

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 31 (1940)

Heft: 3-4

Artikel: Dosage permanganométrique de l'oxyde cuivreux libéré par les sucres réducteurs

Autor: Demont, Paul

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983985>

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: 29.12.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 10.—; für Mitglieder des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker Fr. 5.— per Jahrgang
Suisse fr. 10.—; pour les membres de la Société suisse des Chimistes analystes fr. 5.— par année
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 80. — Prix des fascicules fr. 1. 80.

BAND XXXI

1940

HEFT 3/4

Dosage permanganimétrique de l'oxyde cuivreux libéré par les sucres réducteurs

par Dr. PAUL DEMONT, chef de laboratoire de la Station laitière cantonale
de Grangeneuve-Fribourg.

Comme les pesées d'oxyde cuivreux sont une cause de longueur d'exécution des analyses dans le dosage gravimétrique des sucres réducteurs, différents auteurs¹⁾ ont tenté d'éviter les pesées en titrant le cuivre par la méthode de *de Haen*, mais ils n'ont pas réussi à faire accréditer leur manière de faire auprès des chimistes, car à notre point de vue les opérations à effectuer la rendent encore trop longue et surtout trop coûteuse pour les dosages en série.

Nous nous sommes demandés si le titrage permanganimétrique de l'oxyde cuivreux ne serait pas non seulement plus avantageux, mais peut être encore plus rapide que tout autre. A cet effet, nous avons mis à profit la réaction de *Mohr*²⁾ utilisée par *Bertrand*³⁾ dans sa méthode de dosage des sucres, tout en tenant compte des remarques judicieuses de *Schoorl* et *Regenbogen*⁴⁾ pour son application.

En principe, la méthode consiste à traiter l'oxyde cuivreux libéré par les sucres réducteurs avec une solution d'alun ferrique ammoniacal. L'oxyde cuivreux passe à l'état de sulfate de cuivre pendant qu'une proportion équivalente d'ions ferriques se transforme en ions ferreux que l'on dose ensuite après acidification, avec du permanganate de potassium. La méthode est élégante, simple, rapide et très peu coûteuse, toutes conditions qui militent en sa faveur. Elle est de plus exacte et fidèle, comme nous avons pu nous en rendre compte par les résultats analytiques obtenus et que nous donnons en fin d'article.

La solubilisation de l'oxyde cuivreux exige, comme l'indique l'équation, une certaine quantité d'acide sulfurique libre:

$$\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
et c'est ce qui nous a engagé, contrairement à l'opinion de *Schoorl* et *Regenbogen* (l.c.) à ne pas le supprimer dans la solution d'alun ferrique ammoniacal, mais au contraire à en ajouter un très léger excès en sus des exigences de l'équation chimique. Nous nous sommes bien trouvés de cette pratique, qui accélère fortement la solubilisation de l'oxyde cuivreux sans provoquer d'oxydation intempestive et superflue par l'oxygène de l'air.

Toutefois s'il eut fallu nous en tenir, comme *Bertrand*, à l'emploi d'un tube d'*Allihn* à l'amiante pour réaliser notre simplification, elle n'eût jamais abouti; mais pour cela nous avons trouvé des auxiliaires précieux dans le creuset à plaque de verre filtrant et dans les manchons «*Guko*» de Schott u. Gen. d'Iéna.

Sans nous attarder ici à faire étalage de considérations chimiques diverses, nous nous permettons d'indiquer d'emblée notre technique de dosage avec l'espoir de fournir aux chimistes un moyen simple, rapide, sûr et peu coûteux pour doser volumétriquement l'oxyde cuivreux libéré par les sucres réducteurs leur facilitant grandement les analyses en série.

Technique: On installe tout d'abord deux fioles à vide reliées à demeure à la même trompe à eau par un branchement à bifurcation dont deux des branches sont munies chacune d'un robinet à trois voies (*Schwanzhahn*) que l'on manœuvrera à bon escient. Il est bon de laisser la trompe à eau fonctionner continuellement durant tout le cours des dosages et de n'agir que sur les robinets pour produire ou faire cesser le vide.

Dans la première fiole (capacité 1 à 2 litres), on filtre à travers un creuset l G 4 d'Iéna fixé sur son allonge la liqueur de Fehling qui a subi la réduction, en prenant soin d'y entraîner avec un jet de pissette d'eau distillée froide tout l'oxyde cuivreux susceptible de se détacher de la casserole en porcelaine. On rince à l'eau soigneusement, manœuvre le robinet du branchement pour laisser rentrer l'air puis détache le creuset que l'on coiffe d'un manchon «*Guko*» assez large. Tout en faisant le vide, on renverse le creuset ainsi coiffé dans un entonnoir fixé lui-même par un autre manchon «*Guko*» sur la seconde fiole (capacité 500 cm³). Sous l'action du vide, le «*Guko*» colle à la paroi de l'entonnoir. En versant un peu d'eau sur le fond renversé du creuset filtrant, on entraîne dans la fiole la majeure partie de l'oxyde cuivreux.

