

# Etude de la méthode de Fincke modifiée pour le dosage de l'acide formique

Autor(en): **Deshusses, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **52 (1961)**

Heft 5

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981764>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Etude de la méthode de Fincke modifiée pour le dosage de l'acide formique

Par *J. Deshusses*

(Laboratoire cantonal de chimie, Genève)

Pour doser l'acide formique dans les jus de fruits et les sirops, le Manuel suisse des denrées alimentaires signale deux méthodes. La première, proposée par *Zäch*, est fondée sur un entraînement de l'acide formique par un courant de vapeur d'eau selon une technique inspirée de la méthode de *Hanak* et *Kürschner*. Le distillat, d'un volume de 300 ml, est rendu alcalin puis il est évaporé jusqu'à ce que le volume soit réduit à 20 ml. L'acide formique est dosé gravimétriquement dans la solution au moyen du chlorure mercurique.

Le principe de la seconde méthode, proposé par *Fellenberg*, consiste en une extraction de l'acide formique par de l'éther. L'acide est ensuite séparé de l'éther par de la soude caustique. Finalement, l'acide formique est dosé gravimétriquement dans la solution, rendue acide, par le chlorure mercurique.

Ces deux méthodes ont donné lieu à des critiques et diverses modifications ont été apportées à la première méthode pour en éliminer les causes d'erreurs. L'étude des méthodes préconisées pour le dosage de l'acide formique m'a conduit à éliminer les deux méthodes précitées; en revanche, j'ai retenu celle de *Fincke* modifiée dont j'ai vérifié la précision.

## *Principe de la méthode*

L'acide formique, entraîné par un courant de vapeur d'eau, est fixé par une suspension de carbonate de baryum dans de l'eau bouillante. Après élimination du carbonate de baryum en excès, l'acide formique est dosé dans le filtrat au moyen du chlorure mercurique par pesée du chlorure mercureux formé.

## *Réactifs*

Solution saturée d'acétate de sodium. Dissoudre 40 à 50 g d'acétate de sodium anhydre puriss dans de l'eau, porter le volume à 100 ml. Filtrer après saturation.

Solution de chlorure mercurique. Dissoudre 100 g de chlorure mercurique et 150 g de chlorure de sodium dans de l'eau, porter le volume à 1000 ml. Filtrer après un repos de la solution de 24 h.

