

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 37 (1946)
Heft: 5-6

Artikel: Sur le dosage de l'acide citrique dans les vins, jus de fruits, concentrés, etc.
Autor: Godet, Ch. / Charrière, R.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983488>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

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

Literatur

- Lafar, Handbuch der techn. Mykologie.
Flügge, Grundriss der Hygiene 1915; ders. Ztschr. f. Hyg. **17**, 272 (1894).
Heinze, Zbl. f. Bakt. II, **8**, 391 (1903).
Walton, J. Roy. San. Inst. **1935**, 600.
Meyer, J. Preventive Medicine **4**, 1 (1931); Annual Report M.O.H. Port of London **1936**, 46; J. of State Medicine **44**, 810 (1936); Lancet **1940**, 991.
Bleyler, Diemayr und Löweneck, Vorratspfl. und Lebensmittelforsch. **2**, 499 (1939); Reichsgesundheitsblatt **17**, 72 (1942).
Cheftel, Ztschr. f. Nahrungs- und Genussmittel **1931**, 225.
Serger, Kons. ind. **1921**, 248, 256, **1922**, 156. **1923**, 141.
Sagave, Canned food in relation to health (1923).
Edelstein, Langer und Langstein, Dtsch. med. Wsch. **1931**, 389.
Konrich, Ztsch. Nahrungs- und Genussm. **1930**, 233.
Hönnicke, Kons ind. **1921** 83.

Sur le dosage de l'acide citrique dans les vins, jus de fruits, concentrés, etc.

Par Ch. Godet et R. Charrière

(Institut de chimie agricole E. P. F. à Zurich)

Pour la poursuite de divers travaux sur les jus de fruits et concentrés, ainsi qu'en œnologie, la connaissance de l'acide citrique était devenue nécessaire et seule une méthode d'analyse exacte pouvait convenir. Nous avons fait à ce sujet quelques recherches et pensons qu'il est utile de les faire connaître.

En premier lieu nous avons fait appel à la méthode du manuel suisse des denrées alimentaires suisse¹⁾. Cette méthode, celle de Reichard²⁾ ³⁾, consiste à oxyder l'acide citrique avec le permanganate de potasse à froid, pour le transformer en ac. acétonedicarbonique, puis à transformer cet acide avec de l'eau de brome en acétone pentabromé. P. Weissenburger, notre collaborateur, a apporté à l'application de cette méthode tout le soin désirable, mais malgré cela les résultats se sont trouvés sensiblement trop faibles, nous ne retrouvions que le 90—92 % de la valeur théorique.

Von Fellenberg⁴⁾ dans l'étude minutieuse qu'il a fait de cette méthode, constate que l'ac. acétonedicarbonique est un corps très instable et facilement oxydable, puis que la méthode n'est pas quantitative. En général il ne retrouve que les 89 % de l'ac. citrique présent. Von Fellenberg envisage l'utilisation de la méthode en employant non pas le facteur de calcul théorique de 0,464, mais un facteur empirique de 11 % plus fort, soit 0,52, qui tient donc compte du rendement possible de la méthode. Cet artifice de calcul nous a cependant paru dangereux, la perte de 11 % constatée pouvant varier avec l'expérimentateur.

*H. Mohler*⁵⁾ étudiant la méthode *Reichard*, arrive à la même conclusion que *von Fellenberg*, que la méthode donne les 89 % de la valeur théorique. Dans un essai il a cependant trouvé les 95 %. Le rendement de la méthode peut donc être variable. *H. Mohler* donne encore les résultats suivants sur une série d'essais sur vin qu'il a entrepris:

Tabelle 1

Acide citrique		
présent	retrouvé	rendement
gr./l.	gr./l.	gr./l.
0,57	0,52	91,0
1,07	0,97	90,0
1,57	1,36	86,5
3,07	2,45	80,0

*H. Sommer*⁶⁾ trouve également, en appliquant la méthode *Reichard*, un déficit en ac. citrique de 11 %.

Il semble donc bien acquit par l'expérience de divers auteurs et la nôtre que la méthode *Reichard*, adoptée par le manuel suisse des denrées alimentaires, conduit à des résultats incertains, elle est approximative, bien que la transformation de l'ac. citrique en ac. acétonedicarbonique et en acétone pentabromé soit une réaction spécifique de l'ac. citrique.

