

Bibliothèque numérique

medic@

**Lange, Jacques. - Étude de l'action de
l'acide périodique sur les polyols
(réaction de Malaprade)**

1933.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Flon 1933

1932-1933

Prix Flon 1933

Prix Flon

Lange, Jacques

Prix Flon

Prix Flon 1933

ETUDE DE L'ACTION

DE L'ACIDE PERIODIQUE SUR LES POLYOLS.

(Réaction de Malaprade).

Par Jacques LANGE

Pharmacien. Ancien Interne des Hôpitaux.

Ancien moniteur de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie.

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

ETUDE DE L'ACTIONDE L'ACIDE PERIODIQUE SUR LES POLYOLS.

(Réaction de Malaprade)

par Jacques LANGE

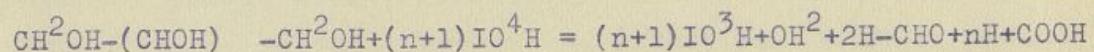
Pharmacien, ancien Interne des Hôpitaux.

Ancien moniteur de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie.

-:-:-:-:-

INTRODUCTION.

La réaction de MALAPRADE est basée sur le pouvoir oxydant de l'acide périodique $\text{IO}_4^{\text{-}}$ en excès sur les polyalcools acycliques, de C^2 à C^6 , en solution aqueuse, à la température ordinaire et en milieu dilué (M/5 environ). MALAPRADE a montré que, sous cette influence, l'acide périodique est réduit à l'état d'acide iodique $\text{IO}_3^{\text{-}}$, facilement caractérisable, et que l'oxygène disponible donne naissance uniquement à du formol et de l'eau, dans le cas du glycol, à un mélange de formol; d'acide formique et d'eau, dans le cas des polyalcools supérieurs. Cette réaction est irréversible et demande pour être complète, 2 à 3 heures. Pour établir sa généralité l'auteur l'a appliquée au mannitol, à l'adonitol, à l'érythritol, au glycérol et au glycol. L'équation générale est la suivante :



Elle montre que chaque fonction alcool primaire donne naissance à une molécule de formol. Il y a donc production de deux molécules de ce corps d'une façon constante pour un polyalcool de formule générale $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})^{\text{n}}-\text{CH}_2\text{OH}$? Les fonctions alcool secondaire sont transformées en un nombre égal de molécules d'acide formique. Enfin, pour une molécule de polyalcool,

il y a autant de molécules d'acide périodique réduites, ou d'atomes d'oxygène fixés (puisque le passage de IO_4^{H} à IO_3^{H} correspond à la perte de 1 O) qu'il existe d'atomes de carbone, moins 1 dans le polyalcool considéré.

Je me suis proposé de vérifier cette réaction en utilisant, pour sa vérification, des méthodes différentes de celles que son auteur a employées et en les appliquant, en outre, à des polyols que MALAPRADE n'a pas étudiés.

Le travail ci-joint répond à ce but. Il est divisé en trois parties :

1^{ère} PARTIE. - Dosage d'un mélange de formol et d'acide formique en présence d'acide périodique et d'acide iodique.

2^{ème} PARTIE. - Préparations des matières premières. Acide périodique et Inositol.

3^{ème} PARTIE. - Vérification et extension à d'autres polyols de la réaction de MALAPRADE.

Le présent mémoire ne contient que nos travaux personnels exécutés dans le laboratoire de Mr le Professeur HERISSEY sous la direction de Mr le Professeur Agrégé FLEURY. Ils ont été complétés par d'autres recherches sur une nouvelle méthode de dosage de l'acide périodique et sur l'action de l'acide périodique sur les acides-alcools et sur les sucres, recherches qui ont été publiées en collaboration avec Mr FLEURY.

PREMIERE PARTIE.DOSAGE D'UN MELANGE DE FORMOL ET D'ACIDE FORMIQUE EN
PRÉSENCE D'ACIDE PERIODIQUE ET D'ACIDE IODIQUE.

L'action de l'acide periodique sur les polyols donnant d'après MALAPRADE, un mélange de formol et d'acide formique, j'ai été amené, pour confirmer les résultats de cet auteur à mettre sur pied une méthode permettant de doser, en présence d'acide iodique et d'acide periodique, le formol et l'acide formique.

L'examen des méthodes utilisées nous a amené à constater qu'il est inévitable de doser la somme : formol + acide formique en bloc. En dosant, d'autre part, le formol seul, qui est plus facile à titrer que l'acide formique, on aura ce dernier par différence.

Nous envisagerons donc successivement :

- a) le dosage du bloc formol + acide formique en présence d'acide periodique et d'acide iodique.
- b) le dosage du formol seul, dans les mêmes conditions.

a) DOSAGE DE LA SOMME FORMOL+ACIDE FORMIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE PERIODIQUE ET D'ACIDE IODIQUE.

L'étude de ce premier problème comporte des stades divers, allant du simple au composé. On envisagera donc successivement:

Dans un premier stade, le cas de solutions aqueuses pures de formol et d'acide formique.

Dans un second stade l'application de la méthode adoptée en présence d'acide iodique.

Enfin, dans un troisième stade, l'application de cette même méthode en présence d'acide périodique et d'acide iodique.

I^o) CAS DE SOLUTIONS AQUEUSES PURES DE FORMOL ET D'ACIDE FORMIQUE.

Deux méthodes ont retenus notre attention:

- ✓ La technique de OBERHAUSER et HENSINGER, au chlorure mercurique
- β) La méthode manganimétrique.

P.Y. 4.-Méthode au chlorure mercurique.

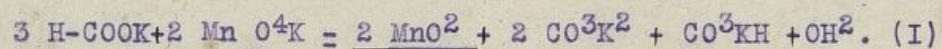
Nous avons fait une longue étude de ce procédé, appliqué par F. OBERHAUSER et W. HENSINGER (36) au dosage de l'acide formique et basé sur la réduction du chlorure mercurique au bain-marie bouillant à l'état de chlorure mercureux. Cette étude ne nous ayant pas mené au but désiré, nous n'en dirons que quelques mots. Nous avons constaté que, si la méthode fournit de bons résultats, comparables à ceux de l'acidimétrie, dans le cas de l'acide formique, elle devient moins régulière avec le formol qui réduit également le chlorure mercurique. Pour les mélanges de formol et d'acide formique, les actions des composants s'ajoutent et le résultat final demeure irrégulier. Enfin, si l'on utilise l'iodure au lieu ^{du} chlorure de mercurique, la réduction est incomplète.

.....

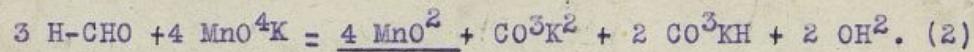
La méthode d'OVERHAUSER HENSINGER ne peut donc être employée pour doser la somme formol+acide formique en solution aqueuse pure. Voyons s'il en est de même avec la méthode manganimétrique,

p. c (3) Méthode Manganimétrique. (45)

Principe. En milieu légèrement alcalin, l'acide formique, sous l'influence du permanganate de potassium, consomme, pour son oxydation en gaz carbonique et eau, un atome d'oxygène par molécule. La réaction est la suivante:



Le formol agit de même, en consommant deux fois plus d'oxygène.



Remarque 1. Le manganèse, qui est d'abord à l'état d'anhydride permanganique O_7Mn^2 (Mn heptavalent) est amené à l'état de bioxyde O_2Mn ou O_4Mn^2 (tetravalent), au lieu d'aboutir à la forme de protoxyde OMn ou O_2Mn^2 (Mn bivalent).

Par suite, 3 atomes d'oxygène, sur 5 disponibles, sont seulement utilisés. Les $3/5$ seulement de l'oxygène utilisable entrent en réaction.

Il en résulte que, si n représente le nombre de cm^3 . de solution décinormale de permanganate de potassium prévus, pour oxyder une molécule d'acide formique, il faudra mettre en oeuvre $\frac{n \text{ cc.}}{3} = \frac{5 n \text{ cc.}}{5}$ de permanganate décinormal, soit, sensiblement, le double de la quantité théorique.

Remarque 2. La solution M/50 de permanganate de potassium, c'est à dire N/10 en équivalents, contient 3gr, 16 de permanganate par litre et correspond à une solution N/20 d'oxygène.

Or, les équations (1) et (2) montrent que :

3H-COOH consomment 30, c'est à dire que $1\text{cc. H-COOH} \text{N} = \frac{2\text{cc. MnO}_4^{\text{K}} \text{ N}}{10} = \frac{1}{50}$, et, 3H-CHO consomment 60, c'est à dire que $1\text{cc. H-CHO} \text{ N} = \frac{4\text{cc. MnO}_4^{\text{K}} \text{ N}}{10} = \frac{2}{50}$

Par suite:

.....

Icc. de solution décinormale de permanganate correspond à 0gr,0023 H-COOH, et, Icc. de solution décinormale de permanganate correspond à 0gr,00075 H-CHO.

deux Solutions nécessaires.-

Solution décinormale de permanganate de potassium (vérifiée au moyen de l'oxalate neutre de sodium ou par l'iodométrie).

Solution de carbonate de sodium hydraté à 143grs. p.1000.

" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume.

" décinormale d'acide oxalique (vérifiée à l'aide de la solution décinormale de permanganate.)

deux Technique.- Dans une fiole d'ERLENMEYER de 100 à 125cc., introduire la prise d'essai en tenant compte de la remarque I, 20cc. de solution décinormale de permanganate de potassium et 3cc,50 de solution de carbonate de sodium hydraté à 143 p.1000.

Laisser en contact à froid pendant 20 à 25 minutes, puis chauffer presque à l'ébullition.

Acidifier au moyen de 25cc. d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume, puis ajouter 20cc. de solution décinormale d'acide oxalique.

Titrer l'acide oxalique en excès au moyen de la solution décinormale de permanganate à chaud.

Le nombre de 66 cc. de solution de permanganate réduit est égal au volume de solution primitivement introduit, diminué du volume d'acide oxalique ajouté, et augmenté du volume de solution de permanganate lu sur la burette.

Nous avons appliqué cette technique à l'acide formique et au formol.

deux Application au dosage de l'acide formique en solution aqueuse pure.

On utilise une solution d'acide formique environ N/2, préparée à partir d'un acide pur 75 p.100, et dont on s'est assuré du titre par dosage acidimétrique, au moyen de la soude normale en présence de phénolphthaleine, à froid, puis à chaud. Soit 22grs,276 la teneur

de la solution en acide formique par litre. Par conséquent,
 $I_{cc.} = 0gr,022 \text{ H-COOH}$.

L'oxydation est réalisée à l'aide ^{de} 20cc. de permanganate N/10 dont le volume utilisable sera de 12cc. seulement (remarque I), correspondant à la mise en œuvre de 0gr,0023 \times 12, soit 0gr,0276 d'acide formique, au maximum. On procède alors au dosage de l'acide formique, en utilisant deux procédés de chauffage différents, comme en fait mention le tableau suivant ~~(24)~~. On constate, ^{très} évidemment, que l'acide formique paraît réduire le permanganate plus vite que le formol. Dans le cas de l'acide formique, la réduction commence en l'absence de carbonate de sodium. Mais, en présence de formol, le bixoxyde de manganèse formé est fin, granuleux, beaucoup plus facilement soluble dans l'acide oxalique que le bixoxyde produit par oxydation de l'acide formique par le permanganate.

Nous avons réuni les résultats obtenus dans le tableau suivant: (ici tableau 2 de la page 46). Leur examen montre qu'ils sont constants, mais supérieurs aux résultats correspondants fournis par l'acidimétrie ou ~~ma~~ méthode au chlorure mercurique. D'autre part, dans les limites fixées, le mode de chauffage employé, au cours de la réduction, ne paraît pas influencer les résultats.

Application au dosage du formol en solution aqueuse pure.-

On opère sur une solution environ N/10 dont la préparation est donnée plus bas page 68. Sur les 20cc. de permanganate décinormal introduits, les 3/5 seulement, soit 12cc., seront utilisables et correspondent à 0gr,00075 \times 12, soit 0gr,009 de formol, quantité maxima à faire intervenir dans ces conditions. En tenant compte de ces remarques, on procède au dosage du formol en employant des doses différentes et en variant le procédé de chauffage. Ces essais sont indiqués dans le tableau ci-dessous: ici tableau 1 de la page 46. Les résultats sont comparables entre eux, mais légèrement supérieurs, comme on le verra, à ceux fournis par les méthodes iodométriques et mercurielles.

I. DOSAGE DU FORMOL PAR MANGANIMÉTRIE.

46

Cm3 de solution de formol mis en oeuvre	Mode opératoire employé pour la réduction	Cm3 de solution décinormale de permanganate consommés en moyenne	Grammes de formol contenus, en moyenne par litre de solution. (théorie 2grs, 838)
2	25 minutes de contact à froid, puis chauffage au voisinage de l'ébullition.	8,15	3,056
3	20 minutes de contact à froid, puis chauffage au voisinage de l'ébullition.	II,78	2,945
5	45 minutes au bain marie bouillant avec tube réfrigérant de 33cm.	II,86	2,965

2. DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE PAR MANGANIMÉTRIE.

Cm3 de solution d'acide formique mis en oeuvre.	Mode opératoire employé pour la réduction.	Cm3 de solution décinormale de permanganate consommés en moyenne	Grammes d'acide formique contenus, en moyenne, par litre de solution (théorie: 22grs, 276)
I 8	45 minutes de contact à froid, puis chauffage au voisinage de l'ébullition.	10,17	23,391
I 8	45 minutes au bain marie bouillant avec tube réfrigérant de 33cm.	10,25	23,575

Les résultats sont comparables entre eux, mais légèrement supérieurs, comme on le verra, à ceux fournis par les méthodes iodo-métrique et mercurielle. Ils montrent, en outre, que, dans les limites indiquées, il suffit de chauffer 45 minutes au bain-marie bouillant.

Si la méthode manganimétrique donne satisfaction, quant à ses résultats, elle ne permet pas de distinguer le formol de l'acide formique. Nous avons donc fait quelques expériences, en remplaçant le carbonate de sodium par l'acétate de sodium. Nos résultats nous ont montré que l'introduction d'acétate de sodium dans le dosage manganimétrique du formol et de l'acide formique n'offre aucun intérêt. Le procédé, en outre, ne permet pas de distinction entre le formol et l'acide formique.

Pour compléter cette étude, il nous reste à étudier la possibilité de réduire la durée de chauffage au bain-marie des mélanges alcalinisés de formol ou d'acide formique au permanganate. Cette recherche, en effet, offre un certain intérêt: dans l'affirmative, elle permettra, pour les dosages en série, particulièrement, une économie de temps appréciable.

Oxydation du formol et de l'acide formique par le permanganate de potassium en fonction du temps. On suit la technique des pages 44 et en maintenant tous les facteurs constants, à l'exception de la durée du chauffage. Les mélanges sont tous effectués en même temps. On dose ensuite le volume de solution oxydante disparu à des intervalles de durée déterminée; on réalise deux essais pour chaque série de dosages. Dans le cas du formol, on opère sur ~~trois~~³ cm³ de solution environ N/10. Pour l'acide formique, on met en œuvre ~~un~~¹ cc. de solution d'acide formique environ N/2. La réduction est effectuée au bain-marie bouillant, dans des fioles d'ERLENMEYER munies de tubes réfrigérants et immergées de telle sorte, que le niveau du liquide dans le bain-marie dépasse largement le niveau du liquide intérieur.

.....