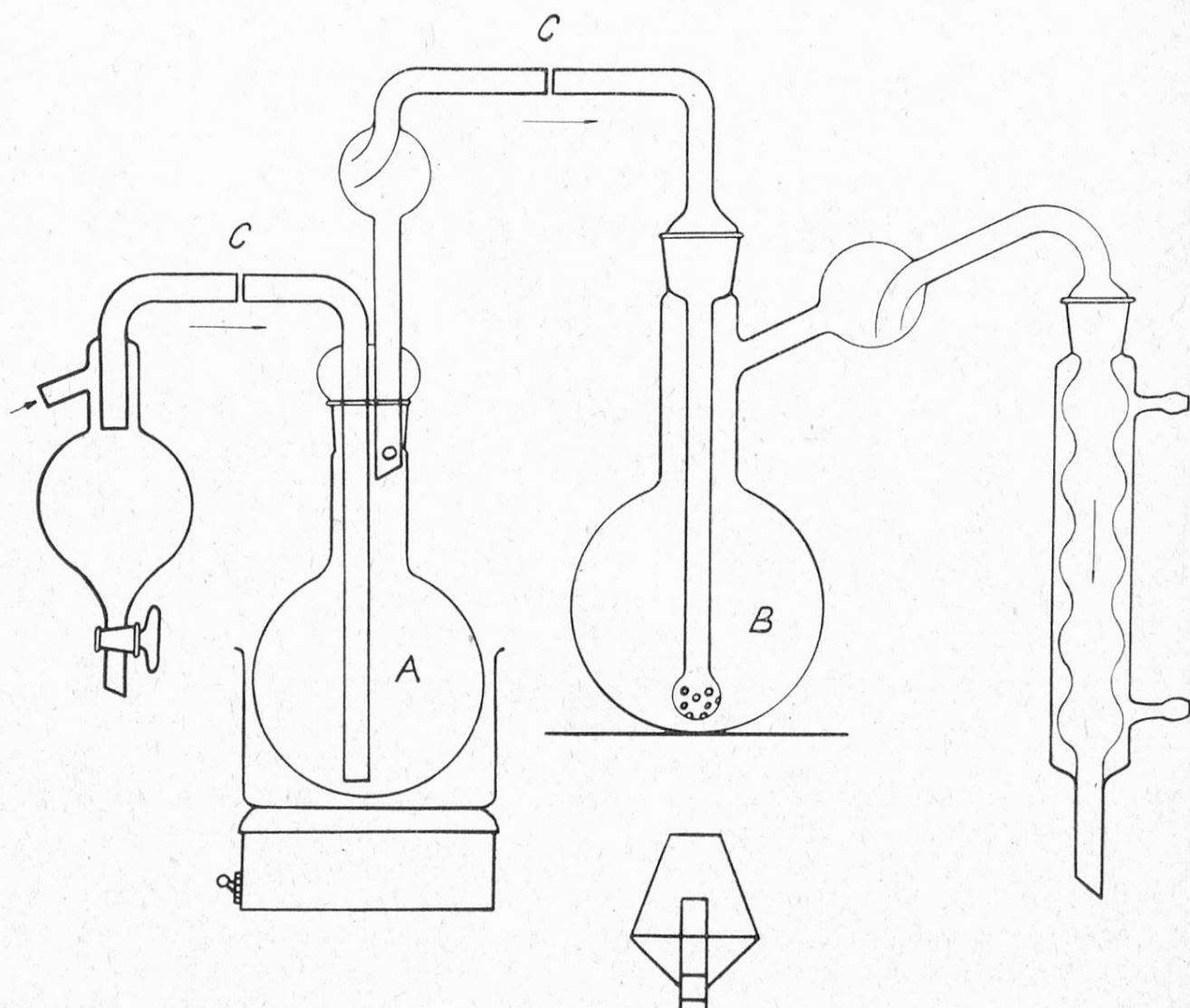
Carbonate de baryum puriss.

Acide chlorhydrique-n.

L'appareil se compose de deux ballons en verre Pyrex; le premier (A), d'un volume de 300 à 350 ml, reçoit la substance soumise à l'analyse; le second (B) s'adapte à un réfrigérant par un joint rodé.

Un petit tube de caoutchouc permet le raccord du ballon A avec la source de vapeur, un autre lie le ballon A au ballon B.

## Appareil



Le ballon A plonge dans un bain d'huile maintenu à 115-120° par un dispositif de chauffage électrique.

Le ballon B est chauffé au moyen d'un bec Bunsen dont la flamme est réglée de telle façon que le volume du liquide se maintienne à 100 ml durant la distillation. Une marque est faite sur le ballon au niveau atteint par la suspension de carbonate de baryum.

Un générateur à vapeur fournit la vapeur nécessaire à l'entraînement de l'acide formique.

Avant de pénétrer dans le ballon A, la vapeur passe dans un dispositif destiné à éliminer l'eau qui se condense pour éviter que le volume du liquide contenu dans le ballon A n'augmente au cours de la distillation.

### Méthode

Peser dans un petit becher, selon la quantité présumée d'acide formique, 10 à 20 g de la denrée à analyser, introduire la prise dans le ballon A, rincer le becher avec de l'eau distillée, verser l'eau de lavage dans le ballon A. Le volume total du liquide ne doit pas excéder 40 à 50 ml. Ajouter 1 g d'acide tartrique.

Introduire dans le ballon B, 2 g de carbonate de baryum et 100 ml d'eau distillée. Porter la suspension de carbonate de baryum à l'ébullition. Raccorder le ballon A au ballon B, plonger le ballon A dans le bain d'huile dont la température a été portée au préalable à 120°.