Dès cet instant, on ajoute dans la casserole, où s'est effectuée la réduction et qui contient encore quelques traces adhérentes de Cu₂O, de la solution d'alun ferrique ammoniacal acidifié de composition suivante:

Alun ferrique ammoniacal pur crist	125 g
Acide sulfurique pur D. 1,84	8 cm ³
Eau distillée	Q. S. pour 1000 cm ³

et cela à raison de 10 à 12 cm³ par 100 mg de Cu₂O précipité.

Pour activer la dissolution des traces d'oxydure, on remue le liquide en balançant la casserole seulement, puis on le fait passer par petites portions sur le creuset filtrant renversé. Il se produit sous l'action du vide une mousse favorable qui entraîne avec elle les dernières particules d'oxyde cuivreux. On rince à deux ou trois reprises la casserole avec un peu d'eau que l'on passe chaque fois à travers le creuset pour le laver à son tour.

Tout en continuant de maintenir le vide, on imprime à la fiole un mouvement de rotation pour favoriser le contact de l'oxyde cuivreux avec la solution ferrique. En très peu de temps, l'oxydure est solubilisé. On ajoute alors successivement en les faisant passer par la couche filtrante tout d'abord 20 cm³ d'acide phospho-sulfurique dilué de composition suivante:

Acide phosphorique pur D. 1,70	100 cm ³
Acide sulfurique pur D. 1,84	100 cm ³
Eau distillée	Q. S. pour 1000 cm ³

puis 40 à 50 cm³ d'eau distillée pour rincer.

La présence de l'acide phosphorique a pour effet d'éliminer la couleur jaune-brun des ions ferriques et de ne laisser subsister que la couleur vert-bleu des ions ferreux et cuivriques, ce qui permet un virage très net avec le permanganate.

Pour terminer, on manœuvre le robinet de branchement pour laisser rentrer l'air. On enlève alors entonnoir et creuset, puis sans détacher la fiole, on amène à ses côtés la burette de permanganate et on procède au titrage. Pour simplifier le calcul, nous utilisons une solution de permanganate de potassium 0,13973 normale, dont chaque cm³ correspond à 10 mg de Cu₂O, ce qui permet l'usage immédiat des tables du Manuel suisse des denrées alimentaires.

Le creuset remonté sur la première fiole est prêt pour une seconde opération.

La durée des opérations successives qui s'étendent de la fin de la réduction jusqu'au titrage terminé varie de 8 à 10 minutes par dosage.

Ce procédé supprime tout emploi d'eau distillée chaude, d'alcool et d'éther; il évite par le fait même les produits coûteux, comme l'iodure de potassium et ne fait appel qu'à deux solutions spéciales: 1° celle d'alun ferrique acidulé et 2° celle d'acide phospho-sulfurique dilué. En outre l'action continue du vide, diminuant très fortement la tension de l'oxygène, élimine tout effet intempestif de ce dernier jusqu'au moment où la liqueur à titrer est acidifiée et par conséquent ne risque plus rien.

Nous estimons que conduite de cette façon la réaction de *Mohr-Bertrand* prend une valeur nouvelle susceptible de rendre vraiment service.

Quant à l'établissement du titre de la solution permanganique, nous l'avons toujours fait en utilisant l'oxalate de sodium Soerensen (Kahlbaum).

N. B. Nous attirons l'attention des chimistes sur le fait qu'avant d'ajouter les 20 cm³ d'acide phospho-sulfurique, il est indispensable que tout le Cu₂O soit dissous. Il ne doit rester dans la liqueur ni traces miroitantes en suspension ni particules plus lourdes d'oxydure dans le fond. Ceci est important pour empêcher qu'une partie même infime de Cu₂O n'échappe à l'oxydation des ions ferriques pour l'être ensuite par l'acide au contact de l'oxygène de l'air. La solubilisation de l'oxydure ne se réalise complètement que si on agite, comme cela est indiqué, la fiole à vide contenant la liqueur pendant un temps qui peut durer suivant les cas de 10 à 30 secondes.

