

Application des complexones au dosage des sucres

Autor(en): **Potterat, M. / Eschmann, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **45 (1954)**

Heft 4

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984029>

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.

Application des complexones au dosage des sucres

Par M. Potterat et H. Eschmann

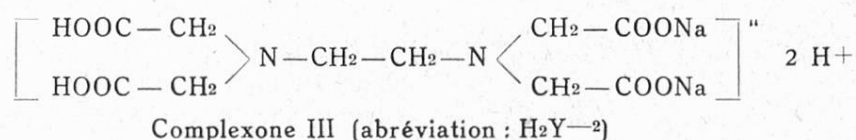
(Laboratoire du Service fédéral de l'hygiène publique, Berne)

Introduction

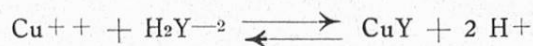
Bien qu'étant l'un des plus courants dans l'analyse des denrées alimentaires, le dosage des sucres est encore loin de présenter toutes les garanties d'exactitude et de reproductibilité nécessaires. Malgré toutes les recherches faites dans ce domaine, il n'existe pas encore, à l'heure actuelle, de méthodes donnant toute satisfaction, ainsi que des essais comparatifs l'ont montré. On a pu constater que les résultats varient dans une proportion assez grande aussi bien dans un laboratoire que d'un laboratoire à l'autre.

La difficulté principale de ce dosage réside dans la réduction du cuivre par les sucres, car elle dépend d'un grand nombre de facteurs. Mais une étude approfondie de cette partie du dosage ne peut être entreprise avec quelque chance de succès que si l'on est en mesure de doser exactement et de façon reproductible le cuivre, réduit ou non, ce qui n'est malheureusement pas le cas avec les méthodes utilisées actuellement.

Une nouvelle méthode volumétrique très exacte de dosage des métaux a été mise au point ces dernières années par *Schwarzenbach* et ses collaborateurs: la complexométrie. Cette méthode (voir la brochure «les Complexones») est caractérisée par la formation de chélates, corps qui se constituent entre l'ion métallique et certains composés capables de former des complexes. La substance que nous avons utilisée est le sel disodique de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique ou Complexone III dont la formule est la suivante:



Tous les complexes contiennent le métal et la complexone dans une proportion de 1:1, indépendamment de la charge de l'ion métallique. La réaction a lieu selon l'équation suivante:



La formation du chélate est accompagnée d'une libération d'ions H. Le métal est donc plus fortement lié au complexe en milieu alcalin, l'équilibre étant déplacé vers la droite.

Pour reconnaître la fin de la réaction on se sert d'indicateurs de métaux. Ce sont des substances ayant une couleur propre qui forment avec les métaux des complexes d'une autre couleur, beaucoup moins stables que le chélate. A la fin

de la réaction l'indicateur est libéré et reprend *brusquement* sa couleur propre. L'indicateur type du cuivre est la murexide (purpuréate d'ammonium), de couleur bleu-pourpre en solution aqueuse de pH 10 environ. Son complexe avec le cuivre est jaune. La murexide est peu stable en solution; il est préférable d'en utiliser une dilution solide dans du NaCl dans la proportion de 1:100.

Nous avons pu appliquer cette méthode au dosage de l'oxydure de cuivre sans y apporter de notables modifications et, ce qui est très important, sans que sa sensibilité et sa précision baissent. Ceci n'est possible qu'en filtrant et lavant le Cu_2O formé. On obtient ainsi, après l'avoir dissout, une solution pure, limpide et de composition toujours la même. Le virage du jaune-verdâtre au bleu-pourpre est des plus nets.

Nous avons pu constater, grâce à cette méthode, que la solution de *Luff-Schoorl* était sujette à caution. Une étude critique plus poussée en a fait apparaître les défauts et nous a amené à remplacer l'acide citrique par la complexone. Cette nouvelle solution nous a donné des résultats très satisfaisants. De plus, elle présente l'avantage de pouvoir utiliser, entre certaines limites, les mêmes facteurs de calcul pour le glucose, le fructose et le sucre interverti, sans que l'erreur commise dépasse quelques pour-mille, alors qu'avec la solution de *Luff-Schoorl* cette erreur est de 5 à 10 fois plus grande.

Ce travail comporte les chapitres suivants:

- A. Etude critique de la solution de *Luff-Schoorl*
- B. Etablissement d'une nouvelle solution alcaline de cuivre
- C. Etude du dosage complexométrique de l'oxydure de cuivre
- D. Etablissement des courbes d'étalonnage et des facteurs de calcul
- E. Mode opératoire.

A. Etude critique de la solution de *Luff-Schoorl*

Cette étude n'a pu être entreprise que lorsqu'il fut possible de doser l'oxydure de cuivre avec une exactitude et une reproductibilité suffisantes, de l'ordre de 0,04 à 0,06 mg de cuivre, soit de 0,03 à 0,05 ml de complexone 0,02 M (voir C).

La solution de *Luff*, modifiée par *Schoorl* (1929), présente de nombreux avantages par rapport à la solution de *Fehling*, avantages déjà décrits par *Schoorl* lui-même et qui sont les suivants:

- cette solution est plus spécifique que celle de *Fehling*
- grâce à sa moindre alcalinité, les sucres sont moins attaqués
- elle n'est pas réduite par le saccharose
- elle n'est pas sujette à une auto-réduction
- elle se conserve très longtemps
- elle donne des valeurs reproductibles.

Cette reproductibilité n'est cependant assurée que pour autant que l'on utilise la *même* solution. Ayant constaté que les valeurs obtenues n'étaient pas les

mêmes d'une solution à l'autre nous avons préparé parallèlement 2 solutions (a et b), à partir des mêmes réactifs, dans des conditions aussi semblables que possible. Malgré cela les valeurs obtenues différaient entre elles d'environ 4 % (voir tableau 1).

Tableau 1

Solution	Alcalinité HCl 0,1 N ml	pH	Comple- xone 0,02 M trouvée ml	Glucose		Diffé- rence %	Observations
				calculé selon <i>Schoorl</i> mg	théorique mg		
a	18,99	9,25	9,45	4,605	5,0	- 7,9	} préparées à partir des mêmes réactifs
b	19,01	9,60	9,85	4,805	5,0	- 3,9	
b'		9,60	9,86	4,81	5,0	- 3,8	solution b aérée par fort courant d'air
b''		9,60	9,85	4,805	5,0	- 3,9	solution b' portée pré- alablement à l'ébullition pendant 10 min.
a'		9,22	9,35	4,555	5,0	- 8,9	solution a portée pré- alablement à l'ébullition pendant 10 min.