Nous avons alors eu recours à la méthode de *Kogan*, qui est basée sur l'oxydation de l'ac. citrique à chaud par le permanganate de potasse, de façon à le transformer en acétone, qui est distillé, puis titré iodométriquement, après oxydation de l'acétaldéhyde toujours présent.

La 1^{re} méthode de *Kogan*⁷⁾ nous a donné des résultats bien incertains. Ici également, pour compenser les défauts de la méthode, l'auteur n'utilise pas pour le calcul de l'ac. citrique le facteur de calcul théorique, mais un facteur empirique basé sur l'expérience. Voici quelques résultats que nous avons obtenus:

Tabelle 2

Dosage comparé d'ac. citrique d'après Kogan

	1 ^{re} analyse	2 ^e analyse	Différence
	gr./kg.	gr./kg.	gr./kg.
Concentré de moût de raisin	0,823	0,784	0,039
Concentré de moût de poire	8,12	7,28	1,42
Concentré de moût de poire	8,80	6,30	1,54
Dépôt de désacidification d'un concentré	40,2	26,0	14,2

Plus tard *Täufel* et *Mayr*⁸⁾ ont modifié la méthode dans ce sens que l'oxydation de l'ac. citrique au permanganate de potasse était plus lente, et cela dans un milieu d'un pH plus ou moins défini et obtenu par l'addition d'une solution tampon de $H_3PO_4 + KH_2PO_4$. Ce principe a été repris par *E. Peynaud*⁹⁾ qui met au point la méthode *Kogan, Täufel* et *Mayr*, et indique que la méthode conduit à des résultats qui ne diffèrent que de 3—4 % des valeurs théoriques. Le contrôle que nous avons fait de cette méthode de *E. Peynaud* nous permet de confirmer les résultats annoncés. La méthode de *Peynaud* est la suivante:

1. *Préparation de l'ac. citrique.* 50 cm³ de vin ou de moût placés dans un bécher sont neutralisés avec une solution d'ammoniac (10 % NH_3); on ajoute 10 cm³ de solution n/l de $BaCl_2$ et après mélange 65 cm³ d'alcool à 88 % dans le cas des vins et à 90 % dans le cas des moûts, on mélange et on abandonne à la glacière pendant 4 heures*). Après ce temps le précipité qui contient tous les anions citrates et tartrates du milieu, et une partie des anions malates, est recueilli sur filtre et lavé avec 50 cm³ d'alcool à 50 %**) saturé de citrate de barium. Le précipité bien égoutté est ensuite entraîné par l'eau chaude dans le bécher même qui a servi à la précipitation. Le liquide est porté à l'ébullition et reçoit, dans le but de libérer les acides, 5 cm³ n/l H_2SO_4 . Après refroidissement le volume est ramené à 100 cm³ exactement en flacon jaugé, et le liquide est filtré pour en séparer le SO_4Ba .

2. *Oxydation de l'ac. citrique.* L'oxydation du filtrat et la distillation de l'acétone formé a lieu dans un appareil spécial à rodage de verre (voir dessin ci-contre).

Pour l'oxydation on prélève une prise de filtrat proportionnée à la quantité d'acide citrique présent, elle ne doit pas contenir plus de 80—100 mgr. d'ac. citrique. Cette prise est introduite dans le ballon à long col de l'appareil. Le liquide est ajusté à un pH de 3,2—3,4 par 10 cm³ d'une solution tampon composée de: 150 gr. de phosphate monopotassique + 5 cm³ d'ac. phosphorique sirupeux (85 % H_3PO_4), complétée à 1000 cm³ avec de l'eau distillée. On ajoute encore 1 cm³ d'une solution de sulfate de manganèse contenant 50 gr. SO_4Mn par litre, comme catalyseur du début de l'oxydation et dont l'emploi est *indispensable*. On complète le liquide à 100 cm³. L'ébullition est régularisée par quelques grains de pierreponce. Ces conditions se sont révélées être les meilleures pour obtenir de l'ac. citrique le rendement théorique en acétone.

Le permanganate de potasse, solution n/20, est placé dans l'entonnoir à robinet, et sera ajouté goutte à goutte à la cadence d'une goutte toute les 2—2½ secondes. Cette addition n'est commencée qu'après avoir porté le liquide à bonne

*) Il est préférable de précipiter les acides à l'ébullition et de refroidir ensuite; le précipité des sels de barium est plus facile à filtrer.