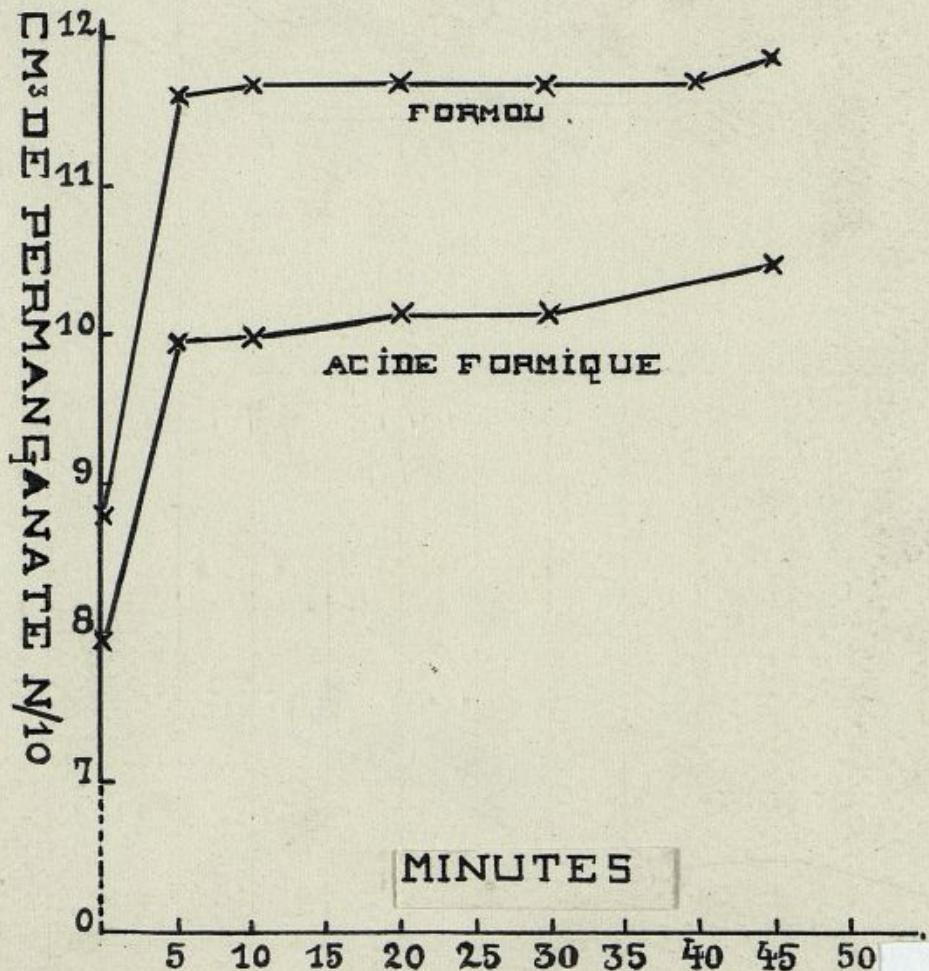
Remarquons encore que le bioxide de manganèse formé en présence d'acide formique se dissout presque instantanément dans l'acide oxalique et bien plus rapidement que dans le cas du formol.

Voici nos résultats:

Durée du chauffage en minutes.	Cm3 de solution décinormale de permanganate de potassium consommés	
	formol (théorie 11,3)	acide formique (théorie 9,6)
0	8,85	8,00
	8,75	7,90
5	II,60	9,95
	II,65	10,00
10	II,70	10,00
	II,70	10,00
20	II,70	10,10
	II,70	10,20
30	II,70	10,15
	II,65	10,10
40	II,70	10,05
	II,65	10,05
45	II,90	10,30
	II,85	10,25
	II,85	10,25

4760

830



OXYDATION DU FORMOL ET DE L'ACIDE FORMIQUE
PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM
EN FONCTION DU TEMPS

← Réduire à 10 cm →

Fig 2

6609/8
verso 94

Courte h 2

Les chiffres obtenus ont servi à l'établissement des deux courbes ci-dessous, relatives, l'une, au formol, l'autre, à l'acide formique:

COURBE N°2.

Fig. 2

On a porté, en abscisses, les temps de chauffage au bain-marie bouillant, exprimés en minutes et, en ordonnées, les volumes de solution décinormale de permanganate de potassium consommés, exprimés en cc.. Les courbes résultantes montrent nettement que l'oxydation du formol et de l'acide formique est très rapide. La stabilisation ~~de~~ produit au bout de dix minutes, avec le formol, et de vingt minutes, avec l'acide formique. Au-delà de 40 minutes de chauffage, le phénomène paraît s'accélérer, assez faiblement, d'ailleurs, et fournit ainsi l'explication des chiffres obtenus, supérieurs à ceux donnés par les autres procédés de dosage. Il y a donc lieu de ne jamais chauffer plus de 40 minutes au bain-marie bouillant, et d'adopter une ~~durée moyenne de 10 minutes pour le formol et de 20 minutes pour l'acide formique.~~
^{5 aussi bien} ~~que~~

Remarquons que, néanmoins, les chiffres à adopter, dans le cas considéré, pour la teneur en formol, sont presque identiques à ceux trouvés par d'autres procédés. Avec l'acide formique, les résultats sont toujours supérieurs, d'environ I p.100, à ceux des méthodes précédentes ou étudiées ultérieurement, même si l'on observe les précautions de chauffage indiquées.

Notons enfin, que l'oxydation du formol par le permanganate est légèrement plus rapide que dans le cas de l'acide formique.

du Résumé. Après avoir vérifié que la méthode classique de dosage du formol et de l'acide formique par manganimétrie donnait des résultats constants, mais plus élevés que ceux fournis par les procédés antérieurement ou ultérieurement étudiés, nous avons constaté que la technique de chauffage utilisée ne modifiait pas considérablement les résultats. Cependant, dans le but d'accroître la précision

du dosage et de réaliser un gain de temps, nous avons été amenés à réduire la durée de chauffage au bain-marie à 10 minutes pour le formol et à 30 minutes pour l'acide formique, modifiant ainsi la technique primitive, qui prévoit un contact à froid de 20 à 25 minutes suivis d'un chauffage à une température voisine de l'ébullition. D'autre part, un essai de substitution du carbonate par l'acétate de sodium, nous a conduit à rejeter cette modification qui n'offre aucun intérêt, car elle ne permet pas de distinction entre le formol et l'acide formique; de plus, elle ~~conduit~~^{fournit} à des erreurs par excès.

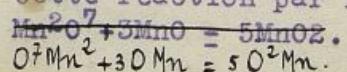
La méthode manganimétrique, enfin, permet le dosage de la somme formol+acide formique. C'est donc celle que nous adopterons, mais il importe, au préalable, de vérifier, si elle demeure applicable en présence d'acide iodique. Nous parvenons ainsi au second stade de la première partie du second chapitre.

abel

2°) CAS DE SOLUTION AQUEUSES PURÉS DE FORMOL ET D'ACIDE FORMIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE IODIQUE. APPLICATION DE LA MÉTHODE MANGANIMÉTRIQUE.

Il est évident que la présence de l'acide iodique dans un milieu acide où l'on titre du permanganate par l'acide oxalique amène forcément des erreurs, l'acide oxalique étant attaqué par l'acide iodique (Galford⁽²⁵⁾).

Pour tourner cette difficulté, nous utiliserons une voie indirecte qui consiste à faire agir sur le liquide, après traitement par le permanganate et le carbonate de sodium, le sulfate de manganèse. Ce corps réagit, en effet, en s'oxydant, sur l'excès de permanganate qu'il ramène à un degré d'oxydation inférieur en donnant un précipité brun et décolorant complètement le liquide. On peut schématiquement représenter cette réaction par l'équation:



En réalité, le précipité est formé d'un mélange d'oxydes suroxogénés de composition indéterminée (I), mais il présente vis-à-vis de l'acide oxalique ou de l'acide iodhydrique exactement le même pouvoir oxydant que le permanganate qui lui a donné naissance. On peut donc ainsi, en quelque sorte, séparer le permanganate de l'acide iodique et le titrer.

Conclusions. Avant d'aborder l'étude du dosage, nous avons déterminé la technique de cette précipitation. Nos expériences nous ont montré que la concentration en sulfate de manganèse à adopter, pour obtenir l'entrainement total du permanganate, est de 5 centigrammes, pour 10cc. de permanganate N/10; cet entrainement a lieu à froid, sans destruction de permanganate. Enfin, nous avons établi que pour tourner l'obstacle dû à la présence de l'iodate, il suffisait de séparer le précipité sur un filtre de FONTÈS (24), de le traiter, après lavage convenable, par un mélange d'iodure de potassium et d'acide sulfurique et de titrer l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite pour connaître la quantité de permanganate qui existait primitivement.

Application de la technique de séparation et de dosage du mélange d'oxydes sur oxygénés, provenant de l'action du sulfate de manganèse en excès sur le permanganate de potassium,

Comme nous envisageons le dosage de quantités relativement très faibles de formol et d'acide formique, Réduisant proportionnellement les quantités indiquées pages 44 et 45, et tenant compte des résultats acquis, nous appliquons au formol la technique de séparation du précipité d'oxydes suroxogénés sur filtre de FONTÈS. On aboutit alors au mode opératoire suivant:

(I) D'après P.DUBOIS (16), "la réaction théorique de GEORGEU ne donne pas seulement $O_2^{+}Mn$ ou $O_1^{+}Mn^6$ en variant les conditions opératoires, mais aussi des pseudo-bioxydes pour lesquels le déficit en oxygène peut être considérable".

Mode opératoire. - Dans une fiole d'ERLENMEYER de 100cc., on introduit successivement:

Formol au plus, un milligramme.

Solution cinquantième normale de permanganate..... 20cc.

" de carbonate de sodium hydraté à 143 p.100. 0cc,70.

Fermer au moyen d'un bouchon percé d'un trou laissant passer un tube réfrigérant de 33cm. de longueur, puis chauffer au bain-marie bouillant pendant ^{quarante} ~~dix~~ minutes (pages 46 à 48).

Ajouter alors (page 50).

Sulfate de manganèse à 1 p.100 SO_4^{Mn} 2cc. = 0gr,02 SO_4^{Mn} .

Recueillir le précipité formé (page 50) par décantation sur un filtre de FONTES garni d'amiante. Rincer rapidement le flacon réactionnel à plusieurs reprises, en utilisant cette eau au lavage du précipité. La majeure partie de ce dernier étant sur le filtre, retirer celui-ci de la fiole de KITASATO, le retourner sur le flacon d'ERLENMEYER qui a servi en premier lieu et dont le col a été choisi de façon à ce qu'il soit d'un diamètre supérieur à celui du filtre. A l'aide d'un jet de pissette, faire passer le précipité et l'amiante qui le retient, sans pertes, dans le flacon d'ERLENMEYER contenant un mélange préparé à l'avance de 3cc. d'iodure de potassium à 20 p.100, 1cc. d'acide sulfurique à 20 p.100 et une petite quantité d'eau. Le précipité et les particules restées adhérentes aux parois de l'ERLENMEYER se dissolvent avec libération d'iode, laissant l'amiante insoluble. Agiter et titrer immédiatement l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite de sodium N/50.

Application. - On réalise 6 essais, dans ces conditions, avec 5cc. de solution de formol environ N/100 obtenue par dilution convenable d'une solution environ N/10 dont la préparation sera donnée ultérieurement page 68. La moyenne des dosages lui ayant assigné un titre égal à 0gr,00284 H-CHO par cc., 1cc. de la solution N/100 correspondra à 0gr,00028 H-CHO, et 5cc. à 0gr,00142. Comme 1cc. de solution décinquième de permanganate correspond à 0gr,00075 H-CHO, 0gr,00142 de formol

devront consommer théoriquement 9cc,48 de solution de permanganate N/50.

De plus, dans le but de constater s'il n'y a pas une consommation de permanganate par les réactifs eux-mêmes, on réalise des essais témoins identiques aux précédents, mais on y remplace 5cc. de solution de formol par 5cc. d'eau distillée.

Enfin, l'un des essais est dosé sans isolement du précipité.

Notons que ce dernier, étant très fin et volumineux, sa filtration est lente. Sa dissolution exige l'emploi de 2cc. d'acide sulfurique à 20 pt₁₀₀ et de 6cc. d'iodure de potassium à 20 p₁₀₀.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous:

DOSAGE DE L'OXYDE DE MANGANESE PROVENANT DE L'ACTION DU SULFATE DE MANGANESE SUR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM APRES REDUCTION DE CE DERNIER PAR LE FORMOL OU L'ACIDE FORMIQUE.

Volume de solution de formol N/100:	Lu à l'hypo N/50	Ce. de permanganate N/50 consommés.	Erreur pour 10cc. MnO ₄ K N/50 consommés
Essais	Témoin	Essais.	sans : avec témoin : témoin
5	48	rapportés : rapportés : à 20cc. au MnO ₄ K. témoin.	Théorie : témoin : témoin
9,55		10,45 : 9,70	+10,23 : + 2,32 :
9,85		10,15 : 9,40	+ 3,69 : - 0,84
5cc. = 0gr. 00142 H-CHO.	9,50	10,70 : 9,95	+12,86 : + 4,95
	19,25		9,48
10,00		10,00 : 9,25	+ 5,48 : - 2,42
10,10		9,90 : 9,15	+ 4,43 : - 3,48
Volume de solution d'acide formiquelement du N/100. : précipité)	9,95	10,05 : 9,30	+ 6,01 : - 1,89
Icc. = 0gr. 00044 H-COOH.	18,35	1,65 : 0,95	+71,87 : + 1,04
	19,25		0,96
	18,40	1,60 : 0,85	+66,66 : - 11,45
5cc. = 0gr. 00225 H-COOH.	14,75	5,25 : 4,50	+ 8,47 : - 9,09
	19,25	5,25 : 4,50	4,84
	14,75		+ 8,47 : - 9,09
	14,70 : (sans isolement du : précipité)	5,30 : 4,55	+11,15 : - 5,99

(1) b) En présence d'acide formique.

Comme dans le cas du formol on réduit proportionnellement les quantités indiquées page 44 ~~et~~, en suivant le mode opératoire décrit page 51 ~~et~~ 15, mais en maintenant les essais au bain-marie bouillant pendant 20 minutes au lieu de 10 minutes (pages 46 et 49). On fait intervenir, au maximum, 5 milligrammes 52 d'acide formique.

Application. - On réalise trois essais avec 1cc. et trois essais avec 5cc. de solution d'acide formique environ N/100, obtenue par dilution de la solution environ N/2 antérieurement préparée (page 44), et dont le titre moyen correspond à Ogr,0223 H-COOH par cc. Il en résulte que la solution environ N/100 contiendra Ogr,00044 H-COOH par cc., soit Ogr,00223 pour 5cc.. Comme 1cc. de solution décinormale de permanganate correspond à Ogr,0023 d'acide formique, Ogr,00223 d'acide formique devront consommer, théoriquement, 4cc,84 de permanganate N/50 et, Ogr,00044, 0cc,96.

De même que pour le formol, on réalise des témoins. L'un des essais est en outre dosé sans isolement du précipité qui se dissout alors plus rapidement dans le mélange acide sulfurique-iodure.

Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau suivant:

Conclusions. - L'examen du tableau de la précédente page montre que:

1°) Si l'on ne réalise pas de témoin, on commet une erreur moyenne de +7,11 pour 100cc. de solution cinquantième normale de permanganate consommé, dans le cas du formol et de +5, dans le cas de l'acide formique. Pour ce dernier, l'erreur paraît d'autant plus élevée qu'on fait intervenir une plus faible quantité d'acide formique (l'essai analogue, avec le formol, n'a pas été effectué.)

2°) Dans le cas où l'on a pas isolé le précipité, l'erreur est demeurée sensiblement la même.

3°) Le dosage pratiqué sur un mélange témoin conduit à une consommation nette de permanganate.

.....

4°) Si, pour chaque série d'essais, on réalise un témoin correspondant et qu'on retranche des résultats le permanganate consommé par le témoin, l'erreur moyenne, pour 100cc. de permanganate de potassium N/50 ~~introduits~~ ^{consommés}, diminue considérablement, et passe à -0,10 p.100 dans le cas du formol et à -0,70 p.100 avec l'acide formique.

L'ensemble de ces résultats montre donc que, dans les conditions du dosage, il s'effectue une certaine ~~consommation~~^{auto-réduction} du permanganate au malgré son inégalité due à l'emploi d'un permanganate et de solutions très diluées. L'erreur absolue n'est pas très élevée et la technique bain-marie. Cependant, la méthode paraît bonne et se trouve considérablement améliorée par l'emploi de mélanges témoins. On pouvait d'ailleurs penser la parfaire encore en diminuant la durée de séjour au bain-marie, ou même supprimer totalement l'erreur en opérant à froid uns temps convenable.

Des essais ont été effectués dans cette voie mais n'ont pas été retenus, puisque le traitement à froid, s'il abaisse notablement la consommation en permanganate, n'en amène pas la suppression complète, même si l'on utilise des témoins.

