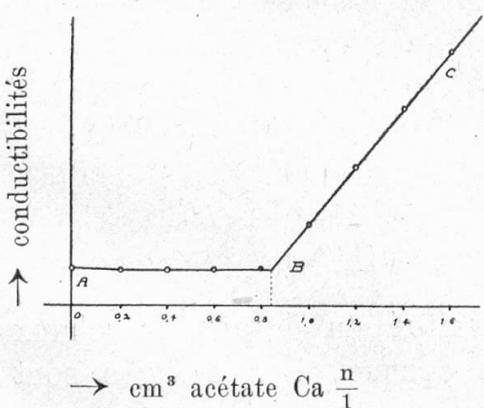
Le dosage de l'acide tartrique par précipitation à l'état de racémat de calcium peut être effectué de deux manières différentes: 1^o par la méthode de M. Kling, basée sur la détermination oxydimétrique du racémat avec le permanganate de potassium³⁾; 2^o par la méthode des conductibilités électriques que j'ai préconisée dans une précédente publication⁴⁾.

Ces procédés sont basés sur le fait que l'acide tartrique des milieux naturels est toujours l'acide droit et qu'il précipite quantitativement par addition d'acide tartrique gauche et d'acétate de calcium. Leur avantage essentiel est de donner des résultats toujours précis, quelle que soit la proportion des acides malique, succinique, citrique etc., qui accompagnent généralement l'acide tartrique dans ces milieux. En particulier, l'acide malique est sans influence à la dose considérable de 10 g par litre.

Appliquée au dosage de l'acide tartrique du vin, la méthode élégante de M. Kling n'est pourtant pas sans inconvénient. Le racémat de calcium, outre qu'il précipite assez lentement, entraîne toujours en se formant une forte quantité de tartrate gauche de calcium en excès. Cet entraînement est tel qu'on est obligé de purifier le racémat en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en le précipitant à nouveau par l'acétate de calcium, avant de le titrer avec le permanganate. Il en résulte des manipulations qui prolongent la durée du dosage.

On réalise un gain de temps appréciable en déterminant l'acide tartrique par la méthode des conductibilités électriques. Dans la publication déjà citée, j'ai montré la possibilité d'effectuer le dosage avec précision en 10 à 15 minutes, en amorçant la précipitation avec des germes de racémat de calcium. Cette publication se rapportant à la détermination de l'acide tartrique dans des mélanges artificiels contenant plusieurs acides organiques, il me paraît intéressant d'indiquer ici une adaptation du procédé au dosage direct de l'acide tartrique dans le vin.

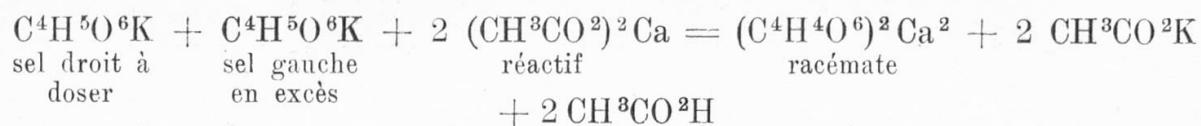
Fig. 2.



En principe, le dosage par conductibilité s'effectue en ajoutant au vin un excès de tartrate gauche d'ammonium et en titrant l'acide racémique formé par le réactif acétate de calcium $\frac{n}{1}$. La courbe de précipitation obtenue est d'une netteté parfaite et permet de fixer le point final de réaction avec une très grande précision. Cependant, on constate que la réaction ne se fait pas suivant l'équation théorique

³⁾ Kling, Bull. soc. chim., 4^e série, 7, 567 (1910).

⁴⁾ Duboux, Bull. soc. vaud. sc. nat., 51, 55 (1916).



d'après laquelle une molécule d'acide droit se combine à une molécule d'acide gauche pour former une molécule de racémat. Le volume de réactif nécessaire pour produire l'infexion est toujours plus grand que celui prévu par la théorie, à cause du phénomène d'entraînement dont j'ai parlé plus haut: une partie de l'acétate de calcium en précipitant du tartrate gauche en excès ne prend pas part à la réaction.

Pour établir un procédé de dosage exact de l'acide tartrique, il est donc nécessaire de corriger les résultats en tenant compte de l'entraînement du sel actif par le racémat, faute de quoi on obtiendrait des chiffres de 5 à 15% trop élevés.