**) Le citrate de barium est insoluble dans une solution alcoolique à 40—50 %, le malate de barium ne précipite qu'avec 65 à 70 % d'alcool.

ébullition et distillé quelques cm^3 qu'on élimine, afin de chasser les dernières traces d'alcool. On reçoit ensuite le distillat d'acétone dans un flacon de 250 cm^3 bouchable à l'émeri, dans lequel on a ajouté quelques cm^3 d'eau où plonge le tube sortant du réfrigérant. L'oxydation est poursuivie jusqu'à ce que la couleur brune du liquide et un faible trouble de MnO_2 annonce un excès d'oxydant.

3. *Elimination de l'acétaldéhyde.* Le distillat contient de l'acétone provenant de l'ac. citrique et de l'acétaldéhyde provenant de l'ac. malique. Cet acétaldéhyde doit être oxydé dans des conditions telles que l'acétone ne soit pas touché.

A cet effet le distillat est additionné de $4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 1 : 3 dilué, de 10 cm^3 de solution n/1 KMnO_4 (31,6 gr. KMnO_4 au litre) et le volume est complété à 100 cm^3 environ à l'eau distillée. Le flacon est bouché et laissé au repos 45 min. à la température ambiante*). L'excès de permanganate est ensuite réduit avec une solution de sulfate ferreux (400 gr. SO_4Fe cristallisé au litre) puis le liquide est transvasé dans le ballon à distiller. Le flacon est rincé à l'eau distillée et les eaux de lavage ajoutées au liquide du ballon. On distille alors $50\text{--}80 \text{ cm}^3$ de distillat qu'on reçoit dans un flacon bouchable à l'émeri et contenant 5 cm^3 solution 5/n de NaOH.

4. *Titration de l'acétone.* On ajoute au distillat précédent 25 cm^3 de solution n/10 iode et on laisse en contact pendant au moins 20 minutes en flacon bouché. Après ce temps le mélange, troublé par la séparation d'iodoforme, est additionné de $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 1 : 3 et on le titre avec une solution n/10 ou n/50 d'hyposulfite de soude en présence d'amidon soluble.

La correspondance de la solution d'iode et d'hyposulfite de soude est établie parallèlement dans un essai à blanc, après séjour de l'iode pendant 20 min. en milieu alcalin, puis acidification à H_2SO_4 .

5. *Calcul de l'ac. citrique.* Un équivalent d'ac. citrique équivaut à 2 équivalents d'iode, l'équivalent de l'ac. citrique hydraté est 70,0 gr. d'où $1 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ iode} = 0,0035 \text{ gr. ac. citrique}$. L'équivalent de l'ac. citrique anhydre est 64,0 gr. d'où $1 \text{ cm}^3 \text{ n}/10 \text{ iode} = 0,0032 \text{ gr. ac. citrique}$.

6. *Observations.* Mons. Peynaud a vérifié que l'exactitude de la méthode est à 2—3 % près pour solutions d'ac. citrique pures, et 3—4 % près pour les vins, et que la présence du sucre et de l'ac. tartrique ne faussent pas les résultats.

L'exactitude des résultats dépend beaucoup de la façon en laquelle l'oxydation de l'ac. citrique est menée. Il nous est apparu que celle-ci devait être très lente, de sorte que l'ac. acétone-dicarbonique, qui est peu stable et oxydable, se

*) Il n'est pas bon de prolonger le temps fixé pour l'oxydation de l'acétaldéhyde. L'acétoné peut aussi à la longue être oxydé et le résultat serait trop faible. — Avec certains moûts de raisin riches en ac. malique (p. ex. raisins mal mûrs) il peut être nécessaire d'employer 15 et même 20 cm^3 de KMnO_4 pour obtenir l'oxydation complète de l'acétaldéhyde.

soit décarboxylé en acétone et que ce dernier ait pu distiller avant que l'oxydation se poursuive. Une oxydation même momentanément trop rapide conduit à des pertes d'acétone. L'oxydation à la cadence de 1 goutte de permanganate par seconde, indiquée comme normale par *Peynaud*, est trop rapide, 1 goutte toutes les 2 à 2 1/2 secondes est préférable.