Il nous reste maintenant à mettre la technique en oeuvre en présence d'acide iodique.

c) Mise en oeuvre en présence d'acide iodique.

Mode opératoire. - On suit les techniques indiquées pages 57, 52 et 54. On opère sur 5cc. des solutions environ centinormales de formol et d'acide formique, qu'on additionne de permanganate et de carbonate de sodium, puis, de $I_{2\text{aq}}$ de solution d'iodate de potassium à 2 p.100 (soit 0gr,02 $I_2 \cdot 10^3 K$) ou de 5cc de cette même solution (soit 0gr,10 $I_2 \cdot 10^3 K$) selon le cas, avant ou après chauffage au bain-marie, ce qui n'amène pas de différence appréciable. Les essais contenant le formol sont maintenus ~~dix~~ minutes au bain-marie, cette durée est portée à 20 minutes dans le cas de l'acide formique.

On réalise également des témoins qui sont soumis aux mêmes traitements que les essais, mais ils sont additionnés uniformément de

.....

Ogr, IO_3K et l'on y remplace les solutions de formol ou d'acide formique par un égal volume d'eau.

Après addition du sulfate de manganèse, il importe, dans le but d'éliminer totalement l'iodate, de laver soigneusement le précipité à l'eau, par décantations successives, et d'insister sur ces lavages qui n'affectent pas le précipité. On conçoit qu'une faible quantité d'iodate, aux dilutions employées, compromettait considérablement les résultats, par libération d'iode en présence d'acide iodhydrique.

Il faut également éviter le tassement du précipité au cours de son isolement, car la filtration devient alors très lente, et l'état de compacité du mélange d'oxydes le rend plus difficilement soluble dans l'acide iodhydrique.

De plus, la solution d'iodure de potassium employée doit être tenue soigneusement à l'abri de la lumière, car on observe souvent une libération d'iode sous cette influence, avec certains échantillons d'iodure même dissous dans eau soigneusement distillée au laboratoire.

Notons, incidemment, qu'avec le formol, le précipité d'oxydes de manganèse est plus facilement soluble dans la solution acide sulfurique iodure que dans le cas de l'acide formique; la filtration également s'effectue mieux.

Nous avons obtenus les résultats suivants ci-dessous et rappelé les résultats similaires obtenus avec le formol et l'acide formique en l'absence d'iodate. Nous avons ajouté les résultats trouvés avec les essais et les témoins effectués en présence d'iodate, en tenant compte ou non des témoins, réalisés en présence ou en l'absence d'iodate. Enfin nous avons consigné les erreurs correspondantes, exprimées en cc. de permanganate N/50 et rapportées à 100cc. Tableau de permanganate N/50
introduit
page consommé.

L'examen du tableau amène aux constatations suivantes:

Volume	Om5. de permanganate de potassium N/50 consommés.	Erreur p. 100cc.
de solutio-	Témoins.	essais.
on ré-		en ten-
ductri-		sans enten-
ce en-	sans en Théorie: tenir	ien ten-
viron	io- présence	ant com-
centi-	:date. de	comptant ctm-
normale:	Ogr. 10 10 ⁵	ant cont-
		témoi
		n: témoin
		du : sans : avec : sans : avec
		témoin. iodate. iodate. iodate. iodate.
		9,95 9,20 9,42 - 2,95 -0,63
		10,15 9,40 9,62 - 0,84 +1,47
		9,85 9,10 9,32 - 4,00 -1,68
		9,55 8,60 8,82 - 9,28 -6,96
		9,45 8,70 8,92 - 8,22 -5,90
		10,45 9,70 + 2,52
		10,15 9,40 - 0,84
		10,70 9,95 + 4,95
		10,00 9,25 - 2,42
		9,90 9,15 - 3,48
		10,05 9,30 - 1,89
		5,40 4,65 4,97 - 3,92 +2,68
		5,32 4,57 4,90 - 5,57 +2,89
		4,95 4,20 4,52 - 13,22 -6,19
		5,00 4,25 4,57 - 12,18 -5,57
		5,25 4,50 - 9,09
		5,25 4,50 - 9,09
		5,30 4,55 - 5,99
5cc.		
de formol		
N/100		
(envi-		
ron)	0,75	
Ogr. 0034		
H-CHO.		
5cc.		
acide	0,42	
for-		
mique		
(envi-		
ron)	075	
Ogr. 0022		
H-COOH		

4 4 4 4 4

V'examens du tableau amène aux constatations suivantes:

58

1°) Les résultats obtenus en présence d'iodate sont très

voisins des autres. On commet alors, si l'on ne tient pas compte du témoin, avec le formol, une erreur moyenne de $\frac{+2,84}{+1,55}$ p.IOO et, avec l'acide formique, une erreur moyenne de $\frac{+6,76}{+1,64}$ p.IOO. Par conséquent, l'erreur commise est moindre qu'en l'absence d'iodate et elle est d'autant plus faible, qu'on fait intervenir plus d'iodate. L'iodate semble donc avoir une action stabilisatrice.

2°) Les témoins, en présence d'iodate, donnent encore lieu à une consommation de permanganate.

3°) Si l'on rapporte les résultats au témoin ne contenant pas d'iodate, on commet, avec le formol, une erreur moyenne de $\frac{-5,05}{-2,40}$ p.IOO, et, avec l'acide formique, de $\frac{-8,72}{-2,10}$ p.IOO.

4°) Si l'on rapporte les résultats au témoin contenant de l'iodate, l'erreur est de $\frac{-2,74}{-1,27}$ p.IOO pour le formol et de $\frac{1,54}{-0,38}$ p.IOO pour l'acide formique.

Par conséquent, on constate, comme précédemment, une consommation de permanganate, non accrue par la présence d'un gros excès d'iodate et n'entachant pas la méthode que d'une erreur acceptable, si l'on a soin d'opérer avec des témoins identiques aux essais.

Conclusion.- Aux concentrations relativement élevées auxquelles on a opéré, l'iodate de potassium n'influence pas les résultats et la méthode manganimétrique demeure applicable.

Il nous reste à examiner s'il y est de même en présence d'acide périodique, ce qui nous conduit au troisième et dernier stade de l'étude du dosage du bloc formol+acide formique.

3°) APPLICATION DE LA MÉTHODE MANGANIMÉTRIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE IODIQUE ET D'ACIDE PERIODIQUE.

Connaissant l'action oxydante de l'acide périodique, même en milieu alcalin, sur les sels de manganèse, on comprend qu'il soit indispensable pour doser manganimétriquement le bloc formol+acide formique, de se débarrasser, au préalable, de l'acide périodique.

Or, nous avons appris, au chapitre I, les techniques d'élimination de l'acide périodique et, dans ce but, nous avons deux voies à tenter :

a) On peut faire appel à l'action de l'acide périodique sur l'acide arsénieux, en milieu bicarbonaté. Mais alors, on obtient un milieu qui se prête mal au dosage, à cause du bicarbonate de soude en excès.

b) Il est préférable d'utiliser l'action de l'acide périodique sur le carbonate de manganèse qui est déjà connue et n'exige plus qu'une vérification, pour le cas qui nous occupe. L'acide périodique se trouvera transformé en acide iodique qui, nous l'avons vu, ne gêne pas la réduction du permanganate. En outre, le carbonate de manganèse offre l'avantage d'être facilement oxydable et insoluble, par suite, sans influence sur le permanganate.

Elimination de l'acide périodique par le carbonate de manganèse.

Vérification.

L'acide périodique est éliminé le premier, antérieurement à l'introduction du permanganate, à l'état de bioxyde de manganèse insoluble et d'iodate soluble, par action sur le carbonate de manganèse naissant. L'iodate est ensuite aisément séparé du permanganate ajouté et en excès en entraînant celui-ci à l'état de peroxydes de manganèse dosables iodométriquement.

Nous allons utiliser ces propriétés pour doser manganimétriquement un mélange de formol et d'acide formique primitivement en présence d'acides périodique et iodique éliminés, comme il vient d'être dit, au moment du dosage.

Connaissant le titre de nos solutions et, par suite, le volume de solution décinormale diode qu'elles sont capables de libérer, après traitement convenable, par action du mélange acide sulfurique + iodure, dans les conditions connues, tenant compte, d'autre part,

.....

des résultats acquis, nous pouvons procéder au dosage du mélange de formol et d'acide formique en présence des acides périodique et iodique.

En nous inspirant de nos expériences précédentes, voici le mode opératoire préconisé:

1/1 a) Elimination de l'acide périodique.

deux Mode opératoire-- Dans quatre tubes de centrifugeuse (trois essais et un témoin) de même poids, convenablement dégraissés par immersion de 24 heures dans le mélange sulfo-chromique, puis soigneusement rincés à l'eau distillée, introduire successivement dans l'ordre:

<i>essais</i>	{	Solution vingtîèmenormale de formol	14	Icc.
		" décinormale d'acide formique	deux	Icc.
		" neutralisée de periodate trisodique à 1 p.I00.....	trois	I0cc.
		" de carbonate de sodium hydraté à I43 p.I000	quatre	3cc.
<i>témoin</i>	{	" de sulfate de manganèse à 1 p.I00. SO_4^2- Mn anhydre	deux	I0cc.
		Mélanger par agitation. On observe, au moment de l'introduction		

du carbonate de sodium, la production d'un lombe blanchâtre se transformant en un précipité brun foncé par addition du sulfate de manganèse.

L'acide périodique est décomposé avec production d'acide iodique et de bioxyde de manganèse (voir page 21). L'excès de sulfate de manganèse se combine au carbonate de sodium en excès en donnant du carbonate de manganèse qui demeure inattaqué. Il ne faut jamais opérer avec du sulfate de manganèse en excès par rapport au carbonate de sodium, car il y aurait alors ~~décomposition entraînement~~ ultérieure du permanganate. Enfin, il reste, en outre, un excès de carbonate de sodium qui n'offre pas le même inconvenient que le sulfat de manganèse et un peu de sulfate de sodium apporté par la solution de periodate lors de sa neutralisation par l'acide sulfurique. En résumé, le mélange

contient à ce moment:

a) à l'état

dissous :

formol,

acide formique,

acide iodique,

carbonate de sodium,

sulfate de sodium.

b) à l'état

oxyde de manganèse

de carbonate de manga-

nèse

précipité.

La réaction étant presque instantanée à froid, centrifuger au bout de 4 à 5 minutes, pendant trois minutes, pour isoler le précipité. Le volume total du liquide et du précipité étant très voisin de 25cc. (vérifié,), prélever dans chacun des tubes à centrifuger, après décantation, 20 cc. du liquide surnageant correspondant aux 4/5 de la prise d'essai initiale, et introduire chaque prélèvement dans l'un des tubes d'une nouvelle série de quatre tubes de centrifugeuse en PYREX, très propres. A ce moment, la solution ne contient plus que les composés figurant dans l'accolade a), ci-dessus.

nb) Oxydation du formol et de l'acide formique par le permanganate de potassium

Upurte L'acide iodique, comme on l'a vu, et le sulfate de sodium sont sans influence sur cette oxydation. Ajouter alors dans chaque tube:

Solution décinormale de permanganate de potassium 6cc,40

" de carbonate de sodium hydraté à 143 p.1000 1cc,12

cette dernière quantité étant en léger excès par rapport à celle du dosage initial, puisqu'on a introduit un excès de carbonate au début.

Boucher soigneusement les tubes munis de réfrigérants en verre, et les immerger dans un bain-marie bouillant pendant 20 minutes, de façon que le niveau du liquide extérieur dépasse celui du liquide intérieur.

On ajoute 3cc,20 de sulfate de manganèse à 1 p.100 et on termine alors comme dans le cas de nos expériences en présence d'acide iodique.

Calcul du résultat théorique. - Comme le montrent les dosages des solutions de formol et d'acide formique par d'autres procédés,

.....

On a fait intervenir Ogr,00144 de formol et Ogr,00463 d'acide formique. Or, la réduction n'a été effectuée que sur les 4/5 de la prise d'essai correspondant, par suite, à Ogr,00115 de formol et à Ogr,0037 d'acide formique. Comme Icc. de permanganate N/10 correspond à Ogr,00075 de formol et à Ogr,0023 d'acide formique, les quantités introduites devront consommer:

Icc,54 + Icc,61, soit 3cc,15 de permanganate. Il devra donc rester et, par suite, se libérer en iode:

$$6cc,40 - 3cc,15 \text{ ou } 3cc,25 \text{ I N/10.}$$

Nous avons obtenu les résultats suivants:

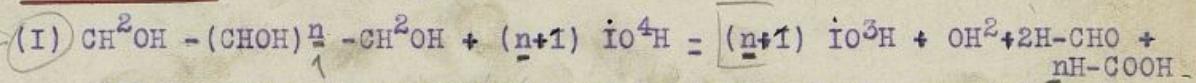
	Procédé de réduction.	Cm3 d'iode N/10 libérés	
		trouvé	théorie
	6	5	5
Essais	20 minutes au bain-marie bouillant.	3,35 3,23 3,42	3,25
Témoin.		6,47	6,40

Les chiffres trouvés sont très voisins des résultats théoriques. Ils comportent une légère erreur par excès comme on l'a déjà constaté en pareil cas, avec le permanganate de potassium.

Conclusion. - La méthode manganimétrique de dosage de la somme formol + acide formique, après élimination des acides périodique et iodique, susceptibles d'exister primitivement dans la solution, demeure très exacte par application de la technique indiquée.

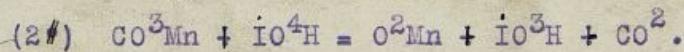
RESUME ET CONCLUSIONS DE LA 1^{ère} PARTIE DU CHAPITRE 2.

(I°) — D'après MALAPRADE⁽³¹⁾, les polyalcools $\text{CH}_2\text{OH} - (\text{CHOH})_{n-1} - \text{CH}_2\text{OH}$, de C² à C⁶, réagissent à froid, en 2 ou 3 heures, sur l'acide périodique, en excès, avec production de formol, d'acide formique et d'acide iodique, selon l'équation générale:



numéro de l'équation

2°) — Or, nous avons montré, que le dosage de la somme formol + acide formique, au moyen du permanganate de potassium en milieu alcalin, est possible dans le milieu complexe formé, à la condition d'opérer en l'absence d'acides périodique et iodique. Dans ce but, nous avons établi une technique d'élimination de l'acide périodique, dont on se débarrasse en premier lieu, en utilisant sa propriété d'oxyder complètement le carbonate de manganèse naissant en milieu alcalin. Sous cette influence, le manganèse à l'état de protoxyde passe à l'état de bioxyde iodique:



Le milieu ne renferme plus alors, comme élément étranger, que de l'acide iodique en solution, le bioxyde de manganèse formé étant facilement éliminé par centrifugation.

3°) — L'acide iodique n'ayant aucune influence sur la réduction du permanganate par le formol et l'acide formique, on l'effectue en sa présence (page 58) en chauffant 20 minutes au bain-marie bouillant. Celle-ci achevée, on procède à l'élimination de l'acide iodique qui rendrait complètement erroné le dosage iodométrique ultérieur.

4°) — On utilise, dans ce but, l'action du sulfate de manganèse en excès sur le permanganate de potassium avec production d'un précipité brûlant, formé d'un mélange d'oxydes suroxygénés de manganèse, de composition indéterminée, mais renfermant tout l'oxygène actif du permanganate non réduit à l'état de bioxyde de manganèse par le formol et l'acide formique.

(5°) - Le précipité formé étant centrifugé ~~avec~~^{est séparé par} l'acide iodique s'élimine avec les eaux-mères et les eaux de lavage. Il est alors titré iodométriquement, cet oxyde indéterminé libérant, par addition d'iodure de potassium et d'acide sulfurique, une quantité d'iode équivalente à son oxygène actif. L'iode libéré est dosé à l'hyposulfite de sodium N/IO dont le volume utilisé correspond au volume de permanganate N/IO non réduit. Par différence avec la quantité de permanganate introduite, on en déduit la quantité de permanganate disparue, d'où le formol et l'acide formique. Connaissant, d'autre part le formol seul (voir ci-dessous, page 66), on peut calculer facilement l'acide formique.

Tels sont les principes généraux sur lesquels repose le dosage de la somme formol+acide formique provenant de l'oxydation des poly-alcools par l'acide périodique en excès.