J'ai déterminé la valeur de cet entraînement en titrant un certain nombre de solutions contenant des quantités connues mais différentes d'acide tartrique droit et une quantité invariable d'acide tartrique gauche. Ces solutions ont été préparées en introduisant dans la cuve: des volumes exactement mesurés de solutions $\frac{n}{10}$ de tartrates droit et gauche, 0,5 cm³ d'acide acétique cristallisable, 10 cm³ d'alcool, la quantité d'eau nécessaire pour parfaire 50 cm³. Le réactif, exactement $\frac{n}{1}$, était ajouté par portions de 0,2 cm³.

Le tableau suivant reproduit quelques-unes de ces expériences.

Titrages avec excès de sel gauche.

cm ³ $\frac{n}{10}$ tartrate droit	cm ³ $\frac{n}{10}$ tartrate gauche	Infexion théorique	Infexion observée	Écarts %
2,0	9,8	0,400	0,456	+ 14
2,0	9,7	0,400	0,456	+ 14
2,5	9,7	0,500	0,546	+ 9,2
4,0	9,8	0,800	0,880	+ 10
4,0	9,7	0,800	0,890	+ 11,2
5,0	9,8	1,000	1,100	+ 10
5,0	9,7	1,000	1,096	+ 9,6
5,0	9,7	1,000	1,099	+ 9,9
6,0	9,8	1,200	1,256	+ 4,7
6,0	9,7	1,200	1,244	+ 3,7
8,0	9,8	1,600	1,606	+ 0,4
8,0	9,7	1,600	1,613	+ 0,8

L'entraînement peut donc provoquer des erreurs de 0 à 14%, suivant l'excès de tartrate gauche. Il est nul si les sels droit et gauche se trouvent en quantité équimoléculaire, tandis qu'il est maximum lorsqu'il y a en solution 5 fois plus de sel gauche que de sel droit.

D'autres expériences que je ne reproduis pas ici⁵⁾, ont montré que les acides malique, succinique et citrique, n'exercent aucune action sur l'entraînement du sel actif par le racémat, qui dépend exclusivement de la proportion relative des acides tartriques droit et gauche et de la manière d'ajouter le réactif.

En faisant le rapport inflexion théorique / inflexion observée, on calculera facilement le facteur variable par lequel il faudra multiplier l'inflexion observée pour obtenir un dosage exact de l'acide tartrique droit.

Mode opératoire. On prépare les solutions suivantes:

Tartrate gauche d'ammonium $\frac{n}{10}$. Dissoudre 9,2 g de ce sel dans l'eau, ajouter 2 cm³ de formol et compléter à un litre.

Acétate de calcium $\frac{n}{1}$. Dissoudre 88 g de sel monohydraté dans l'eau, ajouter quelques gouttes de formol et compléter à un litre. Vérifier le titre par gravimétrie.

Pour doser l'acide tartrique dans le vin, on en prélève 15 cm³, auxquels on ajoute 10 cm³ de solution de tartrate gauche, 0,5 cm³ d'acide acétique glacial, 10 cm³ d'alcool, 15 cm³ d'eau et un fort excès de germes de racémat de chaux (environ 1 g). On titre de la manière habituelle, en ajoutant le réactif acétate de calcium par portions de 0,2 cm³ à la fois et en s'assurant que la conductibilité reste bien constante après chaque addition.

L'entraînement du sel gauche par le précipité de racémat varie avec l'addition plus ou moins massive de réactif. Pour obtenir des résultats strictement comparables, il convient donc d'ajouter le réactif toujours par quantités de 0,2 cm³ à la fois.

On construit la courbe de précipitation et on corrige l'inflexion observée en la multipliant par le facteur indiqué ci-dessous, qui tient compte non seulement de l'entraînement du tartrate gauche par le racémat, mais encore de la petite quantité de chaux contenue normalement dans le vin.

Inflexion comprise entre	Facteur	Inflexion comprise entre	Facteur
0,40—0,49	0,89	1,10—1,19	0,94
0,50—0,59	0,90	1,20—1,29	0,95
0,60—0,69	0,91	1,30—1,39	0,96
0,70—0,79	0,915	1,40—1,49	0,97
0,80—0,89	0,92	1,50—1,59	0,98
0,90—0,99	0,925	1,60—1,79	0,99
1,00—1,09	0,93	1,8—1,9	1,00

⁵⁾ Voir *Duboux*, loc. cit.

Pour les vins qui contiennent plus de 5 g d'acide tartrique par litre, il convient de répéter l'opération en prenant seulement 10 cm³ de vin, de façon qu'il y ait toujours un excès de tartrate gauche dans le mélange à titrer. On effectuera ce second titrage dans les rares cas où le premier titrage avec 15 cm³ donne une inflexion supérieure à 1,9 cm³ de réactif.