Faire passer le courant de vapeur d'eau et régler l'opération de telle manière que les volumes des liquides contenus dans les deux ballons ne varient pas durant la distillation.

Après avoir obtenu 1000 ml de distillat, arrêter le chauffage des ballons, dégager le ballon B du ballon A, arrêter le courant de vapeur d'eau. Filtrer à chaud la suspension de carbonate de baryum, recueillir le filtrat dans un erlenmeyer de 250 ml. Laver le ballon et le filtre avec de l'eau distillée. Le volume du filtrat ne doit pas excéder 150 à 170 ml. Ajouter au filtrat 10 ml de la solution d'acétate de sodium, 20 ml de la solution de chlorure mercurique et 6 ml d'acide chlorhydrique-n.

Plonger l'erlenmeyer, recouvert d'un petit entonnoir, pendant 2 heures dans l'eau bouillante d'un bain-marie. Filtrer le chlorure mercurique dans un petit creuset à fond poreux préalablement taré, laver l'erlenmeyer et le creuset avec de l'eau distillée chaude, laver ensuite le creuset avec de l'alcool, sécher le creuset à 95° pendant une demi-heure, laisser refroidir le creuset, le peser.

*N.B.* Pour analyser les denrées contenant de l'acide acétique (vinaigre, conserves, etc.) calculer le poids du carbonate de baryum correspondant à l'acide acétique de la prise, ajouter à ce poids 2 g de carbonate de baryum.

### Calcul

$$\text{Acide formique g/kg} = \frac{P \times 0,0975 \times 1000}{p}$$

P = poids du chlorure mercurique

p = poids de la prise

### Précision de la méthode

La précision de la méthode a été établie en distillant dans l'appareil décrit des solutions d'acide formique dont le titre avait été au préalable établi par la méthode ci-dessus. Les distillations ont été faites en présence de 1 g d'acide tartrique.

Les résultats obtenus sont les suivants:

*1ère série*

Solution contenant théoriquement 100 mg dans 25 ml.

Dosage direct mg	Dosage après distillation mg	Perte mg
99,96	96,65	
99,88	95,53	
100,00	97,20	
99,96	97,89	
99,97	96,48	
100,04		
Moyenne: $99,97 \pm 0,05$	Moyenne: $96,75 \pm 0,87$	3,22

*2ème série*

Solution contenant théoriquement 50 mg dans 25 ml.

49,91	49,24	
50,02	49,14	
50,25	48,93	
50,02	49,14	
50,07	49,05	
Moyenne: $50,05 \pm 0,12$	Moyenne: $49,10 \pm 0,12$	0,95

*3ème série*

Solution contenant théoriquement 25 mg dans 25 ml.

24,96	24,57	
25,03	24,49	
25,12	24,50	
25,03	24,47	
25,25	24,47	
Moyenne: $25,08 \pm 0,11$	Moyenne: $24,50 \pm 0,04$	0,58

*4ème série*

Solution contenant théoriquement 10 mg dans 25 ml.

10,09	9,89	
10,01	9,84	
9,96	9,84	
10,09	9,86	
10,00	9,83	
Moyenne: $10,03 \pm 0,06$	Moyenne: $9,85 \pm 0,02$	0,18

*5ème série*

Solution contenant théoriquement 5 mg dans 25 ml.

4,94	4,87	
4,99	4,91	
4,95	4,97	
5,04	4,80	
4,99	4,88	
Moyenne: $4,98 \pm 0,04$	Moyenne: $4,88 \pm 0,06$	0,10

### 6ème série

Solution contenant théoriquement 2 mg dans 25 ml.