Remarques très importantes. - L'application de ces principes demande un réglage minutieux, surtout en ce qui concerne l'emploi du carbonate de sodium qui interrompt dans deux phases du dosage. - 1°) pour réduire l'acide périodique grâce à l'addition de sulfate manganieux, 2°) au moment de l'oxydation permanganique du bloc formol et acide formique

Dans la première phase (élimination de l'acide périodique) il importe que les proportions de carbonate de sodium soient calculées de façon à ce qu'après avoir contribué à saturer l'acidité du milieu il soit en excès par rapport au sulfate manganieux qui, lui, doit être en excès par rapport à l'acide périodique à détruire. Mais, cet excès de carbonate de sodium doit être réduit au minimum, de façon à éviter une peptisation plus ou moins prononcée du précipité complexe obtenu, qui gênerait considérablement sa séparation et fausserait les résultats.

Dans la deuxième phase (dosage permanganique du bloc formol-acide formique), comme la quantité de carbonate de sodium ajouté dans la phase précédente a été réduite au strict minimum, il

importe, après séparation du dit précipité, d'ajouter une nouvelle quantité de carbonate de sodium pour assurer à celui-ci une concentration convenable.

Dans la troisième phase (dosage du permanganate en excès), il est indispensable, avant l'addition de sulfate manganeux, de détruire, par addition d'acide sulfurique, en quantité ménagée, l'excès de carbonate de sodium exigé par les réactions précédentes, avant d'ajouter le sulfate de manganèse destiné à entraîner le permanganate non détruit. Sans cette précaution, le sulfate manganeux serait immobilisé à l'état de carbonate en donnant un précipité volumineux fort gênant lors de la redissolution.

On trouvera au chapitre 3 la description exacte de cette technique qui tient compte de ces diverses observations.

P.C
B) DOSAGE DU FORMOL.

Parmi les techniques de dosage du formol, les trois suivantes nous ont paru, a priori, pouvoir s'appliquer au cas qui nous occupe.

1°) Méthode iodométrique.

2°) " mercurimétrique.

3°) " au dimédon.

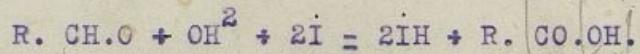
Cependant, nous écartons immédiatement la méthode iodométrique car son étude ^{très détaillée} nous a montré que cette méthode, excellente pour le formol, ne peut convenir car:

1°) l'acide formique est lui-même un peu attaqué;

à la ligne 2°) elle ne convient pas à un milieu contenant de l'acide iodique. Nous allons passer en revue les deux dernières méthodes indiquées.

1°) Méthode mercurimétrique.-

Principe. - BOUGAULT et R.GROS (9-10) ont montré qu'un certain nombre d'aldéhydes (le formol en particulier) s'oxydent très régulièrement par le réactif de NESSLER, et qu'il est possible de mesurer, par dosant à l'iode le mercure réduit ^{déterminer en} l'emploi de l'iode, la réduction correspondant à la quantité d'aldéhyde mise en jeu. Si l'on ne considère que le résultat final, on peut remarquer que le sel de mercure ne sert que d'intermédiaire, et tout se passe comme si l'iode oxydait directement l'aldéhyde suivant l'égalité:



Cette méthode a donné de bons résultats aux auteurs pour le dosage des aldéhydes suivants: formol, furfurol, benzaldéhyde, pipéronal.

de Solutions nécessaires.-

Réactif mercuriel (chlorure mercurique 13g,55, iodure de potassium 36 grs, eau distillée 500 cc.)

Lessive de soude (pure type Congrès, à $\frac{grs\ de\ NaOH}{30\ cm^3\ de\ solution}$ p.100).

Acide chlorhydrique au quart en volume.

Solution décinormale d'iode.

" " d'hyposulfite de sodium.

de Technique.- Dans un flacon bouclant à l'émeri, on met la solution aqueuse d'aldéhyde à doser (correspondant, par exemple, de I à 5 centigrammes), puis on ajoute 30 cc. de réactif mercuriel et 10cc. de lessive de soude. Attendre au moins un quart d'heure et neutraliser la soude, en refroidissant, par un léger excès d'acide chlorhydrique au quart, puis ajouter un excès de solution décinormale d'iode.

Le mercure
~~"Les composés de mercure bi ou monovalent déposés se dissolvent~~
 assez rapidement, en consommant la quantité d'iode nécessaire pour tout le mercure, les ramener à l'état bivalent, c'est à dire, la quantité d'iode qui mesure le degré de réduction. On titre alors l'excès d'iode non employé, par addition d'hyposulfite de sodium N/10.

Le calcul se fait en comptant deux atomes d'iode ionisés par molécule d'aldéhyde. 1cc. de solution décinormale d'iode correspond à 0gr,0015 de formol.

de Remarques.- Un certain nombre de précautions sont à observer:

1°.) Essayer la solution alcaline que l'on emploie. Pour cela, 10cc. de lessive de soude sont dilués avec 30cc. d'eau, et on ajoute 10cc. de solution décinormale d'iode, puis on acidule légèrement par l'acide chlorhydrique et on titre l'iode régénéré, dont on tiendra compte dans le dosage.

2°.) Employer plutôt un excès de réactif ~~de~~ NESSLER, pour éviter autant que possible la formation de mercure métallique, plus long à

redissoudre dans l'iode que les sels mercureux.

3°.) Refroidir avec soin pendant la neutralisation.

4°.) Bien s'assurer, avant le titrage, que tout le mercure a été dissous.

I°) APPLICATION A UNE SOLUTION AQUEUSE DE FORMOL, OU
D'ACIDE FORMIQUE.

Vérification sur le formol seul.

Préparation de la solution de formol environ normale, au moyen du trioxyméthylène. On sait que, sous l'influence de l'eau à l'ébullition, le mélange complexe désigné improprement sous le nom de trioxyméthylène, se dépolymérise quantitativement avec production de formol, donnant ainsi le moyen d'obtenir facilement une solution pure de formol.

On pèse donc 30 grammes environ de trioxyméthylène. On ajoute 500cc. d'eau distillée et l'on porte à l'ébullition au réfrigérant à reflux jusqu'à dissolution complète du trioxyméthylène. On laisse refroidir et on complète à 1000cc. avec de l'eau distillée.

La méthode de BOUGAULT et GROS s'appliquent au mieux pour des doses de 10 à 20 milligrammes de formol, la solution obtenue est diluée au dixième, de façon à obtenir une solution environ décino normale.

Dosage. - Ayant déterminé un fois pour toutes, le volume de solution chlorhydrique au quart en volume nécessaire pour neutraliser 10cc. de soude pure type Congrès à 30 p.100, soit 23cc., on effectue trois séries d'essais avec 3,4 et 5cc de la solution de formol environ N/10 à laquelle on applique la technique de BOUGAULT et GROS.

Les résultats obtenus sont les suivants:

Volume de solution de formol mis en oeuvre.	Cm3 d'iode N/IO consommés.	Grammes de formol contenus dans la prise d'essai.	Grammes de formol par litre de solution dosée.
5 cc.	9,45	0gr,0I41	2,835
	9,50	0gr,0I42	2,85
	9,55	0gr,0I43	2,865
4 CC.	7,60	0gr,OII4	2,85
	7,55	0gr,OII3	2,831
	7,65	0gr,OII4	2,858
3 cc.	5,65	0gr,0084	2,825
	5,65	0gr,0084	2,825
	5,60	0gr,0084	2,80

Les chiffres trouvés montrent que la méthode de BOUGAUM et GROS est remarquablement régulière, dans le cas d'une solution aqueuse pure de formol.

L'acide formique, comme on le sait, et comme nous l'avons vérifié, est rigoureusement sans action.

¶ 2º) CAS DE SOLUTIONS CONTENANT LE L'ACIDE IODIQUE.

Après avoir constaté que l'addition d'iodate au milieu alcalin réactionnel n'aménait aucun précipité et ne paraissait pas entraver la réduction du sel mercurique, il convenait d'étudier une technique susceptible d'éliminer l'acide iodique, qui de toute évidence, s'opposait à un dosage iodométrique correct du mercure en milieu acide.

Il suffit, pour cela, de séparer le mercure soit au moyen de la centrifugation, soit par filtration du moyen du filtre de FONTES et THIVELLE ou du filtre en verre poreux d'IEA. Le précipité de mercure isolé et lavé à fond est redissout directement dans un excès d'iode titré. On titre cet excès. En prenant quelques précautions, les résultats sont excellents.

3°) CAS DE SOLUTIONS CONTENANT DE L'ACIDE IODIQUE ET DE L'ACIDE PERIODIQUE.

De même que l'acide iodique, l'acide périodique donnerait lieu à une libération d'iode en agissant sur l'iodure de potassium en milieu acide. Or, nous savons que l'acide iodique ne trouble pas la réduction de la liqueur mercurielle par le formol. D'autre part, il nous est facile de réduire l'acide périodique à l'état d'acide iodique, soit au moyen du carbonate de manganèse, soit à l'aide ^(de) l'acide arsénieux. En partant de ces principes, il nous a été relativement facile de mettre au point une technique que l'on trouvera décrite au chapitre 3.

2°) MÉTHODE AU DIMÉDON.

Principe. - La résorcine, diméthylée et dihydrogénée, en position 5-5- conduit à la diméthyldihydrorésorcine, produit cristallisé blanc, que l'on trouve dans le commerce sous les dénominations de dimédon ou méthone.

"La méthone présente la propriété de fournir avec les corps à fonction aldéhydique, et en particulier, avec le formol, des produits de condensation bien cristallisés, ayant un point de fusion déterminé et certaines propriétés caractéristiques, telles qu'une acidité différente et la facilité de se transformer en anhydride.

"La méthone offre l'avantage de ne pas réagir sur les cétones en solution alcoolique jusqu'à environ 100°. Elle peut être utilisée en liqueur faiblement acide, neutre ou alcaline. Les lessives alcalines

bouillantes ne la décomposent pas. Sous l'influence des acides minéraux forts, les produits de condensation formés avec les aldéhydes, sont décomposés, et la méthone et l'aldéhyde sont régénérés.

La méthone ne se combine pas avec le glucose, le lactose et l'arabinose

"Les combinaisons formées par la diméthyldihydrorésorcine se comportent comme des aldéhydes énoliques: elles donnent une coloration avec le perchlorure de fer et sont solubles en liqueur alcaline. Elles sont mono- ou bibasiques, suivant la température et le solvent.

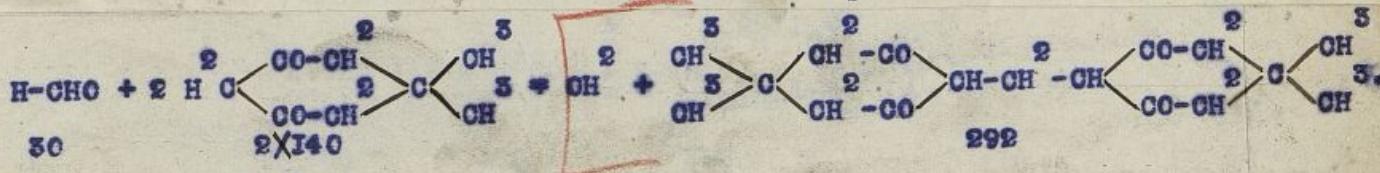
"Si l'on effectue la combinaison, non en solution hydroalcoolique, mais acétique, on obtient un anhydride, qui résulte de la combinaison d'une molécule d'aldéhyde et de deux molécules de méthone, avec élimination de deux molécules d'eau; ces corps n'ont plus de réaction acide, sont insolubles dans les alcalis, et ne donnent aucune coloration avec le perchlorure de fer. Ils peuvent être considérés comme des dérivés de l'hydroxanthène.

"Ces anhydrides sont bien cristallisés, ils ont un point de fusion bien net, et sont souvent très caractéristiques. Les agents de condensation que l'on utilise, pour la formation de ces anhydrides, sont très variables: acide sulfurique concentré, acide acétique, anhydride acétique, alcool absolu, à froid ou à chaud. En solution acétique chaude, quelques céttones se combinent avec la méthone et même l'acétone, en solution dans l'anhydride acétique à 100°. (Voländer. (46)).-

Nous avons donc songé à utiliser le dimédon pour la recherche et le dosage du formol provenant de l'oxydation des polyalcools par l'acide périodique, après dosage de ce dernier à l'acide arsénieux. Ce milieu étant relativement simple, ne contenant pas, en principe, de corps autres que le formol susceptibles de se combiner au dimédon,

présentant, enfin, des conditions de réaction favorables à la production du produit de condensation, il nous a semblé que le formol pouvait y être décelé sous forme d'un composé cristallin, susceptible d'être isolé et pesé.

Nous n'avons utilisé, dans ce but, que la formation du produit de condensation, dans lequel une molécule de formol se combine à deux molécules de méthone suivant l'équation:



En raison du poids moléculaire élevé (292) du précipité de méthylénediméthane formé qui atteint près de dix fois celui du formol (30), on conçoit ainsi la possibilité de déceler de faibles quantités de formol. La combinaison formée est monobasique. Après l'avoir isolée et séchée, on la caractérisera par son point de fusion (188-189°).

Conditions spéciales d'application au formol. - On opère en milieu neutre aqueux. - On ajoute un excès de solution aqueuse de méthone à 1 p.100 (ou 0,50 p.100). Comme 30 grammes de formol se combinent à 280 grammes de méthone, pour 3 milligrammes de formol, il faudra au moins 28 milligrammes de méthone, ou, sensiblement, 30 milligrammes, soit 10 fois la quantité de formol. En principe, on met en œuvre 20 fois plus de méthone que de formol, c'est à dire le double de la quantité théorique (IONESCU⁽²⁾ indique "un excès").

On laisse en contact, à froid, pendant 6 heures, en agitant de temps en temps. On peut aussi porter à l'ébullition pendant dix minutes et laisser reposer pendant une heure, mais, en opérant ainsi, on diminue la sensibilité. Nous opérerons donc toujours à froid.

Finalement, on recueille le précipité cristallin sur creuset de GOOCH, on lave à l'eau distillée, on sèche à 110-115° et l'on pèse.

Soit P le poids du précipité. Le poids p de formol correspondant sera de:

$$p = \frac{30 \times P}{292}$$

Nous recherrons la possibilité d'application de cette technique en l'appliquant au préalable à des solutions de formol pur en milieu neutre, faiblement et fortement bicarbonaté, puis au produit du dosage arsenical d'un milieu synthétique répondant à la composition du produit de l'action de l'acide périodique sur un polyalcool (mannitol), enfin, à ce polyalcool lui-même.

Préparation de la solution de méthone ou dimédon. - Nous avons utilisé du dimédon HOFFMANN-LAROCHE.

Selon les données précédentes, on prépare une solution à 1 p.100. Cette solution est stable à chaud, mais, à froid, et particulièrement en hiver, elle cristallise abondamment. Dans ces conditions, nous avons ramené la concentration à 0,50 p.100, en opérant comme suit:

Dans une fiole de 500cc. en verre de Bohême, on introduit 2gr,50 de dimédon et 250cc. d'eau distillée, environ. On porte au bain-marie bouillant, en agitant de temps en temps jusqu'à solution complète, ce qui demande environ 25 à 30 minutes. On laisse refroidir un moment, on ajoute environ 200cc. d'eau; on mélange et on laisse refroidir totalement. On complète à 500cc., on mélange de nouveau et on filtre avec soin.

Cette solution, assez stable, mais qui paraît être à la concentration maxima, ne cristallise que partiellement d'ailleurs et par le froid. Les végétations cryptogamiques l'envahissent facilement, mais, si on la filtre avec soin, elle peut servir de nouveau. Cependant, nous conseillons de préparer peu de solution à l'avance si l'on ne doit effectuer que de rares dosages et d'adopter la concentration de 0,40 p.100 qui fournit un liquide très stable.

.....

I^o) Application à une solution aqueuse, pure et neutre de formol.

On opère sur 5 cc. de solution environ N/10 de formol dont Icc. = Ogr,0028 H-CHO, soit Ogr,0142 pour 5 cc. Sa combinaison avec le dimédon devra peser, par suite, Ogr,1387 et nécessitera l'emploi de Ogr,285 de dimédon contenu dans 57 cc. de solution à 0,50 p.IOO.