Schoorl (1929) recommande de vérifier l'alcalinité de la solution en la titrant; il a constaté qu'une augmentation de 5 % de l'alcalinité provoque une augmentation de 1 % du pouvoir réducteur du glucose. 1 ml de solution alcaline exige 19,0 ml d'acide 0,1 N.

En consultant le tableau 1 on voit que la différence d'alcalinité entre les solutions a et b est très faible et ne peut avoir aucune influence sur le pouvoir réducteur des sucres. On remarque, par contre, que ces deux solutions, bien que devant être identiques, présentent une différence de pH qui ne peut provenir que de variations dans la préparation de la solution. Selon la prescription de *Schoorl* on dissout 25 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ dans 100 ml d'eau, 50 g d'acide citrique (mono-hydraté) dans 50 ml d'eau et 388 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ aq}$ dans 300 à 400 ml d'eau tiède. On ajoute d'abord la solution d'acide citrique à la solution de soude, ce qui provoque un fort dégagement de CO_2 , puis la solution de sulfate.

Une partie de la soude sert donc à neutraliser l'acide citrique et une autre partie est transformée en bicarbonate par le CO_2 dégagé. Cependant ni la température, ni les concentrations des solutions d'acide citrique et de soude ne sont précisées exactement; en outre la rapidité avec laquelle on mélange les solutions et la force de l'agitation ont une influence certaine sur le dégagement de CO_2 . La quantité de bicarbonate varie donc d'une préparation à l'autre, ainsi que, par conséquent, l'équilibre carbonate-bicarbonate dont dépend le pH. Or la différence constatée entre les solutions a et b est justement une différence de pH. Il s'ensuit que le pouvoir réducteur des sucres dépend aussi du pH de la solution alcaline de cuivre.

Nous avons essayé d'amener le pH de solutions déjà existantes à une valeur constante en faisant passer un fort courant d'air à travers la solution ou en faisant bouillir celle-ci pendant 10 minutes avant de faire la réaction avec les sucres. Mais, ainsi que le mentionne déjà *Schoorl*, l'équilibre carbonate-bicarbonate de la solution reste stable et n'est pas influencé par ces traitements (voir tableau 1).

Il ne restait plus qu'à modifier les conditions de préparation. Pour commencer, les volumes d'eau nécessaires pour dissoudre les réactifs ont été fixés exactement. Ensuite nous avons fixé comme température de mélange la température d'ébullition de la solution de carbonate. La rapidité d'introduction de l'acide citrique était plus ou moins fixée par le violent dégagement de CO₂. L'agitation due à l'ébullition fut jugée suffisante. Nous avons préparé de la sorte 4 solutions à partir des mêmes réactifs. Les résultats obtenus sont colligés dans le tableau 2 (solutions c, d, e et f).

Tableau 2

Solution	pH	Comple- xone 0,02 M trouvée ml	Glucose		Diffé- rence %	Observations
			calculé selon <i>Schoorl</i> mg	théorique mg		
c	9,40	19,63	9,808	10,00	- 1,92	Solutions préparées parallèlement à partir des mêmes réactifs. Les solutions d'acide citrique et de carbonate ont été mélangées à l'ébullition. Conditions opératoires: 10 ml solution alcaline + 10 ml solution de sucre, 10 min. à l'ébullition.
d	9,34	19,54	9,760	10,00	- 2,4	
e	9,39	19,63	9,808	10,00	- 1,92	
f	9,39	19,63	9,808	10,00	- 1,92	

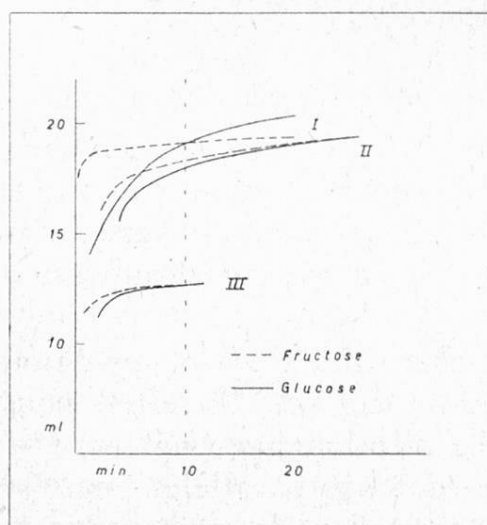


Fig. 1

Etude du pouvoir réducteur du glucose et du fructose en fonction de la durée du cuisson

- I = courbe établie par *Schoorl* (1929) avec 50 mg de chacun des sucres, ml = Thiosulfate 0,1 N
- II = courbe établie avec la solution de *Luff-Schoorl* avec 8,95 mg de chacun des sucres, ml = complexone 0,02 M
- III = courbe établie avec la solution à la complexone avec 9,9 mg de chacun des sucres, ml = complexone 0,02 M