En désignant par *v* le volume en cm³ de vin soumis à l'analyse, par *n* l'inflexion corrigée, on obtient la quantité d'acide tartrique, en g par litre, par l'expression

$$n \times 0,0375 \times \frac{1000}{v}$$

Pour préparer une suspension de germes de racémate, on ajoute de l'acétate de calcium à une solution contenant 10 g d'acide tartrique ordinaire et 12,27 g de sel gauche d'ammonium. Le racémate obtenu est filtré, dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, précipité de nouveau par l'acétate de calcium et finalement lavé plusieurs fois par décantation avec l'eau distillée.

Ces germes peuvent être utilisés indéfiniment, car non seulement il est possible de les récupérer après leur emploi, mais encore il est facile d'en augmenter la provision. Il suffit pour cela de réunir tous les liquides soumis à l'analyse et de précipiter, dans le mélange, l'excès d'acide tartrique gauche en ajoutant de l'acide droit et de l'acétate de calcium. Le racémate obtenu, qui contient du sel actif, est purifié et lavé comme il vient d'être dit.

Exemple d'un titrage: 15 cm³ vin blanc.

<i>t</i> = 22°		<i>R</i> = 100 ohms	
cm ³ réactif (CH ³ CO ²) ₂ Ca $\frac{n}{1}$	<i>a</i>	<i>a</i>	100 - <i>a</i>
0	40,25	0,6736	
0,20	40,2	0,6722	
0,40	40,2	0,6722	
0,60	40,2	0,6722	
0,80	40,25	0,6736	
1,00	41,28	0,7030	
1,20	42,5	0,7391	
1,40	43,65	0,7746	
1,60	44,75	0,8100	

Inflexion: 0,835 cm³.

Inflexion corrigée: 0,835 × 0,92 = 0,768 cm³.

$$0,768 \times 0,0375 \frac{1000}{15} = 1,92 \text{ g acide tartrique \%}$$

Il était intéressant de comparer les résultats obtenus par la méthode des conductibilités avec ceux obtenus par la méthode officielle au bitartrate. Le tableau suivant contient quelques dosages comparatifs d'acide tartrique effectués, en collaboration avec M. Piguet, sur des vins de nature et provenance diverses.

Acide tartrique, en g par litre

Méthode conductibilité	Méthode bitartrate
1,02	0,89
1,42	1,53
1,62	1,78
1,89	1,77
2,59	2,54
2,76	2,97
2,94	2,91
4,31	4,37
5,63	5,48

Ce procédé de dosage de l'acide tartrique à l'état de racémate de calcium remplace avantageusement le procédé basé sur la précipitation de cet acide par l'acétate de baryum en milieu alcoolisé⁶⁾.

Der gegenwärtige Stand der Vitaminfrage.

Von Prof. Dr. R. BURRI,

Vorstand der Schweizerischen milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt
Bern-Liebefeld.

Nachdem noch nicht zwei Jahre verflossen sind, dass ich in der Jahresversammlung des Schweizer. Vereins analytischer Chemiker das Wissensgebiet der Vitamine orientierend behandelte, mag es fast verfrüht erscheinen, schon heute wieder über denselben Gegenstand zu sprechen. Die Rechtfertigung zu dem Schritte kann nur abgeleitet werden aus der unbestreitbar grossen Bedeutung der Vitaminfrage für die Ernährungslehre und damit auch für die Nahrungsmittelkunde, und weiter aus dem Umstände, dass gegenwärtig an zahlreichen Forschungsstellen unter Aufwand gewaltiger Mittel über die einschlägigen Probleme gearbeitet wird, so dass in einer verhältnismässig kurzen Zeitspanne ein umfangreiches, schwer zu überblickendes Beobachtungsmaterial sich anhäufen muss.

Von der riesigen Ausdehnung des durch die Vitaminlehre erschlossenen Arbeitsfeldes kann man sich einen Begriff machen, wenn man bedenkt, dass ganze Gebiete der Physiologie, im besondern diejenigen des Stoffwechsels, in Hinsicht auf die neue Erkenntnis einer Umarbeitung bedürfen; ich nenne nur die Verwertung der verschiedenen Nährstoffgruppen im allgemeinen, den anorganischen Stoffwechsel, den Stoffwechsel im Hungerzustande, die alle nur unter Berücksichtigung der Vitamine mit Erfolg studiert werden können. Diese mehr medizinisch-physiologische

⁶⁾ Duboux, Trav. chim. alim. et hyg., IV, 235 (1913); Ann. et Rev. chim. anal., 19 89 (1914).