On introduit donc, dans une fiole d'ERLENMEYER de 100 cc. les solutions de formol et de dimédon. On agite. On ferme le flacon au liège. On obtient un précipité presque instantanément. On laisse en contact pendant 20 heures. A ce moment, le récipient contient un abondant précipité cristallin, blanc, léger, grimpant le long des parois de la fiole.

Ayant séché à l'étuve à 100°-105° un petit creuset de GOOCH muni d'une double rondelle de papier filtre, ce dernier est taré puis monté sur une fiole de KE KITASATO. On recueille le précipité qu'on lave à l'eau distillée: cet isolement est particulièrement facile. On sèche ensuite à l'étuve à 100°-105°, jusqu'à poids constant.

Après 3 heures d'étuve, le poids du précipité est de Ogr,1433. Il est de Ogr,1428 au bout de 5 heures, Ogr,1424 au bout de 7 et 9 heures.

Par suite, d'après la formule de la page 73, le poids de formol contenu dans 5 cc. de prise d'essai est de Ogr,0146 soit 2grs,926 par litre.

Si l'on compare ce résultat à ceux fournis par des méthodes totalement différentes, on constate qu'ils sont sensiblement identiques. Le point de fusion du précipité est de +189-190° au bloc ~~de~~ MAQUENNE.

Par conséquent, l'emploi du dimédon conduit à de bons résultats, dans le cas du formol pur en solution neutre.

2^o) Application au dosage du formol en solution aqueuse pure....

fortement bicarbonatée. - Examinons, maintenant, la possibilité d'utiliser le dimédon pour le dosage du formol, dans un milieu fortement bicarbonaté, d'une alcalinité sensiblement identique à celle du produit final du premier dosage arsenical (page 15). Nous avons fait intervenir dans la technique indiquée page 15, 100 cc. de solution de bicarbonate de soude à 40 p.1000, plus le bicarbonate correspondant à 15 cc. de solution d'acide arsénieux (Ogr. 30). Le mélange apportait en moins, d'autre part, l'acidité correspondant au mélange oxydé. En faisant intervenir 50 cc. de solution saturée de bicarbonate, on réalisera des conditions voisines de celles du 1er dosage arsenical.

Nous opérerons sur 3cc. de solution de formol environ N/10, correspondant à Ogr. 0085 du formol devant fournir Ogr. 0832 de méthylène-diméthane, nécessitant, pour sa formation, Ogr. 171 de dimédon, contenu dans 34cc. de solution à 0,50 p.100. On mélange donc successivement dans l'ordre, le formol, la solution de bicarbonate et le dimédon. Après 20 minutes, le précipité commence à se former, mais plus lentement que dans le cas précédent, où l'on percevait des amorces de cristallisation dès le début du mélange. Au bout de 20 heures, le précipité n'a pas augmenté de volume et l'on juge facilement que

L'expérience est suffisamment concluante et montre l'action empêchante du bicarbonate de soude. Il reste à s'assurer si le fait persiste, quand on diminue au strict minimum nécessaire à la possibilité du dosage arsenical, l'^{addition} intervention du bicarbonate de soude, après neutralisation de l'acide sulfurique utile à l'oxydation des polyalcool par l'acide périodique, au moyen de la soude, et emploi du bicarbonate de soude apporté seulement par la solution décinormal d'acide arsénieux. C'est dans ce but que nous avons établi la technique définitive de dosage de l'acide périodique et des polyalcool par l'acide arsénieux (pages 83-85).

...

3°) Application au dosage du formol en solution aqueuse pure, faiblement bicarbonatée. - On réalise la condensation du formol dans les conditions de milieu établies pour le dosage définitif des polyalcools par l'acide arsénieux, en tenant compte du dosage effectué en solution neutre, pour le calcul des quantités de réactifs et des résultats. Par suite on mélange:

Bicarbonate de soude pulvérisé 0gr,30, qu'on dissout dans:
Solution de formol environ N/10 5cc., et on ajoute:

" aqueuse de dimédon à 0,40 % 57 cc.

On obtient un précipité immédiatement. On laisse en repos pendant 21 heures, temps au bout duquel s'est formé un volumineux précipité, analogue à celui obtenu en solution neutre, et qu'on lave et recueille de même. Après 3 heures ou 6 heures de dessiccation, le poids du précipité est de 0gr,1414 (théorie: 0gr,1387, dosage en solution neutre: 0gr,1424). Son point de fusion, au bloc de MAQUENNE, est de: + 189°.

On peut conclure, par suite, qu'en présence de Trente centigrammes de bicarbonate de soude, quantité correspondant à l'alcalinité du dosage arsenical, le dosage du formol par le dimédon, en l'absence d'autres composés chimiques, est exact à 1 milligramme près. De plus, 3 heures d'étuve à + 110° suffisent à la dessiccation complète du précipité de méthylènediméthane.

L'expérience nous ayant montré que l'acide iodique, en milieu bicarbonaté ne gênait nullement le dosage du formol par le dimédon, (nous avons voulu appliquer le dosage du formol par le dimédon) au formol, produit d'oxydation du mannitol par l'acide périodique. (comme on le verrait plus loin,) Nous avons alors constaté que les résultats obtenus étaient toujours inférieurs de 10 à 15 p.100 au résultat théorique, tandis que la méthode mercurimétrique de dosage du formol nous donnait des résultats voisins de la théorie et plutôt un peu plus élevés. C'est pourquoi nous avons été amenés à vérifier l'exactitude du dosage du formol....

par le dimédon dans un milieu reproduisant exactement celui qui résulte de l'action de l'acide périodique sur le mannitol.

4°) Application au dosage du formol dans un milieu reproduisant la constitution du produit de l'action de l'acide périodique sur un polyalcool.- a) En tenant compte des mélanges effectués page 134, on réalise dans des fioles d'ERLENMEYER de 250cc. deux essais identiques au suivant:

Solution de periodate de sodium M/40 20cc.

" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume 2cc.

" de formol environ N/10 10cc.

En tenant compte, d'autre part, du dosage arsenical (page 84-85), on ajoute:

Solution de soude à 30 p.100⁴ q.s. pour neutraliser, soit

1cc90

On refroidit dans un courant d'eau et l'on verse:

Solution décinormale d'acide arsénieux 15cc.

" d'iodure de potassium à 20 p.100 1cc.

Après 5 minutes de contact, on sature l'acide arsénieux en excès au moyen de la solution décinormale d'iode dont on emploie 5cc,49 et 5cc,48.

On constitue alors un témoin avec:

Solution de formol environ N/10 10cc.

Eau distillée, q.s. pour obtenir un volume total égal à celui des essais, soit 45cc,40.

Comme 10cc. de la solution de formol correspondent à 0gr,0292 de formol, le précipité qu'il donnera avec le dimédon devra peser 0gr,2847, nécessitant, pour sa formation 0gr,585 de dimédon, contenu dans 146 cc. de solution à 0,40 p.100, qu'on ajoute aux deux essais et au témoin. La précipitation est instantanée avec 50cc. seulement de solution pour les essais. Elle est plus lente dans le cas du témoin

.....

On laisse en repos pendant 24 heures. A ce moment, on recueille les trois précipités sur des creusets de GOOCH séchés et tarés; on les sèche jusqu'à poids constant, soit 4 heures. Leur poids respectif est de:

Ogr,2840 dans le cas du témoin,
 Ogr,2836 " " " 1er essai,
 Ogr,2839 " " " 2ième essai.

Le poids théorique du précipité de méthylénediméthane étant de Ogr,2847, en raison des résultats obtenus, d'une part, avec les essais reproduisant à peu près la constitution du produit de l'action de l'acide périodique sur un polyalcool après dosage à l'acide arsenical et, d'autre part, avec un mélange témoin, comme les chiffres trouvés sont très voisins, on en déduit que le dosage du formol au moyen du dimédon, dans les conditions indiquées, est très exact. Les différences observées au cours des essais avec le mannitol ne peuvent donc être imputées à la méthode.

Comme on vient de faire intervenir une quantité de formol assez considérable par rapport à celles que l'on obtient par oxydation du mannitol, on peut penser, au cas où il y aurait une perte, que celle-ci est moindre en raison du poids élevé des précipités. Pour lever l'objection, il nous suffit d'opérer sur un milieu reproduisant exactement le mélange résultant de l'oxydation du mannitol, par exemple, par l'acide périodique, après le dosage arsenical.

b) En tenant compte des mélanges effectués page 134, pour 3cc. de mannitol M/40, si l'oxydation est complète, on devra obtenir 3cc. de formol N/20 et 3cc. d'acide formique N/10, ou 1cc,50 de formol N/10 (Ogr,0045 H-CHO) et 6cc. d'acide formique N/20 (Ogr,0138 H-COOH). Sur ces données, on réalise, dans des ERLENMEYER de 100cc., six essais analogues au suivant, supposés provenir de l'oxydation de 3cc. de mannitol M/40, le dosage arsenical ayant été effectué comme pages 84-85:

Solution de periodate de sodium M/40	20cc.
" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume	2cc.
" environ N/10 de formol	Icc50
" " N/20 d'acide formique	6cc.
" de soude à 30 p.100 q.s. pour neutraliser l'acidité.....	(Icc90)

Après refroidissement dans un courant d'eau, verser:

Solution décinormale d'acide arsénieux

" d'iodure de potassium à 20 p.100

Au bout de 5 minutes de contact, on titre l'acide arsénieux en excès au moyen de la solution décinormale d'iode. On constitue à ce moment deux témoins avec:

Solution environ N/10 de formol

Eau distillée, q.s. pour obtenir un volume total égal à celui des essais, soit

Comme 1 cc. de solution environ N/10 de formol correspond à Ogr,0029 H-CHO (voir page 74), Icc,50 représentera Ogr,0042 H-CHO.

Le précipité formé avec le dimédon devra peser, par suite, Ogr,0427, nécessitant, pour sa formation Ogr,087 de dimédon, contenu dans 22cc de solution à Ogr,40 p.100 qu'on ajoute aux six essais et aux deux témoins. La précipitation s'effectue en 2 ou 3 minutes et se produit plus vite dans les essais que dans les témoins. On laisse en repos pendant 22 heures. Au bout de ce temps, les précipités se sont rassemblés en surface, dans le cas des essais, et en profondeur, dans le cas des témoins. Macroscopiquement, ils paraissent de même importance dans tous les récipients. On les recueille sur de petits creusets de GOOCH séchés et tarés, on lave à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne libère plus d'iode par addition d'iodure de potassium et d'acide sulfurique (iodate). A ce moment, on porte à l'étuve à 105°-110°, jusqu'à poids constant, soit 4 à 4heures 30.

Les précipités obtenus pèsent respectivement:

Ogr,0429 - Ogr,0429 - Ogr,0431 - Ogr,0429 - Ogr,0423 pour les essais,
 Ogr,0439 - Ogr,0427 pour les deux témoins,
 le poids théorique étant de Ogr,0427.

Tous les résultats obtenus étant en concordance parfaite avec le résultat théorique, il en résulte que le dosage du formol par le dimédon, lorsque l'on opère sur le produit du dosage arsenical après action de l'acide périodique sur un milieu répondant à la constitution du résultat de l'oxydation du mannitol, est d'une grande exactitude. Par suite, les différences observées dans le cas du mannitol lui-même ne doivent pas être imputées à la méthode du dosage.

Conclusions.-

Le dosage du formol par le dimédon, en solution aqueuse, pure et neutre est très exact. Par contre, si l'on opère en présence d'un gros excès de bicarbonate de soude, il y a empêchement à la formation du produit de condensation. Mais, le procédé retrouve sa précision primitive si l'on ne fait intervenir qu'une faible quantité de bicarbonate de soude de l'ordre de celle apportée par le dosage arsenical. Si l'on opère sur un milieu reproduisant fidèlement le produit final du dosage arsenical d'un polyalcool, le dosage du formol par le dimédon conserve son exactitude, mais, si l'on fait intervenir non plus les produits d'oxydation d'un polyalcool (mannitol), mais ce polyalcool lui-même, on observe un déficit en formol attribuable au caractère incomplet de la réaction de MALAISSE, fait que nous confirmerons dans la troisième partie de ce travail.

Ces considérations nous permettent d'indiquer une technique de dosage du formol par le dimédon sur le produit résiduel du dosage arsenical. Son emploi est également valable, comme on le verra plus loin à propos du mannitol page 141, pour des solutions concentrées de périodate et de mannitol. On voudra bien se reporter, pour l'exposé de cette technique, au chapitre 3, page 89.

G. RESUME ET CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2.

Ayant établi dans un premier chapitre deux procédés de dosage et d'élimination de l'acide périodique soit au moyen du carbonate de manganèse, soit au moyen de l'acide arsénieux, nous avons pu, dans la première partie du second chapitre, donner une technique de dosage de la somme formol+acide formique provenant de l'oxydation des polyalcool par l'acide périodique, en réduisant ce dernier par le carbonate de manganèse à l'état d'acide iodique et dosant les corps réducteurs manganimétriquement.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons indiqué deux procédés de dosage mercurimétrique du formol sur le produit de l'action de l'acide périodique sur le carbonate de manganèse ou l'arsénieux. Enfin, l'emploi du dimédon nous a permis de doser le formol d'une façon plus sensible et plus spécifique sur le produit du dosage arsenical de l'acide périodique.

La différence entre la somme formol+acide formique et le formol seul donnant l'acide formique, d'une part, l'emploi de l'acide arsénieux ou du mélange acide sulfurique-iodure, d'autre part, donnant l'acide périodique, nous avons tous les éléments nécessaires à l'étude de la réaction de MALAPRADE. Nous ~~en concluons donc en résumant~~
^{avons cru intéressant de grouper,}
~~que nous tenons de mettre au point,~~
~~de dosage à utiliser pour~~
~~y parvenir, sous la forme exacte où nous les avons utilisées pour l'étude de la réaction de Malaprade.~~

en
Bonne ou
mauvaise
page

CHAPITRE 3.

TECHNIQUES DE DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE, DU FORMOL ET DE L'ACIDE FORMIQUE, APRES ACTION D'UN EXCES D'ACIDE PERIODIQUE SUR UN POLYALCOOL.

On suppose une solution acide d'acide périodique en excès ayant agi sur un polyalcool et contenant de l'acide iodique, du formol et de l'acide formique.

Il s'agit de doser:

l'acide périodique disparu,
le formol,
l'acide formique.

Ière PHASE. DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE.

L'acide périodique peut être titré par la méthode classique à l'acide iodhydrique, ou par l'un des deux procédés que nous avons établis, utilisant l'acide arsénieux ou le carbonate de manganèse. Nous nous bornerons au premier (acide iodhydrique) et au second (acide arsénieux.)

Remarquons que le dosage de l'acide périodique disparu nous permettra de calculer facilement le nombre de molécules d'acide périodique réduit par une molécule de polyalcool ou le nombre d'atomes d'oxygène fixés par le réducteur.

On commence donc par préparer une quantité suffisante du mélange à étudier. Pour cela, dans un flacon bouchant à l'émeri, dont on enduit très légèrement le bouchon de vaseline, introduire successivement, en agitant après chaque addition:

Solution de periodate trisodique M/40 (formule page 11) 20cc.

" d'acide sulfurique à 20 p.IOO en volume 2cc.

" de polyalcool volume à calculer susceptible d'être totalement oxydé par IO_4^{H} .

Eau distillée q.v.

Multiplier le volume de chaque réactif par un coefficient approprié pour avoir un volume de solution suffisant pour effectuer la totalité des essais.

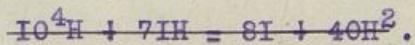
Réaliser, d'autre part, un mélange témoin, pouvant servir au dosage de l'acide périodique, en remplaçant la solution de polyalcool du liquide précédent, par un égal volume d'eau.

Abandonner les deux solutions à la température ambiante un temps égal à la durée d'oxydation du polyalcool considéré.

La réaction étant achevée, prélever un volume de chacun des deux mélanges égal au volume partiel ci-dessus. Procéder alors au dosage de l'acide périodique restant par ~~les méthodes~~ ^{classique utilisée par} MALAPRADE et par le procédé à l'acide arsénieux.