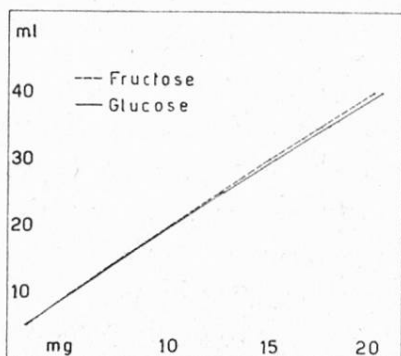


Fig. 2

Courbes d'étalonnage établies avec la solution de *Luff-Schoorl*

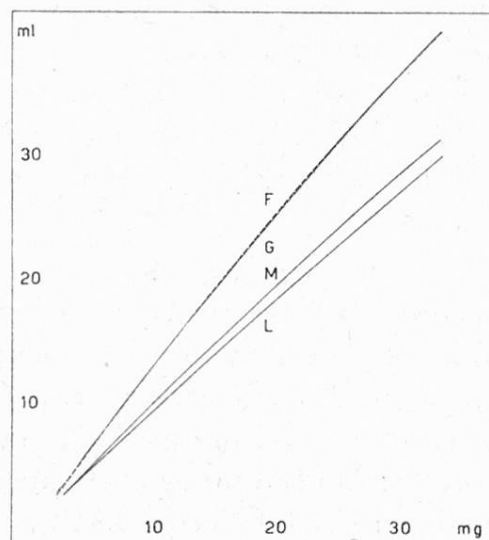


Fig. 3

Courbes d'étalonnage établies avec la solution à la complexone

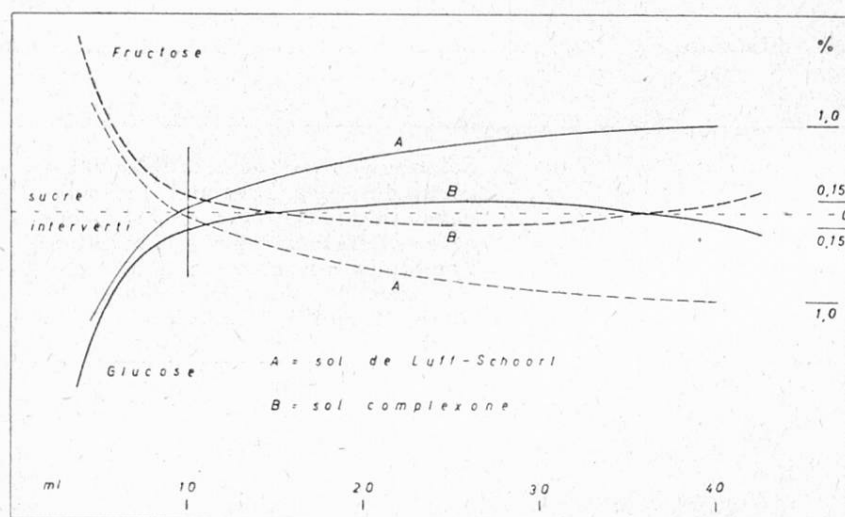


Fig. 4

Différence, exprimée en %, entre la courbe d'étalonnage du glucose et celle du fructose, calculée par rapport à la moyenne de ces deux courbes. Cette moyenne, représentée par une droite, correspond à la courbe du sucre interverti.

Le pH obtenu peut être considéré comme stable et les valeurs des pouvoirs réducteurs, exprimées en ml de complexone 0,02 M, comme très satisfaisantes. Mais ce mode de préparation est malaisé; de plus, les risques de pertes par projections sont grands. On n'est pas entièrement à l'abri de variations éventuelles.

En outre, nous avons tenu à vérifier, avec une solution de *Luff-Schoorl* non modifiée, si le temps de chauffage de 10 minutes est correct. En effet, nous n'avons pas obtenu pour le fructose la même courbe d'étalonnage (mg sucre = f [ml]) que pour le glucose. Les deux courbes ne sont pas parallèles, mais se coupent. Ce qui veut dire que le glucose et le fructose n'ont le même pouvoir réducteur que pour une certaine concentration dans les conditions opératoires prescrites (voir fig. 2).

Schoorl a mesuré le pouvoir réducteur des sucres en fonction du temps de cuisson en opérant sur 50 mg de substance. Il trouve que la courbe du glucose coupe celle du fructose pour un temps de cuisson de 10 minutes environ. Ayant répété cet essai avec 8,95mg de sucre, nous constatons qu'au bout de 10 minutes de cuisson la courbe du fructose est toujours supérieure à celle du glucose et que les deux ne se rejoignent qu'après 20 à 25 minutes de chauffage (voir fig. 1, I et II).

Les conditions opératoires fixées par *Schoorl* ne sont donc valables que pour une prise de 50 mg de sucres environ. Mais elles sont aussi valables pour 5 mg de sucres environ. En dessus de cette quantité le pouvoir réducteur du fructose est supérieur à celui du glucose; en dessous, on a l'inverse, c'est-à-dire que c'est le glucose qui a un pouvoir réducteur supérieur. L'approximation faite en posant glucose = fructose est donc assez grande et comporte déjà près de 1 % en opérant sur 10 mg de sucres (voir fig. 4). Par conséquent le seul moyen d'obtenir des valeurs correctes est d'établir un facteur déterminé pour chacun des deux sucres et un pour le sucre interverti.

Nous ne sommes jamais parvenus, aussi bien avec les solutions de *Luff-Schoorl* originales qu'avec les solutions modifiées, à retrouver les valeurs données par *Schoorl* en 1929 et reprises par *van de Kamer* (après adaptation aux quantités de solution utilisée selon le mode de calcul indiqué par *Schoorl* lui-même), ce qui est compréhensible au vu des constatations qui précèdent.

Nous sommes ainsi arrivés à la conclusion que la solution de *Luff-Schoorl* n'est pas satisfaisante, et ceci uniquement à cause de l'agent complexant. Mais elle présente par rapport aux autres solutions alcalines de cuivre des avantages tels qu'il nous a semblé judicieux d'en reprendre la composition en ce qui concerne le sulfate de cuivre et le carbonate de sodium libre. Par conséquent, pour l'établissement de la nouvelle solution, notre effort a porté sur l'agent complexant.

B. Etablissement d'une nouvelle solution alcaline de cuivre

a) Solution au citrate

L'acide citrique ne convenant pas, on a préparé une solution contenant la quantité correspondante de citrate de sodium. Lors de la formation du complexe il n'y a pas libération d'ion hydrogène et la solution ne contient pas de bicarbonate. Les résultats obtenus furent désastreux, car il y a formation, à l'endroit le plus chaud du ballon, d'oxyde de cuivre II. Les erreurs enregistrées allaient de 100 à 200 %! La présence de bicarbonate semble nécessaire pour éviter la formation de CuO. Nous n'avons cependant pas jugé utile de remplacer une partie du carbonate par du bicarbonate, la composition des produits du commerce pouvant varier assez fortement. Il en est de même, du reste, pour le citrate. Cette voie fut donc abandonnée.

b) Solution à la complexone

C'est alors que nous avons pensé à utiliser la complexone pour complexer le cuivre. Ce produit existe dans le commerce à l'état de très grande pureté. Sa composition est constante et ne varie pas avec le temps. En outre, il libère, lors de la formation du complexe, 2 ions hydrogène qui se combinent immédiatement avec le carbonate pour donner du bicarbonate en quantité équivalente, sans qu'il y ait dégagement de CO₂. Ainsi donc la solution, devant être selon *Schoorl* 0,1 M en cuivre, devra être 0,1 M en complexone (voir introduction). Elle est, par conséquent, 0,2 M en bicarbonate. D'autre part, comme on a ajouté 1 mol de carbonate, la concentration de ce sel ne sera plus que 0,8 M. Cette solution a donc une composition parfaitement définie. De plus, son pH n'est guère supérieur à celui de la solution de *Luff-Schoorl* (9,9 contre 9,2 à 9,6), mais il est constant, à 0,05 unité de pH près, d'une préparation à l'autre.