Comme preuve de notre méthode, nous donnons ci-après sur trois colonnes les résultats obtenus, les chiffres se lisant parallèlement sur la même ligne. La colonne (1) est relative au Cu₂O titré, la colonne (2) au Cu₂O pesé; dans la colonne (3), nous donnons les résultats du Cu₂O titré provenant du Cu₂O pesé. Nous avons voulu, en effet, vérifier si les poids de Cu₂O fournissaient par le titrage des valeurs identiques. Pour cela, nous avons traité le Cu₂O pesé exactement de la même façon que le Cu₂O titré directement. On verra que les chiffres obtenus par titrage du Cu₂O pesé sont toujours très légèrement inférieurs à ceux que donnent les pesées. Cela provient du fait que l'étuvage à 100—105° C. oxyde toujours superficiellement le Cu₂O, phénomène que l'on remarque immédiatement en comparant la couleur du Cu₂O fraîchement filtré à celle du Cu₂O qui a subi l'étuvage; ce dernier a une couleur rouge tirant sur le violet bien différente du rouge brique du Cu₂O frais. Notre collègue Th. von Fellenberg ayant attiré notre attention sur le fait que la présence éventuelle de peroxyde dans l'éther pouvait être la cause de cette oxydation superficielle, nous avons sur son conseil utilisé dans quelques essais uniquement de l'alcool pour laver le Cu₂O. Néanmoins, le résultat fut identique avec ou sans lavage final à l'éther.

Nous considérons les résultats de la colonne (3) comme une preuve de plus en faveur de la fidélité de la méthode permanganométrique bien qu'ils soient tous très légèrement inférieurs. La colonne (4) indique les valeurs de cette différence très faible pour tous les cas que nous avons titrés après pesée.

Tous les dosages gravimétriques ont été exécutés avec des creusets filtrants 1 G 4 d'Iéna en tenant compte de la remarque de *M. Balavoine*⁵⁾ pour leur emploi, à savoir que la pesée du creuset vide a été faite en second lieu c'est à dire après l'avoir débarrassé du Cu₂O qu'il contenait, lavé puis séché. Cette opération élimine les causes d'erreurs dues à l'action des lessives alcalines sur le verre poreux qui subit chaque fois une petite attaque qui se traduit par une diminution de poids. Le traitement par les liqueurs acides n'a au contraire aucun effet nuisible sur le verre poreux.

Résultats analytiques.

Colonne (1) Cu ₂ O titré mg	Colonne (2) Cu ₂ O pesé mg	Colonne (3) Cu ₂ O titré après pesée mg	Différence (2)—(3) mg
391,1	391,4	389,9	—1,5
391,3	393,1	390,4	—1,8
391,1	391,2	389,6	—1,6
301,9	301,6	300,4	—1,2
302,9	—	—	—
295,8	296,0	295,3	—0,7
295,4	295,0	294,7	—0,3
203,0	203,0	201,5	—1,5
203,0	203,4	202,0	—1,4
203,5	202,0	200,7	—1,3
154,0	154,7	154,0	—0,7
155,0	—	—	—
121,3	121,5	120,3	—1,2
120,3	120,9	120,1	—0,8
60,6	61,0	—	—
61,7	—	—	—

Bibliographie.

- ¹⁾ *Kaack à Eichstätt*, Milchwirtsch. Forsch. **6**, 62—64 (1928); *Intonti*, Annali chim. applic. **20**, 583—590 (1930); *Demont*, Mitt. **22**, 48—51 (1931).
- ²⁾ *Mohr*, Z. anal. Chem. **12**, 296—299 (1873).
- ³⁾ *Bertrand*, Bull. soc. chim. **35**, 1285—1299 (1906).
- ⁴⁾ *Schoorl en Regenbogen*, Chem. Weekbl. **14**, 221—229 (1917).
- ⁵⁾ *Balavoine*, Mitt. **25**, 323—324 (1934).

Ueber solaninhaltige Kartoffeln.

Von Dr. TH. von FELLENBURG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Letzten Herbst kamen dänische Kartoffeln in die Schweiz, welche da und dort leichte Gesundheitsstörungen hervorriefen und, wie sogleich vermutet wurde, sich durch einen erhöhten Solaniningehalt auszeichneten. Zu zwei verschiedenen Malen wurde uns solche Ware zur Untersuchung eingesandt. Es waren mittelgrosse, ungefähr eiförmige Kartoffeln von glatter Oberfläche und regelmässiger Form ohne irgendwelche Auswüchse oder Vertiefungen, dem Aussehen nach also ausgezeichnete Ware.

Die Solaninbestimmung gründet sich in allen Fällen auf seine Löslichkeit in angesäuertem Wasser und in Alkohol und auf seine Unlöslichkeit in Ammoniak.