MÉTHODE DE MALAPRADE à l'acide sulfurique-iodure - (1)

Cette méthode classique consiste, en principe, à traiter la solution d'acide périodique et un même volume de cette solution laissé en contact un temps convenable avec un volume convenable de la solution à étudier, par un excès d'iodure en milieu suffisamment acide; il y a réduction complète de l'acide périodique et libération d'iode selon l'équation:



Technique. - Ajouter à l'essai précédent et au témoin correspondant un excès de solution d'iodure de potassium à 20 p.IOO et titrer, dans les deux cas, l'iode libéré à l'hyposulfite de sodium décinormal. La différence entre les deux lectures d'hyposulfite indiquera la quantité d'acide périodique réduit. Un raisonnement analogue à celui qu'on fera pour l'acide arsénieux pages 85-86, conduit à la même formule,.....

qui indique le nombre des molécules d'acide périodique réduit ou d'atomes d'oxygène fixés par une molécule de polyalcool. Comme le fait remarquer MALAPRADE⁽³¹⁾, il est évident que ce calcul n'est exact que si l'acide périodique est en excès par rapport au polyalcool, c'est à dire que la seconde lecture à l'hyposulfite doit être supérieure aux 3/4 de la première.

Il faut éviter, dans le dosage, un trop grand excès d'acide sulfurique qui risquerait de décomposer l'hyposulfite avec libération de soufre. L'iodure de potassium doit intervenir en quantité suffisante pour libérer totalement l'iode et permettre ensuite sa dissolution. Il est bon d'ailleurs, de calculer, d'après l'équation ~~de la réaction ci-dessus~~ les quantités minima d'iodure et d'acide à employer.

MÉTHODE A L'ACIDE ARSÉNIEUX. (I)

Solutions nécessaires.-

Solution décinormale d'acide arsénieux bicarbonaté (voir page 12)

" " d'iode,

" de periodate trisodique M/40, (voir page 11),

" de soude à 30 p.IOO (pure, type Congrès), en volume,

" d'iodure de potassium à 20 p.IOO.

Mode opératoire.- Saturer l'acidité du mélange contenant le polyalcool et du témoin correspondant, par addition d'un volume de solution de soude à 30 p.IOO préalablement déterminé sur un témoin, en ayant soin de refroidir dans l'eau glacée et d'ajouter la solution alcaline goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée en vingtièmes de cc., en agitant, pour prévenir l'échauffement des mélanges et la volatilisation du formol (2)

(1)

Voyez pages 6 et 7.

(2) Seulement dans le cas où l'on veut doser le formol.

Renover cette page de monnaie avec l'éprouve

Porter ensuite 5 à 10 minutes dans l'eau courante. Verser alors:

Solution décinormale d'acide arsénieux..... 15cc.

" d'iodure de potassium à 20 p.100 Icc.

Au bout de cinq minutes de contact, titrer l'acide arsénieux en excès au moyen de la solution décinormale d'iode, sans addition d'empois d'amidon. Conserver le produit de ces dosages.

les n° et étain continuent toujours

Calcul. - La différence entre les deux lectures à l'iode donnera la quantité d'acide périodique réduit. Il est facile d'en tirer la quantité de polyalcool oxydée, les coefficients de la réaction ayant été déterminés par MALAPRADE pour les polyalcools de C² à C⁶ et étendus par nous à d'autres composés organiques, comme nous l'exposerons dans la dernière partie de ce travail.

Les coefficients d'une réaction donnée se déduisent du nombre de molécules d'acide périodique réduites par une molécule du polyalcool considéré ou du nombre d'atomes d'oxygène consommé, calculés comme suit:

Désignons par: v la diminution de lecture n'-n, à l'iode décinormal, correspondant au volume d'acide périodique consommé par l'oxydation du polyalcool:

V le volume de solution de polyalcool intervenu;

p le poids de polyalcool contenu dans 1000cc. de solution;

M " " moléculaire du polyalcool étudié.

Si v indique la diminution de lecture à l'iode, pour un volume V de solution de polyalcool, pour 1000 cc. de solution, la diminution de lecture à l'iode sera de:

$$\frac{v \times 1000 \text{ cc.}}{V} i \text{ N/10,}$$

correspondant à p grammes de polyalcool.

Pour une molécule M de polyalcool, la diminution de lecture à l'iode sera de:

$$\frac{v \times 1000 \times M}{V \times p} \text{ cc. i N/10,}$$

ou,

$$\frac{1 \times v \times 1000 \times M}{10.000 \times V \times p} \text{ atomes d'iode.}$$

Or, la réduction de 1 10^4 H en 1 10^3 H (correspondant à la perte de 1 atome d'oxygène, d'après l'équation fondamentale de MALAPRADE indiquée page I) a pour conséquence une diminution de lecture en acide arsénieux de $1/2 As^{2+}O_3$ (équation (I) page 8) correspondant à 2 atomes d'iode (équation (3) page 8). Par suite, le nombre de molécules d'acide périodique réduit, ou d'atomes d'oxygène fixés sur le réducteur, est de:

$$\frac{1 \times 1 \times v \times 1000 \times M}{2 \times 10.000 \times V \times p}$$

ou,

$$\frac{v \times M}{20 \times V \times p}$$

formule identique à celle du dosage par la méthode de MALAPRADE.

D'une façon générale, la méthode à l'acide arsénieux donne des résultats légèrement moins élevés que ceux de la méthode de MALAPRADE. La technique précédente s'applique également à des solutions relativement concentrées de polyalcools et de periodate (voir pages 137-178).

g. leu

2ième PHASE.- DOSAGE DU FORMOL.

Nous pouvons doser le formol mercurimétriquement sur le produit de l'action de l'acide périodique sur le carbonate de manganèse. Cependant, nous donnerons la préférence au même procédé, appliqué au produit de l'action de l'acide périodique sur l'acide arsénieux qui permet également l'emploi du dimédon.

p.c. DOSAGE MERCURIMÉTRIQUE.

d. Solutions nécessaires.-

Suspension de sulfate de baryum précipité à 20 p.IOO.

Solution mercurielle concentrée. (voir page 116).

Lésive de soude à 30g.p.IOOY (pure, type Congrès).

Solution décinormale d'iode.

" " d'hyposulfite de sodium.

du Mode opératoire.- I^e) Réduction. Ajouter à l'essai et au témoin provenant du dosage arsenical:

Suspension de sulfate de baryum précipité à 20 p.IOO 2cc

Solution mercurielle concentrée 7cc5

Lésive de soude pure à 30grs pour 100cc. de solution 10cc.

Laisser en contact à froid pendant une heure, en ayant soin de maintenir les flacons convenablement bouchés.

(al 2^e) Elimination de l'iodate.- Décanter sur filtre poreux en verre d'Iéna 1G 4, monté sur fiole de KITASATO. Faire écouler l'eau-mère en s'aidant de la trompe à eau, rincer le flacon réactionnel à l'eau distillée employée par petites quantités, autant de fois qu'il est nécessaire, pour entraîner la totalité du précipité sur le filtre. N'ajouter du liquide neuf, que lorsque le précédent s'est écoulé. Éviter le tassemement du précipité en diminuant, ou supprimant même totalement la pression quand le liquide surnageant est presque entièrement écoulé. À chaque addition d'eau, remettre autant que possible le précipité en suspension en agitant. Cesser les lavages quand le liquide écoulé ne contient plus d'iodate: il ne doit plus donner lieu alors, à une libération d'iode, par addition de mélange d'acide sulfurique et d'iodure. Rejeter le liquide de lavage, rincer la fiole de KITASATO et y adapter de nouveau le filtre en verre poreux.

(al 3^e) Dissolution du précipité mercuriel.- Traiter le précipité par un excès de solution décinormale d'iode, calculé d'après la quantité de formol escomptée, suffisant pour dissoudre la totalité du mercure; en général, on fait intervenir 10cc.. Laisser en contact ...

dix minutes environ, sans intervention du vide et en agitant de temps à autre. On fait ensuite écouler très lentement la solution d'iode. Finalement, on lave avec soin à l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci s'écoule incolore. On obtient ainsi une dissolution complète de mercure, et le filtre ne contient plus qu'un résidu blanc de sulfate de baryum. (I)

4°) Dosage. - On enlève le filtre et l'on titre l'iode en excès au moyen de la solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

Soit n le nombre de cc. d'hyposulfite versé dans chaque essai et N celui versé dans le témoign. $N-n$ représentera le volume de solution décinormale d'iode consommé par le précipité mercuriel. Le poids de formol contenu dans la prise d'essai sera de:

$$0 \text{gr},0015 \times (N-n).$$

Rapporter à un litre de solution de polyalcool au titre employé puis à une molécule. Si l'on veut connaître le nombre de molécules de formol produites par une molécule ^{gramme} du polyalcool considéré, diviser ^{en grammes} par le ~~poids~~ de formol obtenu par 30.

Remarque. - Avant de séparer le précipité mercuriel, on vérifie que le liquide surnageant ne précipite plus par addition de solution mercurielle.

(I)

Comme nous l'a indiqué M.FLEURY, on peut également détacher le précipité à l'aide d'un jet de pissette et le faire ainsi passer dans un récipient contenant les 10cc. d'iode. Dans ce dernier cas, il est bon d'utiliser le tour de main suivant: avant de recueillir le précipité sur le filtre poreux, y verser quelques cc. de la suspension de sulfate de baryum, afin de recouvrir la surface filtrante d'une couche de 1 à 2 millimètres d'épaisseur. Recueillir ensuite le précipité et le laver comme plus haut. Cette précaution empêche le précipité de se fixer partiellement dans la rainure circulaire qui est à la limite de la plaque poreuse et de la paroi verticale, les particules ainsi fixées se détachant très ~~difficile~~ment. On peut alors, sans difficultés, faire passer quantitativement à l'aide d'un jet de pissette le précipité de la surface du filtre dans la solution d'iode.

p.c/ DOSAGE AU DIMÉDON. (I)

J Solution nécessaire. Solution aqueuse de dimédon à 0,40 p.100, (voir pages 73).

M Mode opératoire.- Au produit du dosage arsenical, ajouter un excès de dimédon (en solution aqueuse à 0,40 p.100) égal à 20 fois le poids du formol escompté. Boucher soigneusement. La précipitation s'effectue rapidement (quelques minutes).

Laisser en contact à froid au moins pendant six heures, en agitant doucement de temps en temps.

Recueillir le précipité cristallin formé sur un petit creuset de Gooch muni d'une double rondelle de papier filtre, l'ensemble ayant été préalablement désséché à l'étuve à 110°-115° et taré, puis monté sur une fiole de Kitasato reliée à la trompe à eau. Laver à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide de lavage ne contienne plus d'iode. Sécher à l'étuve à 110°-115° jusqu'à poids constant, soit pendant 3 ou 4 heures.

Désignons par P le poids du précipité; le poids correspondant de formol p sera de :

$$p = \frac{30}{292} P.$$

Rapporter à une molécule de polyalcool.

J Remarque.- Le précipité obtenu doit fondre à +188°-189°.

g. l. sh 3ième PHASE.- DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE.

Rappelons que le dosage direct de l'acide formique nous a paru impossible. Nous doserons donc le bloc formol+acide formique d'après les considérations développées au chapitre 2 page 41 à 65 (2). Connais-
sant le formol, d'autre part, on en déduira l'acide formique par dif-
férence.

(1) Voyez pages 70 à 81 .

(2) et plus particulièrement pages 63 à 65 .

✓ Matériel nécessaire.-

Centrifugeuse électrique.

8 tubes à centrifuger de 40cc., dont 4 au moins en Pyrex,
lavés au mélange sulfo-chromique.

4 vases à précipitation chaude de 40cc. très propres.

4 tubes de verre rodés de 35cm., montés sur un bouchon
percé d'un trou central et pouvant s'adapter sur
les tubes à centrifuger en Pyrex.

✓ Solutions nécessaires.-

Solution du polyalcool étudié conservée sous toluène.

- " neutralisée de periodate trisodique M/40 (voir p. 11)
- " d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume.
- " de carbonate de sodium hydraté à 286 p.1000^c
- " de sulfate de manganèse à 1 p.100^c en $\text{SO}_4^{2-} \text{Mn}$ anhydre
- " décinormale de permanganate de potassium.
- " de sulfate de sodium à 5 p.100^c
- " d'iodure de potassium à 20 p.100^c
- " décinormale d'hyposulfite de sodium.

○ Mode opératoire.- Essais préliminaires. On commence par calculer la quantité de polyalcool à mettre en oeuvre, susceptible d'être oxydés totalement par 10cc. de periodate M/40, au moyen des équations établies par MALAPRADE ou de celles que nous indiquerons plus loin. La moitié du mélange préparé ci-dessus (voir page 83) répond à cette condition. Le témoin correspondant peut parfaitement être utilisé.

On peut opérer l'oxydation sur des solutions plus concentrées, mais la prise d'essai ne doit pas correspondre à plus de 10cc. de periodate trisodique M/40 initialement.

Calculer, en second lieu, le volume de solution décinormale de permanganate nécessaire pour oxyder, dans les conditions du dosage classique, les quantités de formol et d'acide formique ~~ex~~comptées....

(voir page 43). Ajouter du carbonate de sodium à raison de 0cc,70 de solution à 286 p.I000 pour 8cc. de permanganate.

Pour procéder à la neutralisation de l'excès de carbonate de sodium on effectue l'essai suivant:

À 18cc. de mélange témoin évolué un temps égal au mélange à doser, ajouter 8cc. de carbonate de sodium à 286 p.I000 et 4cc. de sulfate de manganèse à 1 p.I00; centrifuger, prélever 20cc. de liquide surnageant et ajouter la quantité de carbonate de sodium calculée (par exemple 0cc,70), sans permanganate. Titrez alors le carbonate de sodium en excès à l'ébullition, en présence de phénolphthaleïne, au moyen de l'acide sulfurique à 20 p.I00 en volume; c'est le volume trouvé qu'on ajoutera une fois pour toutes aux essais d'une même série.

On emploie ensuite le sulfate de manganèse à raison de 0gr,05 pour 10cc. de permanganate.

Les facteurs précédents étant seuls susceptibles de modifications, en tenir compte, s'il y a lieu, et procéder comme suit:

✓ Dosage.- a) Oxydation du polyalcool. Dans un flacon bouchant à l'émeri, et choisi d'un volume tel qu'il soit rempli aussi exactement que possible, introduire les volumes de solutions suivants, en quantités proportionnelles à celles indiquées:

Solution de periodate trisodique M/40	10cc
" d'acide sulfurique à 20 p.I00 en volume	1cc
" aqueuse de polyalcool volume à calculer, par exemple 1cc,50 mannitol M/40.	

Eau distillée q.s. pour	18cc. (I)
-------------------------------	--------------

Réaliser un témoin dans lequel on remplace le polyalcool par un égal volume d'eau distillée. Abandonner à l'oxydation un temps convenable.

b) Elimination de l'acide périodique en excès.- Prélever 18cc.

(I) Le mélange et le témoin de la page 83, dilués au 1/2 conviennent également.....

Chappet
Reprise

de chacun des mélanges et ajouter, dans l'ordre:

Solution de carbonate de sodium hydraté à 286 p.I000...8cc.

" de sulfate de manganèse à 1 p.I00 en SO_4^{Mn}
anhydre..... 4cc.

Cette opération est effectuée dans quatre tubes de centrifugeuse
(trois essais et un témoin) de même poids, convenablement nettoyés
par immersion de 24 heures ^{dans} le mélange sulfo-chromique, puis soigneusement rincés à l'eau distillée.

Mélanger par agitation, d'un mouvement giratoire, jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité formé soit incolore; ce résultat s'obtient en dix minutes environ. Centrifuger pendant trois minutes. Décanter les liquides surnageants incolores dans de petits vases à précipitation chaude de 40cc., très propres, et prélever 20cc. de solution correspondant aux 2/3 de la prise d'essai. Introduire chaque prélevement dans des tubes de centrifugeuse en Pyrex, parfaitement propres.

c) Oxydation permanganique du bloc formol+acide formique. Vérifier, au préalable, sur les résidus des prélevements, qu'il ne subsiste pas, dans les liqueurs, un excès de sel de protoxyde de manganèse, par addition de quelques gouttes de solution de carbonate de sodium qui ne doit donner lieu à aucun précipité, non plus que l'addition de permanganate en second lieu. Si, au contraire il se formait un précipité, il faudrait augmenter la quantité de carbonate de sodium primitive.