*E. Emiliani*¹⁰⁾ constate aussi que le nombre de gouttes par seconde du KMnO_4 doit rester le même, une accélération conduit à un facteur de calcul plus élevé par suite d'une oxydation anormale de l'ac. citrique.

Vérification de la Méthode

Tabelle 3
Sur solution d'ac. citrique pur

Acide citriquo				
	employé	retrouvé	retrouvé %	perte %
	mgr.	mgr.	mgr.	
1)	62,2	60,5	97,2	2,8
2)	72,8	71,0	98,6	1,4
3)	64,2	63,9	99,5	0,5
4)	77,4	76,7	99,0	1,0
	en moyen		98,5	1,5

Tabelle 4

1er essai *Sur mélange d'ac. citrique et d'ac. malique*

employé		retrouvé		perte
ac. citrique	ac. malique	ac. citrique	%	%
mgr.	mgr.	mgr.		
67,5	68,8	68,2	101	+ 1
65,5	64,7	65,5	100	0

2e essai

Il a été employé le même nombre de Méc. d'ac. citrique et d'ac. malique (tablelle 5)

Tablelle 5

Acide citrique						
employé			retrouvé			
gr./l.	Méc.	prise pour l'analyse	gr./l.	Méc.	en %	erreur %
1,75	2,50	25 cm ³	1,71	2,47	98,7	- 1,3
3,50	5,00	10 cm ³	3,48	4,94	99,5	- 0,5
7,00	10,00	10 cm ³	7,01	10,02	100,2	+ 0,2
14,00	20,00	5 cm ³	14,02	20,04	100,2	+ 0,2
28,00	40,00	3 cm ³	27,44	39,20	98,0	- 2,0
en moyenne					99,3	- 0,7

3e essai

Dans cet essai aussi l'ac. citrique a été dosé en présence d'ac. malique, sauf dans deux cas

Tablelle 6

Rendement de la méthode suivant la quantité d'ac. citrique

1re série employé		retrouvé		
ac. citrique	ac. malique	ac. citrique	en %	erreur %
mgr.	mgr.	mgr.		
26,4	26,9	25,9	98,1	- 1,9
26,8	25,6	26,6	99,3	- 0,7
62,7	—	60,5	97,3	- 2,8
65,5	64,7	65,5	100,0	0,0
67,5	68,8	68,2	101,0	+ 1,0
77,4	—	76,7	99,0	- 1,0
98,7	56,0	97,7	98,9	- 1,1
99,4	48,0	98,4	98,9	- 1,1
2e série		en moyenne	99,1	- 0,9
61,4	60,4	61,2	99,7	- 0,3
54,0	59,2	53,9	99,8	- 0,2
53,0	57,6	52,8	99,7	- 0,3

Il ressort de ces essais que la méthode d'analyse de l'ac. citrique d'après *Peynaud* nous permet de doser cet acide à 1 à 2 % près, les erreurs de plus de 1 % sont exceptionnelles et sont probablement dues à une oxydation momentanément trop accélérée. Même l'ac. citrique associé à l'ac. malique se retrouve presque théoriquement.

Table 7

Limite d'erreur entre 2 analyses sur solutions d'acide citrique et malique en quantités égales

acide citrique employé			retrouvé		différence		
gr./l.	Méq./l.	prise pour l'analyse	gr./l.	Méq.	gr./l.	Méq.	erreur %
3,500	50,0	10 cm ³	3,48	49,65	0,04	0,50	1,1
			3,44	49,15			
7,000	100,0	10 cm ³	6,563	93,7	0,20	2,90	2,9
			6,810	97,3			
14,000	200,0	5 cm ³	13,405	191,5	0,623	9,90	4,4
			14,028	200,4			
28,000	400,0	3 cm ³	27,496	392,8	0,182	2,60	0,6
			27,314	391,5			

Lorsqu'on a des doses d'ac. citriques faibles (3 à 4 gr./lit.) les résultats concordent bien entre eux, avec des doses élevées d'ac. citrique la différence est plus accentuée. En général la valeur la plus élevée se rapproche beaucoup mieux de la valeur théorique, cela tient ici de nouveau à une oxydation momentanément trop accélérée. L'appareil construit suivant les données de Mons. *Peynaud* ne permettait pas toujours un réglage très régulier de l'écoulement du permanganate. Comme dans les vins on n'a pas trouvé jusqu'ici plus de 0,5 à 0,6 gr. p. lit. d'ac. citrique et dans les cidres plus de 3 à 4 gr. p. lit., on peut dire que la concordance entre deux analyses est très bonne et ne dépasse guère 2 %.