Une première portion (C₁) de cette solution fut préparée au début de ces travaux, dans un but cependant tout différent. En faisant réagir les sucres avec cette solution, une partie du cuivre est précipitée comme Cu₂O, alors qu'une quantité équivalente de complexone est libérée. Notre idée était de titrer cette complexone libérée par une solution connue de cuivre. La valeur trouvée ainsi devait correspondre à celle du Cu₂O titré complexométriquement après filtration et dissolution. Ce titrage direct dut être abandonné pour différentes raisons (impuretés métalliques, mauvais virage, couleur trop prononcée de la solution, etc.). Il nous restait cependant les valeurs obtenues en dosant le Cu₂O. Forts des expériences faites entre temps avec la solution de *Luff-Schoorl*, nous avons préparé deux nouvelles solutions à base de complexone (C₂ et C₃). Les valeurs obtenues avec ces deux nouvelles solutions et avec l'ancienne étaient égales et correspondaient à celles obtenues auparavant avec la première solution (voir tableau 3). Il est ainsi prouvé que cette solution est stable et qu'elle peut être préparée de telle manière qu'on obtienne toujours les mêmes valeurs.

Tableau 3

Glucose mg	Fructose mg	Complexone 0,02 M trouvés avec les solutions suivantes				Moyenne ml	Erreur absolue en		Erreur relative %
		<i>Luff</i> ml	C ₁ ml	C ₂ ml	C ₃ ml		ml	mg	
2,101	2,101	3,34	2,50	2,53	2,51	2,51	0,03	0,02	1,2
7,75		3,15	2,30	2,25	2,30	2,28	0,05	0,04	2,0
23,90	7,754	15,10	10,05	10,09	10,09	10,08	0,04	0,03	0,4
	7,754	15,17	10,02	10,05	—	10,04	0,03	0,02	0,3
23,90	23,90	46,10	29,95	29,93	29,95	29,94	0,02	0,02	0,07
	23,90	47,02	30,00	29,96	30,01	29,99	0,05	0,04	0,02
				29,99					

Elle présente les mêmes avantages que la solution de *Luff-Schoorl*:

- on n'a pu constater aucune auto-réduction, même après un temps de cuisson de 30 minutes
- le saccharose ne la réduit pas
- elle se conserve très longtemps
- elle donne des valeurs reproductibles.

Par contre, comme le complexe du cuivre avec la complexone est plus stable que celui avec le citrate, le pouvoir réducteur des sucres est plus faible avec cette solution qu'avec celle de *Luff-Schoorl* et, par conséquent, l'erreur absolue plus élevée (cette augmentation de 0,03 à 0,04 mg est du reste largement compensée par la stabilité des résultats obtenus avec la nouvelle solution). Le même volume de complexone correspond donc à une quantité plus grande de sucres. Il s'ensuit que, pour 10 ml de solution alcaline, la quantité maximum dosable de sucres passe de 25 mg environ pour la solution de *Luff-Schoorl* à 35 mg environ pour la solution à la complexone, ce qui constitue certainement un avantage.

Les auteurs américains, *Wagreich* et *Harrow* (1953), dont la publication n'est parvenue à notre connaissance que vers la fin de ces travaux, ont aussi préparé des solutions à base de complexone pour la recherche qualitative des sucres dans des liquides biologiques. Eux aussi constatent que le pouvoir oxydant de cette solution est inférieur à celui du réactif de *Luff-Schoorl*. Ils ont le mérite d'avoir étudié le comportement de cette solution vis-à-vis d'un certain nombre de produits chimiques. Il est à peu près le même que celui de la solution de *Luff-Schoorl*.

Comme pour la solution de *Luff-Schoorl* il a fallu étudier le temps de cuisson optimum. Il se situe aussi vers 10 minutes et nous avons admis cette durée pour tous les essais. Les courbes du glucose et du fructose se rejoignent plus tôt que ce n'est le cas avec la solution de *Luff-Schoorl* (voir fig. 1, III).

Les courbes d'étalonnage ($\text{mg} = f[\text{ml}]$) ont exactement la même allure que celles obtenues avec la solution de *Luff*, c'est-à-dire que la courbe du fructose a un plus grand rayon de courbure que celle du glucose et coupe cette dernière en deux points (voir fig. 3). Par contre l'écart entre les deux courbes, entre les deux points d'intersection, est très faible. On a reporté sur un graphique les différences en % de ces deux courbes par rapport à leur moyenne, qui représente donc la courbe du sucre interverti. L'erreur faite en calculant le glucose ou le fructose sur la base du sucre interverti ne dépasse pas 0,15 % entre 10 et 40 ml de complexone 50e M, soit entre 8 et 35 mg de sucres environ avec la nouvelle solution alors que cette même erreur se monte déjà à 1 % pour 20 mg de sucres avec la solution de *Luff-Schoorl*, compte non tenu dans ce dernier cas, des erreurs dues aux écarts constatés entre différentes solutions.

Le domaine d'application s'étend, pour 10 ml de solution alcaline et un volume total de 20 ml, de 2 à 35 mg de sucres, soit de 2,5 à 40 ml de complexone 0,02 M. Pour le calcul on peut utiliser la courbe du sucre interverti à partir d'environ 8 mg de sucre, soit 10 ml de complexone. En dessous de cette limite

la différence entre le glucose et le fructose devient trop grande et chacun de ces sucres doit être calculé avec sa propre courbe. En outre, puisqu'il faut que la réduction se fasse en présence d'un excès de ions cuivre, il est préférable de ne pas travailler avec des quantités de sucres exigeant plus de 40 ml de complexone au titrage, puisque la teneur en cuivre de 10 ml de solution alcaline correspond à 50 ml de complexone 0,02 M.