Ajouter alors dans chaque tube:

carbonate de
Solution de sodium hydraté à 286 p.I000 0cc,70

" de permanganate de potassium décinormale.. 8cc.

pour l'exemple choisi. Adapter sur chacun des tubes à centrifuger un tube de verre de 30-35cm., monté sur un bouchon percé d'un trou central(I).

(I) Il serait plus commode *de faire construire* des tubes à centrifuger en Pyrex rodé, pouvant s'obturer à l'aide d'un bouchon creux supportant un tube de verre soude en son centre.

Mélanger en évitant absolument le contact du liquide et du bouchon qui doivent être séparés par un certain intervalle. Immerger les tubes à centrifuger pendant 20 minutes exactement dans un bain-marie bouillant, de façon que le niveau du liquide extérieur dépasse largement le niveau du liquide intérieur, pour empêcher toute condensation d'eau à l'intérieur ~~dans~~ des tubes.

(d) Neutralisation de l'excès de carbonate de sodium par l'acide sulfurique. - Dans chacun des tubes encore chauds, ajouter, au sortir du bain-marie, un volume d'acide sulfurique à 20 p.IOO déterminé comme il a été dit et correspondant ~~exactement~~ à l'excès de carbonate de sodium. Un faible excès de carbonate de sodium est préférable à un excès d'acide qui empêcherait la précipitation complète des oxydes de manganèse.

(e) Isolement du permanganate en excès et élimination de l'acide iodique. - Ajouter dans chaque tube 4cc. de solution de sulfate de manganèse à 1 p.IOO en SO_4^{Mn} anhydre. Au cas où la décoloration du permanganate serait incomplète, il faudrait augmenter, et cela sans inconvenient, la dose de sulfate de manganèse. Après dix minutes de contact environ, isoler le précipité par centrifugation, opérer à vitesse progressive et modérée, afin d'obtenir un précipité tassé. Décanter le liquide surnageant, en ayant soin, ensuite, de laisser égoutter les tubes renversés, pendant 2 ou 3 minutes, sur une double épaisseur de papier filtre.

Procéder alors au lavage du précipité par addition de solution de sulfate de sodium à 5 p.IOO contenue dans une pissette de Salet; en remplir sensiblement les tubes, en prenant soin de mettre le précipité en suspension au moyen d'un agitateur en verre que l'on rince soigneusement après usage, à l'aide ^{de} la solution de sulfate de sodium pour ~~enlever~~ les parcelles d'oxyde adhérentes. Joindre ce liquide de lavage au précédent. Centrifuger de nouveau trois minutes, décanter

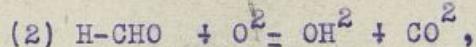
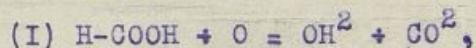
et égoutter comme précédemment. Effectuer, au total, trois lavages identiques. Dans ces conditions, l'iodate est éliminé en totalité.

f) Dosage de l'oxyde de manganèse correspondant au permanganate non réduit. Ajouter au précipité dans chaque tube 1cc. à 2cc. de solution d'iodure de potassium à 20 p.100 et 0cc,20 à 0cc,30 de solution d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume. Agiter jusqu'à dissolution complète du précipité, en promenant le liquide sur les parois du tube. Enfin, titrer l'iode libéré au moyen de la solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

La différence $v' - v = n$ cc. entre le volume v' de solution versé dans le témoin et le volume v de solution versé dans chaque essai indique la quantité de permanganate N/IO réduite, si la réaction de MALAPRADE est complète, doit correspondre au chiffre théorique facile à calculer.

Le volume N de permanganate consommé par les produits d'oxydation de 1cc,5 de mannitol M/40 (dans l'exemple choisi) = $\frac{3n}{2}$

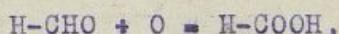
Calcul.- Les équations ci-dessous:



montrent que 1cc. de MnO_4^- N/IO (c'est à dire N/20 en oxygène) correspond à 1 cc. de solution d'acide formique (P.M. = 46) du titre N/20, soit 0gr,0023, et à 0cc,5 de solution d'aldéhyde formique (P.M.=30) au même titre N/20, soit 0gr,00075.

Pour connaître la quantité d'acide formique formée, il faut déduire de N le volume revenant au formol, calculé d'après le dosage iodométrique.

Or, l'équation du dosage iodométrique



montre que 1cc. d'iode N/IO consommé correspond à 1cc. d'une solution

...

de formol N/20. Autrement dit, une même quantité de formol dosée par manganimétrie ~~consomme~~ ^{consomme} un volume de permanganate N/10 double du volume d'iode N/10 consommé en iodométrie.

Si, dans l'exemple choisi, on connaît le volume V d'iode consommé, dans le dosage du formol, par 1cc,5 de mannitol M/40, le volume de permanganate consommé, si la solution ne contenait que du formol, devrait être 2 V.

Le volume F de permanganate consommé par l'acide formique est donc:

$$F = N - 2V.$$

F donne la quantité d'acide formique en cc. de solution N/20; donc, l'acide formique contenu dans la prise d'essai est:

$$(N - 2V) \times 0,0023.$$

Remarque. — Si, $N=2V$, c'est que le milieu ne contient que du formol.

en bonne
page

~~21ème PARTIE.~~

~~G. E.~~ MATIÈRES PREMIÈRES UTILISÉES.

Parmi les produits utilisés au cours de ce travail deux seulement ont nécessité des recherches spéciales:

- 1°) l'acide périodique,
- 2°) l'inositol.

Nous les étudierons donc successivement.

~~E. P. I.~~ ACIDE PÉRIODIQUE.

L'acide périodique a été découvert par AMMERMULLER et MAGNUS en 1833⁽³⁾.

Son anhydride I^{20}_7 est susceptible de se combiner avec l'eau pour fournir différents hydrates dont les formules, déduites de la composition de leurs sels, sont les suivantes⁽³⁷⁾:

- | | |
|---|---------------------------------------|
| $I^{6}_0 H^5$ ou $I^{20}_7 \cdot 50H^2$ | acide paraperiodique ou anhydroperio- |
| | dique, |
| $I^{6}_0 H^3$ ou $I^{20}_7 \cdot 30H^2$ | mésoperiodique ou dihydroperio- |
| | dique, |
| $I^{20}_9 H^4$ " $I^{20}_7 \cdot 20H^2$ | dimésoperiodique ou pentahydro- |
| | periodique, |
| $I^{4}_0 H$ ou $I^{20}_7 \cdot OH^2$ | métaperiodique ou trihydroperic- |
| | dique, |

si l'on considère les différents hydrates périodiques comme des produits de dehydratation ou de condensation de $I(OH)^7$. Ils passent...

facilement de l'un à l'autre et se comportent comme des agents d'oxydation.

Nous avons toujours utilisé l'acide périodique sous forme de solution et non à l'état cristallisé. Deux procédés nous ont permis de préparer ces solutions:

- 1°) par action de l'acide sulfurique sur un periodate de sodium (solution renfermant du sulfate de sodium);
- 2°) par double décomposition entre un periodate de baryum et l'acide sulfurique (solution pure).

Par conséquent, nous avons eu deux corps à préparer:

periodate de sodium,

periodate de baryum,

dont nous allons indiquer successivement le mode de préparation et la composition.

à faire 8. 1. 8 a) PERIODATE DE SODIUM.

Nous utiliserons, pour la préparation du periodate de sodium, un procédé inspiré à la fois de ROQUES et GERNGROSS (44) (action de l'hypochlorite de sodium sur l'iodure de potassium sodium en présence de soude) et de KAMMERER (brôme). (27), procédé ~~qui~~ ^{du principe} nous été indiqué par M.FLEURY (observation inédite).

Préparation du periodate de sodium basique $\text{Na}^{3\text{H}}^2$ par oxydation de l'iodure de sodium en milieu alcalin par l'hypobromite de sodium. - Dans un ballon introduire successivement:

Iodure de sodium pur et sec 50 grammes

Lessive de soude diluée 2000 cc.

Cette lessive diluée est obtenue en mélangeant:

Lessive de soude à 36% = I,332 660 cc.

Eau distillée q.s. pour 2000 cc.

Après dissolution de l'iodure, ajouter goutte à goutte, au

moyen d'une burette de MOHR, et en agitant sans cesse:

Brome pur 80 cc.

On obtient un liquide jaune d'or qui reste limpide. On porte de suite au bain-marie (I) qu'on chauffe peu à peu, et l'on maintient bouillant pendant 4 heures. Il se forme à chaud un très abondant précipité lourd, cristallin, composé de petites aiguilles blanches, brillantes.

Recueillir sur un filtre de BUCHNER, en décantant d'abord les eaux-mères, puis le précipité. Essorer à fond. Laver ensuite en utilisant 200 cc. d'eau en quatre fois qu'on répartit uniformément, goutte à goutte sur le précipité. Après chaque addition de liquide, la trompe étant arrêtée, on laisse la masse s'imprégnier pendant 1/2 heure à 1h. On filtre ensuite très lentement, puis on essore à fond. A la fin, l'eau qui s'écoule ne doit plus renfermer de bromure de sodium, ni d'iodate; elle ne doit pas être opalescente (matières organiques insolubles).

Séparer le gâteau cristallin du BUCHNER et l'étaler sur plusieurs épaisseurs de papier filtre en brisant les grumeaux. Sécher à l'air et enfermer en flacon bien sec.

Rendement.— Le vingtième des doses indiquées ont fourni à M.FLEURY 4gr,50 de produit; la moitié de ces mêmes doses nous ont donné, pour deux opérations différentes, 4Igr,13 et 48gr,56 de periodate; enfin, les quantités portées page 97 nous ont procuré pour deux préparations diverses 76gr,200 et 96gr,800 de produit. Les rendements les

(I) pour éviter la destruction partielle de l'hypobromite de sodium, au détriment du rendement. Notons cependant que le liquide demeure colré en jaune après 3 jours et chauffage au bain-marie. Si on laisse en repos à froid, pendant 24 heures, il se forme parfois de superbes cristaux aiguillés, blancs, groupés en rosaces, paraissant constitués par de l'hexabromure de benzène provenant des impuretés organiques du brome, et communiquant au liquide, une odeur chaude térébenthinée.

les plus élevés correspondent à l'utilisation immédiate de l'hypo-bromite et à une dessication moins poussée.

Aspect.- Agglomération de fins cristaux blancs, soyeux, inodores

A N A L Y S E.

Un periodate de sodium est suffisamment défini à l'aide des déterminations suivantes:

- a) Caractères analytiques.
- b) Dosage de l'eau.
- c) Dosage de l'acide périodique par titrage de l'iode libérable sous l'influence de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique.
- d) Dosage de l'acide périodique par l'acide arsénieux.
- e) " de l'iode,
- f) " du sodium,
- g) " de l'oxygène, par différence,

Nous allons indiquer ~~successivement~~ ^{int} la méthode généralement suivie au cours de nos essais.

a) Détection et détermination des periodates.- D'après J.W.MELLOR: (32)

"Les periodates se comportent comme des agents oxydants, de même que les iodates. Ils sont habituellement peu solubles dans l'eau, et rapidement solubles dans l'acide azotique dilué. Lorsqu'on additionne les solutions de periodate de sodium de sels de baryum, strontium, calcium, plomb et argent, on obtient des précipités de dimésoperiodates, et la liqueur mère a une réaction acide; le sel d'argent est jaune pâle, les autres blancs. Le précipité d'argent devient rouge foncé quand on le fait bouillir avec de l'eau; le précipité récent est très soluble dans l'ammoniaque, le précipité rouge foncé, peu soluble. L'acide tannique précipite un periodate des solutions d'acide périodiques, mais non d'acide iodique. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque ou la lessive de soude, et la solution devient rouge foncé par exposition à l'air." Les periodates oxydent

100

certaines dérivées polyhydroxylées (voir 3^e partie),
les polyalcools, le carbonate de manganèse et l'acide arsénieux.

b) Détermination de la perte de poids à + 100°. - On opère sur une prise d'essai voisine de 1 gramme, dans un flacon à tare et jusqu'à poids constant.

c) Dosage de l'acide périodique par titrage de l'iode libérable sous l'influence de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique. - Le principe de ce dosage est déjà connu. Rappelons cependant que si l'on ajoute à une solution d'acide périodique ou de périodate, un excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique exempts d'oxydants, puis un excès d'iodure de potassium, il y a libération de 8 atomes d'iode par molécule d'acide périodique ou de périodate selon:



On titre l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite. Le huitième de l'iode trouvé revient au périodate et 1000cc. $S^2 O^3 Na^2$ N/I0 correspondent à 191grs,93 ou 2grs,399 $I O^4 H$.

On calcule la prise d'essai d'après l'équation ci-dessus, de façon à libérer I0 à 20cc. d'iode décinormal, soit 0gr,03675 à 0gr,0735 de notre périodate. On dissout dans l'acide sulfurique normal, en comptant 3000cc. d'acide par molécule de périodate. Il est bon également de calculer les quantités minima d'acide sulfurique à 20 p.I00 en volume et d'iodure de potassium à 20 p.I00 à faire intervenir. On les ajoute en léger excès.

d) Dosage de l'acide périodique par l'acide arsénieux. - On pèse une prise d'essai voisine de dix centigrammes. On la dissout dans l'acide sulfurique normal, en comptant 3000cc. $SO^4 H^2 N$ par molécule de périodate. On dilue, puis on effectue le dosage d'après la technique indiquée ci-dessus page 18, sans neutraliser par la soude, puisque le liquide sur lequel on opère est théoriquement neutre. On ajoute 15cc. d'acide arsénieux décinormal, puis 1cc. d'iodure de potassium à 20 p.I00. Après 5 minutes de contact, on dose l'acide arsénieux en excès au moyen de l'iode décinormal.

Comparaison de ces deux derniers dosages. - Cette comparaison offre un intérêt au point de vue de la détermination de la présence d'iodate dans le produit essayé. En effet, l'acide périodique oxyde l'acide arsénieux en milieu bicarbonaté contrairement à l'acide iodique. D'autre part, l'acide iodhydrique libère l'iode de l'acide iodique et de l'acide périodique. Par conséquent, s'il y a concordance entre les deux méthodes, le periodate analysé est exempt d'iodate. Au contraire, si l'on trouve un résultat par excès en appliquant la méthode classique, c'est que le produit examiné contient de l'iodate.

Or, on sait qu'à As^{2+}O_3 correspondent $2\text{IO}^4\text{H}$ (page 8),
ou, qu'à 197,92 grs. 92% correspond 2 IO⁴H,
ou, qu'à 197grs, 92% = 40 litres ou 40.000cc. As²⁺O₃N/IO
encore 4grs, 948
correspondent $2\text{IO}^4\text{H}$.

Par suite, à 20.000cc. $\text{As}^{2+}\text{O}_3\text{N}/\text{IO}$ correspond 1 molécule-gramme d' IO^4H .

D'autre part, d'après l'équation du dosage classique (page 100), on sait qu'une libération de 8 atomes d'iode correspond à la mise en œuvre de 1 molécule IO^4H .

Donc, à 80.000cc. 1 N/IO correspond 1 molécule IO^4H . Par conséquent:

La mise en œuvre d'une molécule-gramme d'acide périodique correspond à l'oxydation de 20.000cc. d'acide arsénieux décinormal, ou à la libération de 80.000cc. d'iode décinormal, dans les conditions indiquées. C'est dire, par suite, que le quart du volume de solution décinormale d'iode libéré par l'acide iodhydrique correspond au volume d'acide arsénieux décinormal consommé par une même quantité d'acide périodique. ou, que le quadruple du volume d'acide arsénieux décinormal consommé, correspond au volume d'iode décinormal libéré par l'acide iodhydrique par une même quantité d'acide périodique.

Ainsi, pour une libération de 20cc. 1N/IO, on devra consommer 5cc. $\text{As}^{2+}\text{O}_3\text{N}/\text{IO}$, ou, pour une consommation de 5cc. $\text{As}^{2+}\text{O}_3\text{N}/\text{IO}$, on.....