En général la concordance entre 2 analyses est très bonne, les différences un peu marquées sont à rapporter à la même course, celle de l'oxydation.

Pour les essais de mise au point de la méthode, nous avons utilisé un appareil d'oxydation-distillation construit sur les indications de *E. Peynaud*⁹⁾. Avec cet appareil il était difficile de régler convenablement le débit de la solution de KMnO_4 , qui est très important pour l'exactitude des résultats. Nous avons donc apporté une petite modification à l'appareil, et reproduisons ci-contre l'appareil modifié qui répond aux exigences de la méthode et permet de régler très exactement le débit de la solution de KMnO_4 à la cadence d'une goutte toutes les 2 à 2 1/2 secondes.

Tabelle 8
Concordance entre 2 analyses sur vins

	ac. citrique trouvé	différence
	gr./l.	gr./l.
Vin rouge de pinot 1943	0,336 } 0,342 }	0,006
Vin blanc de räuschling 1943	0,192 } 0,166 }	0,026
Vin blanc de riesling-sylvaner 1943	0,542 } 0,490 }	0,052
Vin rosé pinot 1944	0,263 } 0,271 }	0,004
Même vin sucre 3 0/0 de saccharose	0,315 } 0,306 }	0,009
Concentré de poires désacidifié	1,181 } 1,181 }	0,000

L'appareil éprouvé sur une solution d'ac. citrique pur: établie avec tampon à pH = 3,2 a donné:

utilisé	69,30 mgr. ac. citr.
retrouvé	69,57 » » »
	67,90 » » »
	68,08 » » »
	68,08 » » »
	69,57 » » »
moyenne	68,64 » » »
rendement	<u>99,05 %</u>

On peut conclure de ce contrôle que la méthode d'analyse de *Kogan, Täufel* et *Mayr*, mise au point par *Peynaud*, donne d'excellents résultats appliquée aux vins, cidres, moûts, concentrés, etc., et qu'elle est recommandable. Elle est d'autant plus que son application est plus rapide et moins laborieuse que celle à l'acétonepentabromé. L'oxydation au permanganate de potasse n/20 dure en général de 30 à 45 minutes au plus, et nous avons pu faire en un jour avec un seul appareil d'oxydation et de distillation jusqu'à 6 analyses. Avec 2 appareils, un d'oxydation et un de distillation, le nombre d'analyses pourrait être sensiblement augmenté.

Aujourd'hui nous sommes encore peu orientés sur le problème de l'ac. citrique dans les vins, cidres, moûts, etc. tant en ce qui concerne le contrôle, que la biologie et la technique des vins; les quelques documents que l'on possède déjà