C. Etude du dosage complexométrique de l'oxydure de cuivre

Si la réduction du cuivre par les sucres est la partie principale du dosage des sucres, il est par contre essentiel de pouvoir doser le cuivre, réduit ou non, avec la plus grande précision possible. Les méthodes utilisées actuellement sont loin d'être satisfaisantes. Les conditions les plus strictes n'empêchent pas l'apparition de certaines variations, dont il faut chercher les causes premières dans:

- la diminution de poids d'un creuset de verre fritté au cours de la filtration du Cu_2O (dissolution de verre par la solution fortement alcaline de *Fehling*)
- les influences étrangères (oxygène de l'air, impuretés oxydantes ou réductrices, etc.) qui se font sentir en iodométrie ou en oxydimétrie, les seules méthodes pratiquement utilisées à ce jour pour le dosage volumétrique des sucres
- l'observation difficile du virage dans des milieux troubles et plus ou moins colorés.

Ce n'est qu'en éliminant ces causes d'erreur qu'il est possible d'améliorer le dosage de l'oxydure de cuivre.

La solution contenant les sucres à doser est rarement pure et contient un certain nombre d'impuretés organiques et minérales. La majeure partie provient de la denrée elle-même. Il s'y ajoute encore celles introduites au cours des différents traitements que l'on peut être appelé à faire subir à la solution (inversion, défécation, etc.). Toutes ces impuretés se retrouveront donc, après la réaction, dans les solutions alcalines, en même temps que le cuivre non réduit et l'oxydure de cuivre. Or il est impossible de prévoir la nature et la quantité de ces impuretés. Il est donc absolument indispensable de les éliminer et le seul moyen de le faire efficacement est de filtrer le Cu_2O , de le laver jusqu'à ce qu'il soit pur et de le dissoudre. La solution obtenue est donc aussi pure et il ne reste plus qu'à doser le métal par une méthode exacte, qui soit insensible à l'état d'oxydation de l'oxydure de cuivre, celui-ci s'oxydant facilement à l'air à l'état humide.

La seule méthode remplissant ces exigences est la complexométrie, dont nous avons donné un aperçu dans l'introduction à ce travail. Cette méthode est caractérisée par sa haute précision et sa grande reproductibilité. L'erreur maximum ne dépasse pas 0,05 mg de Cu en opérant selon les indications de *Schwarzenbach* et *Flaschka* («les Complexones»). De tels résultats ne peuvent être obtenus que si la solution à titrer est pure et ne contient que le métal à doser. Le Cu_2O

filtré est suffisamment pur pour qu'il n'y ait pas de difficultés de ce côté-là. En outre cette solution ne doit pas contenir une quantité trop élevée de sels étrangers, car ils ont une influence défavorable sur le virage qui se met à traîner légèrement. La dissolution doit donc se faire avec un minimum de réactifs. Les meilleurs résultats ont été obtenus, aussi bien au point de vue quantitatif que rapidité de dissolution, en dissolvant le gros du précipité avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré et en lavant avec de l'acide nitrique chaud environ 1 N. La quantité totale d'acide utilisée doit être telle que sa concentration soit 0,1 M au plus dans la solution finale au moment du titrage.

Le titrage avec la complexone se fait aux environs du pH 10. La solution doit être légèrement tamponnée pour compenser les ions hydrogène libérés lors de la formation du complexe cuivre-complexone. Ces conditions sont automatiquement remplies en neutralisant la solution acide avec de l'ammoniaque environ 1 N (on reconnaît le point neutre à l'apparition d'un précipité d'hydroxyde de cuivre) et en ajoutant un léger excès de ce même ammoniaque (environ 5 à 10 ml).

En outre, selon les indications de *Schwarzenbach*, la concentration en cuivre dans la solution à titrer ne doit pas être supérieure à 2 millimols. Il faut donc diluer avec de l'eau distillée au moment du titrage et titrer immédiatement, car cette solution se trouble très facilement.

Le virage est très net; une demi à une goutte de complexone 0,02 M suffit pour passer du jaune-verdâtre au bleu-pourpré, qui est le point final du titrage. La quantité d'indicateur prescrite par *Schwarzenbach*, soit 200 à 400 mg de mélange murexide-NaCl 1:100 est beaucoup trop élevée. On obtient de bien meilleurs virages en n'en utilisant que 10 à 30 mg environ, ce que confirment *Fortuin*, *Karsten* et *Kies* (1954). Les conditions optimum pour un bon titrage sont ainsi réunies puisque la solution à titrer ne contient, à part le cuivre à doser, que l'indicateur et le tampon, dont on peut régler sans difficulté les concentrations.

L'erreur absolue, exprimée en complexone 0,02 M ne dépasse pas 0,05 ml, soit 0,04 mg de glucose pour plusieurs dosages parallèles de sucre (voir tableau 3). L'erreur relative dépend de la quantité de sucre dosée; elle est d'autant plus grande que la quantité de sucre dosée est plus faible, mais elle reste inférieure à 2 % dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire avec 2 mg de fructose. Elle tombe déjà à 0,4 % pour 7,75 mg de sucres et atteint 0,02 % pour 24 mg de sucres environ (voir tableau 3). Il est clair que cette erreur s'ajoute à celle faite en utilisant pour le calcul du glucose et du fructose les facteurs proposés pour le sucre interverti.

Cette méthode de doser le cuivre peut être appliquée sans autre à tout procédé reposant sur la réduction du Cu^{II} . Nous avons tenu à vérifier la justesse de cette hypothèse et avons dosé par complexométrie le Cu_2O obtenu par diverses méthodes courantes. Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau 4, démontrent que le dosage complexométrique du Cu_2O peut être appliqué à n'importe quelle méthode.