Dosage direct mg	Dosage après distillation mg	Perte mg
2,00	1,92	
2,09	1,89	
1,93	1,96	
1,95	1,90	
1,94	1,90	
Moyenne: $1,98 \pm 0,07$	Moyenne: $1,91 \pm 0,03$	0,07

### *Influence de l'anhydride sulfureux*

Pour étudier l'influence de l'anhydride sulfureux sur le dosage, j'ai préparé deux solutions d'acide formique, l'une contenant théoriquement 50 mg d'acide formique dans 25 ml, l'autre contenant théoriquement 26 mg dans 25 ml.

Comme précédemment, une série de dosages a été fait directement sur les solutions, d'autres après distillation simple et après distillation en présence de 500 mg d'anhydride sulfureux. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Dosage direct mg	Dosage après distillation mg	Dosage après distillation en présence de SO <sub>2</sub> mg
$50,06 \pm 0,17$	$49,10 \pm 0,12$	$49,11 \pm 0,23$
$26,32 \pm 0,05$	$25,81 \pm 0,09$	$25,75 \pm 0,08$

On peut donc conclure de ces expériences que la présence d'anhydride sulfureux ne perturbe pas le dosage.

### *Influence de substances diverses*

J'ai étudié l'influence défavorable que pourraient avoir les sucres (glucose, fructose, saccharose), certains acides (lactique, butyrique, n-valérianique, tartrique, citrique) la formaldéhyde, la coumarine etc. Aucun des corps étudiés ne perturbe sensiblement le dosage.

### *Quelle quantité de denrée doit-on peser pour exécuter un dosage*

Pour obtenir un dosage précis de l'acide formique, le poids de la denrée soumise à la distillation doit contenir de 10 à 50 mg au plus d'acide formique. Dans ces conditions, le poids de la prise n'influence pas sensiblement les résultats. Pour le montrer, nous avons analysé un sirop de cassis en partant d'une prise variable: 10 - 25 - 50 g. Les résultats obtenus sont les suivants:

Sirop g	Acide formique mg	acide formique (mg) rapporté à 50 g
50	42,11	42,11
25	21,20	42,40
10	8,44	42,20

### Conclusions:

1. Le dosage de l'acide formique par la pesée du chlorure mercurieux est précis; pour des quantités d'acide de 10 à 50 mg, la précision  $S\% = 0,2$ ;
2. Dans les conditions expérimentales choisies, la distillation entraîne des pertes d'autant plus importantes que la quantité d'acide formique est plus élevée;
3. Le dosage de l'acide formique dans une denrée, par la méthode décrite, est moins précis, la précision  $S\% = 1,0$ ;
4. La limite de sensibilité de la méthode est estimée à 1 mg;
5. La présence d'anhydride sulfureux ne perturbe pas le dosage.

### Zusammenfassung

Es wird eine abgeänderte Methode von *Fincke* zur Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften und -sirupen angegeben. Die Säfte oder Sirupe werden einer Wasserdampfdestillation unterzogen und die Ameisensäure in einer Suspension von Bariumcarbonat in kochendem Wasser aufgefangen. Nach Entfernung des überschüssigen Bariumcarbonates wird die Ameisensäure im Filtrat mittels  $HgCl_2$  bestimmt, indem das gefällte  $Hg_2Cl_2$  gewogen wird.

Für Mengen von 10 bis 50 mg Ameisensäure ist die Genauigkeit der Methode  $S\% = 0,2$ ; die Empfindlichkeit kann auf 1 mg geschätzt werden.

### Summary

Examination of a modification of *Fincke's* method for the determination of formic acid in fruit juices and syrups, consisting in steam-distilling them, fixing the distilled formic acid with barium carbonate, filtering, acidifying the filtrate, precipitating formic acid with  $HgCl_2$  and determining it by weighing the  $Hg_2Cl_2$  formed.

Satisfactory results have been obtained in the range of 10 to 50 mg formic acid; the presence of  $SO_2$  does not affect the results.

### Bibliographie

*H. Fincke*, Z.U.N.G. **21**, 1 (1911); id **25**, 386 (1913)  
A.O.A.C., Official Methods, p. 459 (1950)