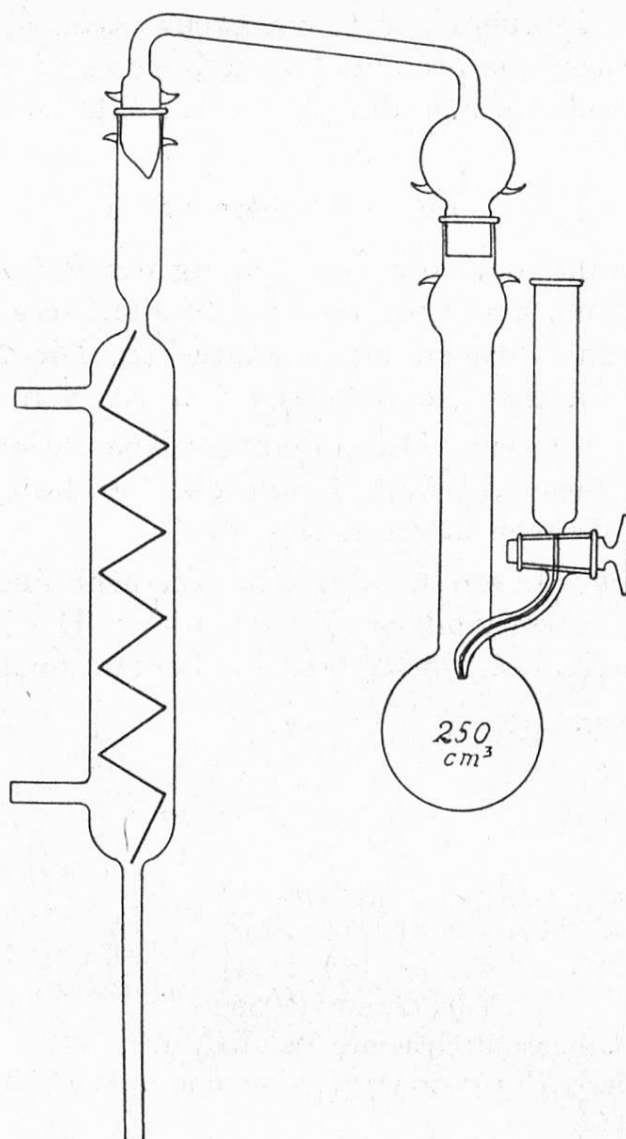


Fig. G

Appareil d'oxydation et distillation pour dosage de l'acide citrique

montrent qu'un assez vaste champ d'étude est ouvert. Il manquait jusqu'ici une méthode d'analyse pratique et exacte, et nous pensons que la méthode de *Peynaud* y répond et mérite de retenir l'attention des chimistes.

Résumé

1. On a reconnu que l'analyse de l'acide citrique par la méthode du pentabromacétone ne donne que des résultats approchés d'environ 89 % près de l'acide citrique présent. On a eu recours alors à la méthode de *Kogan, Täufel et Mayr*, modifiée et mise au point par *E. Peynaud*.

2. La méthode de *Peynaud* a été décrite avec quelques modifications. L'appareil d'oxydation a été modifié pour rendre l'oxydation de l'acide citrique plus lente et plus régulière.

3. La méthode a été éprouvée par de nombreux essais et l'exactitude reconnue à 1 à 2 % de l'acide citrique présent. La méthode est d'application plus facile et rapide que la méthode au pentabromeacétone. Elle est ainsi recommandable.

Zusammenfassung

1. Man hat erkannt, dass die Bestimmung der Zitronensäure mittels der Pentabromacetonmethode nur angenäherte Resultate ergibt, welche ungefähr 89 % der vorhandenen Zitronensäure entsprechen. Die Methode von *Kogan*, *Täufel* und *Mayr*, modifiziert durch *Peynaud*, wurde von uns geprüft.

2. Die Methode von *Peynaud* ist mit einigen Abänderungen beschrieben. Der Oxydationsapparat wurde abgeändert, um die Oxydation der Zitronensäure langsamer und regelmässiger zu gestalten.

3. Die Methode wurde durch zahlreiche Versuche überprüft. Die Genauigkeit beträgt 1—2 % der vorhandenen Zitronensäure. Die beschriebene Methode ist leichter und schneller ausführbar als die Pentabromacetonmethode. Sie ist daher empfehlenswert.

Littérature

- 1) Manuel suisse des denrées alimentaires.
- 2) *O. Reichard*, Z.U.N.G. Vol. **51**, 274 (1926).
Vol. **68**, 138 (1934).
Vol. **72**, 50 (1936).
- 3) Handbuch der Lebensmittelchemie Vol. **VII**, 427.
- 4) *Th. von Fellenberg*, Citronensäurebestimmung in Wein, Trav. chim. alim. et hyg. XXIV (1933), 142.
- 5) *H. Mohler*, Über den Citronengehalt des Weines, Trav. chim. alim. et hyg. XXVII (1936), 29.
- 6) *H. Sommer*, Beiträge zur Analyse der Citronensäure, Diss. Dresden 1935.
- 7) *A. J. Kogan*, Über die Bestimmung der Citronensäure bei Gegenwart anderer organischer Substanzen, C. Bl. 1930, II, 3035. — Z. anal. Chem. **80**, 112.
- 8) *K. Täufel* et *F. Mayr*, Zur quantitativen Ermittlung der Citronensäure durch Überführung in Aceton, C. Bl. 1933, II, 419.
- 9) *E. Peynaud*, L'acide citrique dans les vins de Bordeaux, Bull. int. d. vin 1938, 33.
- 10) *E. Emiliani*, Die Methode von Kogan zur Bestimmung der Citronensäure, C. Bl. 1933, II, 418; Ann. Chim. applicata **23**, 188.