Tableau 4

Application du dosage complexométrique du Cu_2O à différentes méthodes

No.	Méthodes	Solutions alcalines de cuivre	Complexone 0,02 M mg	Glucose trouvé mg	Glucose théorique mg	Erreur %
1	<i>Munson-Walker</i> (1906)	<i>Fehling</i>	40,80	24,95	24,73	+ 0,9
2	id.	id.	40,10	24,50	24,73	- 0,9
3	<i>Hadorn-v. Fellenberg</i> (1945)	id.	7,80 7,84	4,96	4,946	+ 0,3
			} 7,82			
4	id.	id.	14,40	9,893	9,892	0
5	<i>Bertrand</i> (1906)	<i>Bertrand</i>	30,65	20,11	20,02	+ 0,5
6	id.	id.	30,50	20,02	20,02	0
7	<i>Luff-Schoorl</i> (1929)	<i>Luff-Schoorl</i>	9,78 9,83 9,80 9,80	5,01* 4,78**	5,03	- 0,4 - 5,0
			} 9,80			
8	id.	id.	19,50 19,50 19,55	10,07* 9,75**	10,04	+ 0,3 - 2,9
			} 19,52			

* calculé avec la courbe d'étalonnage que nous avons établie avec la même solution de *Luff-Schoorl*.** calculé avec la table de *Schoorl* (1929).

La cuisson peut se faire au reflux dans un ballon de 100 ml et la filtration sur un filtre de verre fritté courant, par exemple un 3 G 4. Le travail est cependant singulièrement facilité en faisant usage du ballon-filtre que les auteurs présentent dans un autre article (*Potterat et Eschmann*, 1954). Toutes les opérations, depuis la cuisson jusqu'à la dissolution du Cu_2O , peuvent être exécutées dans le même récipient. Ceci évite les pertes pouvant provenir des transvasages, lavages, etc. En plaçant, d'autre part, l'appareil dans le bain de refroidissement avec le filtre dirigé vers le bas, on permet à la majeure partie du Cu_2O de se déposer sur le filtre. On peut ainsi filtrer très rapidement sans risques de pertes éventuelles.

La simplicité de préparation des solutions requises constituent aussi un avantage appréciable. La solution de complexone est préparée directement par pesée. Son titre reste stable presque indéfiniment.

Au point de vue pratique il y a un intérêt certain à être indépendant du degré d'oxydation du cuivre, car cela permet d'intercaler des arrêts au cours du dosage. La fin de la réaction de réduction des sucres est marquée par la filtration et le lavage du Cu_2O . Que celui-ci soit dissout immédiatement ou seulement plus tard, ne porte aucun préjudice à la précision de la méthode. De même, la solution acide n'a pas besoin d'être titrée immédiatement. Seuls la neutralisation, l'alca-

linisation et le titrage de la solution doivent se succéder sans arrêt. Il est ainsi possible de grouper les opérations, ce qui permet un gain de temps assez considérable dans le travail en série. Un opérateur moyen fait de 4 à 6 dosages complets de sucres par heure.

D. Etablissement des courbes d'étalonnage et des facteurs de calcul

Les sucres utilisés pour cette partie du travail étaient absolument purs, sauf le maltose, qui contenait encore des traces de dextrans d'après l'examen chromatographique (voir fig. 5). Ces traces ne purent d'ailleurs pas être décelées chimiquement. Séché sous vide poussé à 57° C, en présence de P₂O₅, le maltose contenait 5,60 % d'eau.

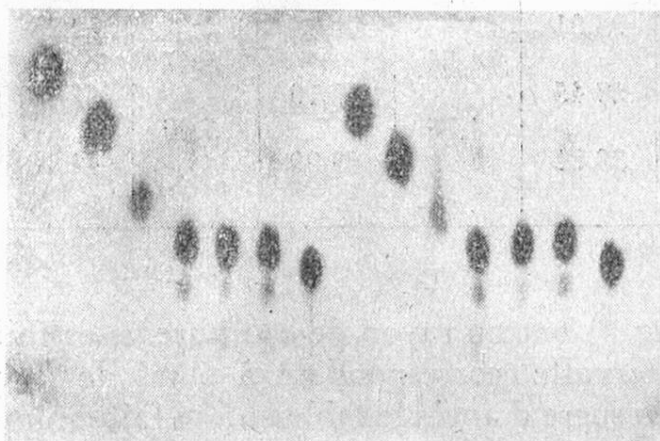


Fig. 5

- F = Fructose
- G = Glucose
- S = Saccharose
- M₁ = Maltose
- M₂ = Maltose
- L = Lactose

F G S M₁ M₂ M₁ L F G S M₁ M₂ M₁ L

Les valeurs obtenues pour le glucose, fructose, maltose anhydre et lactose anhydre sont rassemblées dans le tableau 5.

Tableau 5

Complexone 0,02 M		Glucose		Fructose		Lactose anh.		Maltose anh.	
ml = C	Diff. = δ	mg = S	Diff. = Δ	mg = S	Diff. = Δ	mg = S	Diff. = Δ	mg = S	Diff. = Δ
2,5		2,08		2,27		2,59		2,58	
	2,5		1,84		1,75		2,50		2,30
5,0		3,92		4,02		5,09		4,88	
	5,0		3,78		3,71		5,05		4,61
10,0		7,70		7,73		10,14		9,49	
	5,0		3,93		3,90		5,20		4,85
15,0		11,63		11,63		15,34		14,34	
	5,0		4,03		4,00		5,39		4,98
20,0		15,66		15,63		20,73		19,32	
	5,0		4,12		4,10		5,43		5,09
25,0		19,78		19,73		26,16		24,41	
	5,0		4,20		4,18		5,47		5,37
30,0		23,98		23,91		31,63		29,78	
	5,0		4,47		4,54		5,47		5,55
35,0		28,45		28,45		37,10		35,33	
	5,0		4,70		4,76		5,90		5,82
40,0		33,15		33,21		43,00		41,16	

Les courbes obtenues (voir fig. 3) ont un rayon de courbure assez faible pour que l'on puisse assimiler un intervalle, correspondant à 5 ml de complexone 0,02 M, à une droite. Le calcul du sucre d'après le tableau 5 se fait en interpolant selon l'équation:

$$(1) \quad \text{mg} = S + \frac{\Delta}{\delta} (K - C)$$

ou: mg = mg de sucre cherché

K = ml de complexone 0,02 M utilisés

C = ml de complexone 0,02 M corresp. au début d'un intervalle

S = mg de sucre correspondant à C

Δ = différence de poids pour un intervalle

δ = différence de volume pour un intervalle

Le calcul avec la formule (1) n'étant pas pratique, nous l'avons transformée comme suit:

$$(2) \quad \text{mg} = S + \frac{\Delta}{\delta} K - \frac{\Delta}{\delta} C$$

ou encore

(3)

$$mg = \frac{\Delta}{\delta} K + \left[S - \frac{\Delta}{\delta} C \right]$$

Dans la formule (3) les termes $\frac{\Delta}{\delta}$ et $\left[S - \frac{\Delta}{\delta} C \right]$ sont des constantes. Cette équation est par conséquent celle d'une droite ne passant pas par l'origine des axes, ce qui est logique puisque nous avons assimilé les intervalles à des droites.

En introduisant les valeurs pour Δ , δ , S et C mentionnées dans le tableau 5, on trouve les facteurs qui sont rassemblés dans le tableau 6 (voir Mode opératoire, Calcul).

Il va de soi que chacun de ces facteurs n'est valable que pour un intervalle déterminé. A la limite des intervalles (p. ex. pour $K = C$) on peut utiliser soit le facteur de l'intervalle inférieur, soit celui de l'intervalle supérieur: les valeurs obtenues seront identiques à 1 ou 2 centièmes de mg près. Cette différence est due au fait que les constantes et les facteurs ont été arrondis à 2, respectivement 3 décimales.

E. Mode opératoire

Réactifs

Solution alcaline de cuivre:

25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ 37,22 g complexone III 286 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ aq}$

Dissoudre le sulfate de cuivre dans 100 ml d'eau, la complexone dans 250 et le carbonate dans 300 ml d'eau tiède. Mélanger d'abord les solutions de complexone et de carbonate, puis ajouter la solution de sulfate en agitant et compléter à 1 litre. Filtrer, si possible après quelques jours.

Acide nitrique environ 1 N: Diluer 7 ml d'acide nitrique concentré pour analyse à 100 ml avec de l'eau.

Ammoniaque environ 1 N: Diluer 7,5 ml d'ammoniaque concentrée pour analyse à 100 ml avec de l'eau.

Solution de complexone 0,02 M: Dissoudre 7,444 g de complexone III dans de l'eau et porter à 1000 ml dans un ballon jaugé. Conservée dans des flacons de verre pyrex ou de Jena nettoyés à la vapeur, cette solution garde un titre constant pendant un temps presque illimité. Le titre exact de la solution s'obtient directement à partir du poids, sans qu'il soit nécessaire de le vérifier par un titrage. Il est pourtant bon de tenir compte d'une adsorption d'eau éventuelle. On peut éliminer toute trace d'humidité en séchant le produit à l'air à une température n'excédant pas 50° C. Pour un contrôle éventuel de la solution, voir la brochure «les Complexones» de *Schwarzenbach* et *Flaschka*.

Dilution solide de murexide (qualité «pour analyse» de la maison Siegfried): Broyer l'indicateur avec du NaCl pour analyse dans la proportion 1:100 jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine, dont on prélève, avec une mesurette, 10 à 30 mg par titrage.

Appareillage

- 1 ballon-filtre selon *Potterat-Eschmann* (voir travail suivant)
- 1 bain d'air chaud constitué d'un anneau de pyrex, Ø 55 mm, reposant sur une plaque d'amiante perforée d'un trou de 45 mm de diamètre (voir travail suivant)
- 1 réfrigérant à eau (petit). Une rondelle de caoutchouc de 3 cm de diamètre et ayant un trou de 0,5 cm de diamètre fait joint avec le ballon.
- 1 vase à filtrer sous vide selon *Witt* pouvant contenir
- 1 erlenmeyer de 500 ml (voir fig. 6).

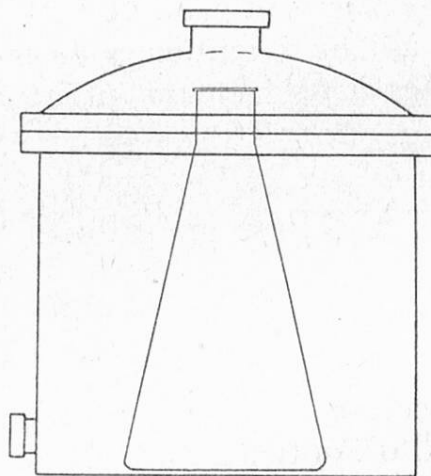


Fig. 6

Remarque. On peut aussi utiliser un ballon de 100 ml et un filtre 3 G 4. Il convient de faire attention, dans ce cas, aux pertes par transvasages,

Marche de l'analyse

Réduction:

- Pipetter exactement 10 ml de solution alcaline de cuivre et 10 ml de solution sucrée, contenant de 2,5 à 35 mg de sucres, dans le ballon-filtre. Pour régulariser l'ébullition ajouter une boule de verre, Ø 8 à 10 mm.
- Porter le ballon sur le bain d'air chaud et relier au réfrigérant.
- Chauffer à feu nu. Il ne doit pas s'écouler plus de 2 minutes jusqu'au début de l'ébullition. Dès ce moment maintenir celle-ci régulière pendant 10 minutes exactement.

- Bloquer l'ébullition en introduisant d'un coup 20 à 25 ml d'eau froide dans le ballon à travers le réfrigérant. Retirer de la flamme. Laver l'extrémité du réfrigérant avec quelques gouttes d'eau.
- Refroidir pendant 2 à 3 minutes dans un bain d'eau courante, le filtre tourné vers le bas.

Filtration:

- Filtrer sous vide, d'abord lentement, puis plus vite.
- Laver à fond le ballon et le précipité avec de l'eau froide. Rejeter le filtrat.

Dissolution:

- Porter 3 à 6 gouttes d'acide nitrique concentré pour analyse sur le précipité et attendre quelques secondes jusqu'à ce que la majeure partie du précipité se soit dissoute.
- Rincer le ballon (filtre tourné vers le haut) avec 5 ml d'acide nitrique 1 N. Porter rapidement à l'ébullition.
- Retourner le ballon en faisant passer le liquide bouillant sur toutes les parois et, sans attendre, le placer sur le vase de Witt contenant un erlenmeyer de 500 ml propre.
- Aspirer lentement la solution acide pour permettre encore à des traces de Cu_2O de se dissoudre.
- Laver à fond en aspirant fortement.
- Dans le cas, très rare, où tout le Cu_2O ne serait pas dissout, répéter le traitement avec 5 ml d'acide nitrique 1 N bouillant.

Titrage:

- Neutraliser approximativement la solution acide avec l'ammoniaque 1 N (apparition d'un précipité au point neutre).
- Alcaliniser avec 5 à 10 ml de ce même ammoniaque; la solution doit être limpide.
- Diluer à environ 250 ml avec de l'eau distillée.
- Ajouter 10 à 30 mg de murexide- NaCl .
- Titrer avec une solution de complexone III 0,02 M jusqu'à ce que la solution passe brusquement ($1/2$ à 1 goutte) du jaune-verdâtre au bleu-pourpre.

Calcul: La quantité de sucre dans la prise se calcule au moyen des facteurs réunis dans le tableau 6.

Tableau 6
Facteurs pour le calcul des sucres (en mg) à partir
de K ml de complexone 0,02 M trouvés

K compris entre	Glucose	Fructose	Lactose anh.	Maltose anh.
	Sucre inverti			
2,5 et 5,0	0,736 K + 0,24	0,700 K + 0,52	1,000 K + 0,09	0,921 K + 0,27
5,0 et 10	0,756 K + 0,14	0,742 K + 0,31	1,009 K + 0,05	0,921 K + 0,27
10,0 et 15	0,783 K — 0,11		1,041 K — 0,28	0,971 K — 0,22
15,0 et 20	0,803 K — 0,42		1,077 K — 0,82	0,997 K — 0,61
20,0 et 25	0,822 K — 0,80		1,087 K — 1,01	1,018 K — 1,03
25,0 et 30	0,838 K — 1,20		1,094 K — 1,20	1,074 K — 2,44
30,0 et 35	0,901 K — 3,07		1,094 K — 1,20	1,110 K — 3,52
35,0 et 40	0,946 K — 4,66		1,180 K — 4,20	1,165 K — 5,44

Exemple de calcul:

3 dosages effectués avec chaque fois 10,00 ml de solution sucrée exigèrent
 23,50
 23,55 } 23,53 ml de complexone 0,02 M = K
 23,53 }

La quantité de sucre interverti contenue dans 10 ml sera donc
 $(0,822 \cdot 23,53) - 0,80 = 19,34 - 0,80 = \underline{18,54 \text{ mg.}}$

Résumé

Les auteurs proposent de doser complexométriquement le cuivre réduit par les sucres en solution alcaline. La précision et la reproductibilité sont telles — l'erreur absolue ne dépasse pas 0,04 mg de glucose — que certains défauts de la solution de *Luff-Schoorl* ont pu être décelés. Celle-ci a été remplacée par une nouvelle solution dont l'agent complexant est la complexone III.

Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, das durch verschiedene Zuckerarten in alkalischer Lösung reduzierte Kupfer komplexometrisch zu titrieren. Die Methode ist derart genau und reproduzierbar (der absolute Fehler beträgt höchstens 0,04 mg Glucose), dass gewisse Mängel der *Luff-Schoorl*-Lösung aufgedeckt werden konnten. Eine neue Lösung wird vorgeschlagen, welche Komplexon III als komplexbildendes Agens enthält.

Summary

Description of a new method for the determination of sugars by complexometry of copper-I-oxide formed by reduction in alkaline solution. The great accuracy and reproducibility (the absolute error does not exceed 0,04 mg glucose) has permitted to discover a few shortcomings of the solution of *Luff-Schoorl*. The latter has been replaced by a new solution containing complexone III as complexing agent.

Littérature

- Bertrand*, Bull. Soc. Chim. **35**, 1285 (1906).
Fortuin, Karsten et Kies, Analytica Chimica Acta **10**, 356 (1954).
Hadorn et v. Fellenberg, ces Trav. **36**, 359 (1945).
Munson et Walker, Journ. amer. Chem. Soc. **28**, 663 (1906).
Potterat et Eschmann, ces Trav. **45**, 329 (1954).
Schoorl, Z.U.L. **57**, 566 (1929).
Schwarzenbach et Flaschka, «les Complexones», brochure éditée par Siegfried S.A., Zofingen: contient 32 renvois bibliographiques (1953).
Van de Kamer, Chemisch Weekblad **39**, 585 (1942).

Un nouveau ballon-filtre

Par *M. Potterat* et *H. Eschmann*

(Laboratoire du Service fédéral de l'hygiène publique, Berne)

Les travaux pratiques, effectués lors de l'élaboration de la nouvelle méthode de dosage des sucres par complexométrie, proposée par *Potterat* et *Eschmann* (1954), ont montré, une fois de plus, que le transvasage d'un précipité du vase à réaction sur un filtre exige une certaine habileté, demande du temps et peut être la cause de pertes.

Emich (*Hernler*, 1929) a cherché à supprimer ces difficultés, qui sont encore plus grandes en micro-analyse, en créant le vase à filtrer qui porte son nom. Une version agrandie de cet ustensile s'est révélée, à l'usage, peu pratique, le lavage des parois étant rendu difficile par la forme en becher du récipient.

Un appareil, dans lequel on peut faire une réaction et ensuite filtrer sans avoir à transvaser doit nécessairement présenter plusieurs qualités. Il faut qu'il ait une forme permettant un lavage aisé, qu'il soit résistant à la chaleur et d'un poids modéré. De même, verre et filtre doivent présenter une certaine stabilité. Nous avons cherché à réunir ces qualités dans le ballon-filtre que nous présentons et avec lequel nous avons fait d'excellentes expériences.

Le ballon-filtre se compose d'un ballon rond standard de 100 ml à col étroit en verre d'Jena no. 20 auquel est soudé, sous un angle de 120° , un tube d'Allihn à plaque de verre fritté (Jena 15G4) raccourci à 30 mm *).

L'instrument permet de travailler aisément avec 40 ml de solution. En position de filtration le col est en ligne avec le jet d'une pissette tenue normalement, ce qui facilite beaucoup le lavage. En position de cuisson le col forme un angle de 45° environ avec l'horizontale. Le réfrigérant est monté sous le même angle, ce qui est avantageux, puisqu'automatiquement on éloigne le ballon de la flamme

* Seul fournisseur: C. Kirchner S.A., Berne.