~~devra libérer 20cc. d'iode N/10, pour une même quantité d'acide perio-~~
~~dique ou de periodate.~~

Nous sommes parvenus à obtenir ce résultat après lavage convenable du periodate obtenu, dans les conditions indiquées. 10 centigrammes ont en effet donné lieu à une libération de 25cc,80 d'iode décinormal sous l'influence de l'acide iodhydrique et à une consommation de 6cc,45 d'acide arsénieux décinormal: ce dernier chiffre est exactement le quart du premier.

e) Dosage de l'iode et du sodium.- Principe. Le sodium est dosé à l'état de sulfate de sodium et l'iode à l'état d'iodure de sodium par argentimétrie, après réduction. On utilise, dans ce but, les propriétés réductrices de l'hydrogène sulfuré ou de l'anhydride sulfureux qui ramènent le periodate de sodium à l'état d'iodure de sodium et de sulfate de sodium.

La réduction par l'anhydride sulfureux est beaucoup plus pratique que par l'hydrogène sulfuré, car il ne se forme pas de soufre libre. Sur le produit de la réduction, on exécute sans difficulté le dosage du sodium par évaporation, calcination et pesée du sulfate de sodium, et le dosage de l'acide iodhydrique par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD. On opère sur 0gr,70 de periodate de sodium.

A titre indicatif, nous donnons dans le tableau ci-dessous, le résultat de l'analyse d'un periodate trisodique (échantillon N°1) effectuée comparativement avec celle d'un échantillon de periodate type (échantillon N°2) qui nous a été obligamment fourni par M.FLEURY. Ces deux produits, bien que très voisins de la composition théorique de $\text{IO}_6\text{Na}_3\text{H}_2$, renferment cependant un peu d'iодate comme le montre le dosage de l'iode totalement libérable qui fournit un chiffre en léger excès.

Partie

Eléments dosés.	Composition centésimale de l' échantillon échantillon		Composition centésimale théorique du		
	N°1.	N°2.	periodate trisodique	periodate disodique	iodate monosodique
	$\text{IO}_6\text{Na}_3\text{H}_2$	$=$	$\text{IO}_6\text{Na}_2\text{H}_3$	$=$	IO_5Na
			294.	272.	198.
<i>Jode</i>					
déduit de l'iode libérable sous l'action de $\text{IK}_4\text{SO}_4\text{H}_2$.	43,718	43,760			
dosé par la méthode CHARPENTIER	43,465	43,342	43,197	46,691	64,141
VOLHARD, après réaction par le gaz sulfureux.	43,496	43,070			
Sodium	22,490	23,302	23,469	16,911	11,016

L'échantillon N°I contenait 5,31 p.100 d'eau: les résultats sont rapportés au periodate désséché.

En suivant exactement la technique de préparation du periodate de sodium, nous avons pu obtenir un échantillon pur et exempt d'iodate (voir page 102), condition essentielle pour l'obtention du periodate de baryum pur destiné à la préparation de l'acide périodique pur.

b) PERIODATE DE BARYUM.

Ce periodate est destiné à obtenir une solution pure d'acide périodique, par traitement avec la quantité théorique d'acide sulfurique et filtration.

Cette étude ayant été menée parallèlement à celle du periodate trisodique, matière première pour la préparation du sel de baryum correspondant, nos essais ont été effectués en premier lieu avec des produits contenant de l'iode. Cette impureté, que nous retrouverons constamment, au cours de nos expériences, n'offre d'ailleurs aucun inconvénient, car elle n'influence pas les dosages arsenicaux et s'élimine facilement au cours de l'isolement de l'acide formique, ainsi qu'on le verra plus loin.

Nous avons exécuté un très grand nombre d'essais pour préparer, par double décomposition entre le periodate de sodium et le nitrate de baryum, un periodate de baryum de composition correspondant au corps signalé dans la littérature, sans d'ailleurs y réussir. Cet échec, pas plus que la présente très difficile à éviter d'une petite quantité d'iode, n'a aucune importance pour le but que nous nous proposons, c'est à dire, d'obtenir facilement une solution d'acide périodique libre.

Voici, finalement, le mode opératoire que nous avons adopté:

Préparation. - On pèse, d'une part, 58grs 70 d'azotate de baryum pur pour analyse qu'on dissout, au bain-marie bouillant, dans 880cc. d'eau distillée ~~au laboratoire~~ et, d'autre part, 44grs, 10 de periodate trisodique exempt d'iode (pages 97 et 102), qu'on dissout dans 300cc. d'acide azotique normal, à aussi basse température que possible, en agitant continuellement et divisant les grumeaux qui tendent à se former à l'aide d'un agitateur à bout aplati: il ne subsiste ainsi aucun résidu.

On verse la solution chaude de periodate de sodium dans la.....

solution chaude d'azotate de baryum. On abandonne au refroidissement.

1^{er fractionnement}.- Au bout de 24 heures, on obtient un notable précipité cristallin, généralement blanc, coloré en brun clair par endroits, réuni au fond du ballon. on sépare cette première fraction en décantant les eaux-mères qu'on abandonne de nouveau à la cristallisation en agitant de temps à autre: la cristallisation se produit nettement avec production de fins cristaux. Ces cristaux constituent la deuxième fraction.

1^{re fraction} à l'aide de 100cc. d'eau distillée qu'on utilise en plusieurs fois, on fait passer quantitativement la première partie du dépôt R_I dans une capsule de porcelaine de forme basse. On porte à l'ébullition soutenue pendant 5 minutes, en agitant sans cesse: on supprime ainsi totalement les soubresauts violents qui tendent à se produire. On observe alors la formation d'une mousse blanche, légère. Après trois lavages avec 100cc. d'eau bouillante, on décante le liquide qui entraîne la mousse et très peu de periodate pulvérulent, sur un filtre en deux épaisseurs. Puis, on lave à l'eau froide, à plusieurs reprises, le periodate et les parois de la capsule, pour éliminer le reste de la mousse, et on décante sur le filtre, sans entraîner le periodate plus dense qui reste au fond de la capsule. Finalement, on séche cette première partie du précipité pendant 2 heures à + 100°. Son poids est de 11grs, 17. Il se présente sous l'aspect d'un produit granuleux paraissant résulter de l'agglomération de cristaux en oursins (cristallisation lente), légèrement brunâtre, très dense (R_I). On y ajoute la petite quantité de produit (R'_I) entraînée sur le filtre. Le tout pèse 12grs, 40.

2^{ème fractionnement}.- Au bout de 48 heures, les eaux-mères déjà décantées une fois et agitées fréquemment ont abandonné un nouveau résidu notable, dont la production a été amorcée grâce à quelques cristaux entraînés. Cette cristallisation troublée a donné lieu à la

formation de fins cristaux blancs, non agglomérés. On procède à leur lavage, après décantation, exactement comme pour R₁. On remarque encore que la production de la mousse, ou plus exactement de la portion légère du précipité, nulle après le premier lavage, fait son apparition après le second, pour croître au cours du troisième, mais sans jamais atteindre autant d'importance que dans le cas R₁. Au cours de l'ébullition, il faut agiter constamment et réduire le chauffage pour supprimer les soubresauts qui tendent à se produire en raison de la ténuité plus grande du précipité.

On obtient donc, dans la capsule, une nouvelle fraction R₂ qu'on séche 24 heures à 39° et qui, réunie à ce qui a été entraîné sur le filtre (R'₂), pèse alors 10grs,90. Elle se présente en cristaux blancs, séparés, non granuleux, très denses.

~~eaux-mères~~ Les résidus abandonnés ~~après~~ pendant 48 heures ^{ne donnent plus qu'un dépôt} est peu important (0gr,30 environ).

Au total, on a obtenu 24grs,20 de periodate. Le rendement est égal de 48 p.100 très inférieur à celui de précédents effets essayés.

Nous indiquerons ultérieurement les résultats de l'analyse des différents échantillons séparés.

ANALYSE.

a) Caractères d'identité. - Voir page 99.

b) Détermination de la perte de poids à + 100°. - On opère sur une prise d'échantillon de 0gr,30 à 0gr,50 qu'on introduit dans un récipient à tare. On déssèche à 100°-110°, jusqu'à poids constant, résultat obtenu au bout de 3 heures environ.

c) Dosage de l'acide périodique. - L'acide périodique est dosé comme dans le cas du permanganate de sodium en observant une précaution supplémentaire qui est essentielle: c'est d'éliminer le baryum avant dosage. Il est nécessaire, pour obtenir ce résultat, sans risquer de laisser

d'acide périodique dans le précipité de sulfate de baryum, de dissoudre d'abord la prise d'essai de periodate de baryum dans l'acide azotique normal et d'ajouter ensuite de l'acide sulfurique en quantité suffisante, pour précipiter tout le baryum. Ce précipité peut servir à doser le baryum. On peut, dans ce même but, réduire au préalable la solution nitrique par l'acide sulfureux.

Technique de dosage par les méthodes à l'iode et à l'acide arsénieux sur une même prise d'essai, après élimination du baryum.

Dans un ballon jaugé de 100cc, introduire environ Ogr,40 de periodate de baryum exactement pesé. Dissoudre à froid dans 12cc. d'acide azotique normal. Ajouter 15 à 20cc. d'eau, puis 2cc,20 d'acide sulfurique normal ; le baryum précipite. On complète à 100cc. avec de l'eau distillée et on filtre: 25cc. du filtrat correspondent à Ogr,10 de periodate.

Prélever alors, d'une part, 25cc. de filtrat. Ajouter 4cc. d'iode de potassium à 20 p.100 et titrer l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite de sodium; on observe plus alors de précipité à la fin du dosage, contrairement à ce que l'on observait lorsque l'élimination du baryum était négligée.

D'autre part, prélever à nouveau 25cc. de filtrat. Alcaliniser par addition de bicarbonate de ~~sodium~~ soude à saturation, ajouter 10cc. de solution décinormale d'acide arsénieux et 1cc. d'iode de potassium à 20 p.100. Agiter et laisser en contact pendant 5 minutes. Titrer l'acide arsénieux en excès au moyen de l'iode décinormal.

d) Dosage du baryum et de l'iode. - Technique. - Opérer sur une prise d'essai voisine de Ogr,216, de façon à obtenir environ Ogr,15 de sulfate de baryum. On l'introduit dans un vase à précipitation chaude en Pyrex de 50cc. avec l'acide azotique nécessaire à la solubilité sans excès. Chauffer doucement au bain-marie jusqu'à dissolution complète. Ajouter 20cc. d'eau distillée.

Dans la solution chaude, on fait passer un courant d'anhydride libéré sulfureux qui ~~titre~~ de l'iode et précipite du sulfate de baryum. La coloration de l'iode disparaît ensuite rapidement en laissant le sulfate de baryum insoluble et un liquide incolore. Porter ensuite au bain-marie bouillant 1 heure pour agglomérer le précipité. Vérifier que le liquide surnageant ne précipite plus par addition de quelques gouttes d'acide sulfurique à 20 p.100. Laisser en repos 24 heures.

Après décantation de l'eau-mère qui peut servir au dosage de l'iode selon la technique de la page 102, recueillir le précipité sur un filtre séché à + 100°-110°, et équilibré par un filtre analogue. Laver à l'eau bouillante jusqu'à disparition de la réaction de l'acide sulfurique. Conserver les eaux de lavage pour la recherche éventuelle des métaux alcalins. Dessécher finalement le précipité à + 100° jusqu'à poids constant (environ 3 heures). Pesaer rapidement.

Pour plus de commodité, on peut recueillir le précipité de sulfate de baryum sur un petit filtre en verre poreux d'Iéna "E2G4s-12 G 4s SCHOTT & IENA", séché à + 100° et taré. L'isolement du précipité et sa pesée en sont facilités.

e) Recherche des sels alcalins. - Les liquides réunis provenant du lavage du sulfate de baryum sont évaporés au bain-marie dans une capsule de porcelaine séchée et tarée puis calcinés au four à moufle.

f) Recherches des nitrates. - Dans un très petit ballon à distiller, on introduit 5 à 6 centigrammes du produit isolé avec 4cc. de lessive de soude et 0gr,10 environ de limaille d'aluminium ou mieux d'alliage de DEWARDA. On laisse en contact à froid pendant 15 minutes, puis on chauffe très doucement pour éviter une réaction trop vive. On porte finalement à l'ébullition et l'on distille 2 cc. de liquide qu'on recueille dans un tube à essai contenant un peu d'eau. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide azotique est réduit à l'état d'ammoniaque qu'on recherche par le réactif de NESSLER.

R E S U L T A T S.

Au cours de la mise au point de la technique ci-dessus, nous avons analysé un très grand nombre de produits en utilisant les méthodes décrites plus haut.

Les analyses des premiers sels obtenus nous ayant montré la présence constante de nitrate et d'iodate, nous avons été amenés à traiter par l'eau bouillante le produit brut de la réaction, pour éliminer les nitrates, et à mettre en œuvre du periodate de sodium soigneusement prélevé d'iodate par un lavage convenable. Mais, même en observant cette dernière précaution, les produits obtenus contenaient toujours de petites quantités d'iodate à en juger d'après la différence obtenue entre les deux dosages iodométriques (dosage global des acides iodiques et périodique par l'acide iodhydrique en milieu acide et dosage spécifique de l'acide périodique par l'acide arsénieux en milieu bicarbonaté).

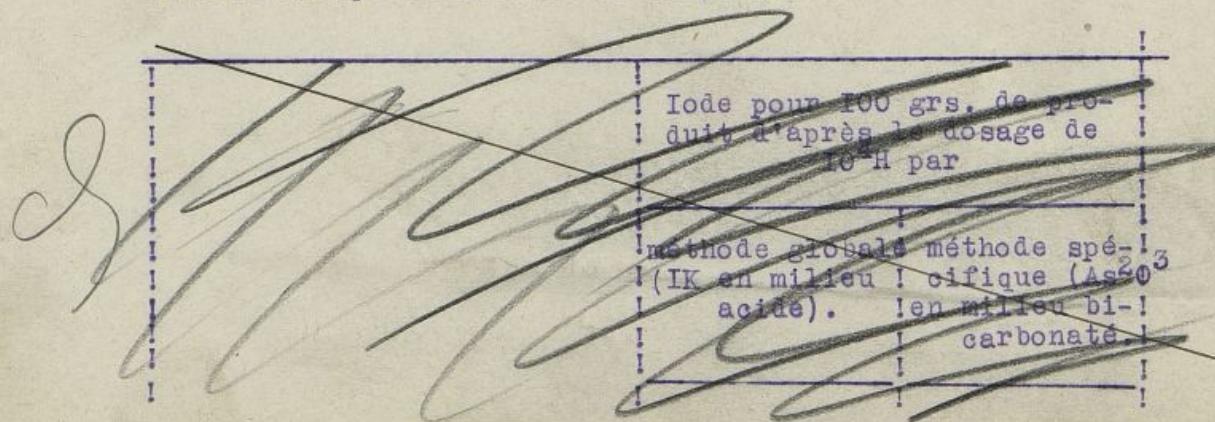
La composition centésimale du métaperiodate de baryum $I^{20}O^9Ba^2 = 672$ étant:

Iode 37,797

Baryum 40,773

Rapport $\frac{I}{Ba}$ 0,927

nous trouvions pour un produit obtenu par la technique ci-dessus, vérifié exempt de nitrate de baryum, les teneurs en iode ci-dessous:



Iode pour 100grs. de produit d'après le dosage de IO_4H par			
	méthode globale (IK en milieu acide).	méthode spéci- que (As_2O_3 en mi- lieu bicarbonaté).	
Ier précipité lavé à l'eau bouillante.	34,49	6	32,83 6
2ième précipité lavé à l'eau bouillante.	31,79		30,22

Un autre produit, préparé à peu près de la même façon, nous a donné pour deux fractionnements les résultats suivants:

Eléments dosés rappor- tés à 100grs. de pro- duit anhydre.	Fraction 1	Fraction 2	Théorie I^{20}Ba^2 .
Iode d'a- près le dosage de IO_4H par	méthode globale	32,47	33,00
			37,80
	méthode spé- cifique.	31,62	31,84.
		6	6
Baryum	38,50	36,30	40,77
Rapport	méthode globale	0,843	0,909
			0,927
$\frac{\text{I}}{\text{Ba}}$	méthode spé- cifique.	0,821	0,877

On note que, dans ce cas, les teneurs en iode trouvées par les deux méthodes sont voisines l'une de l'autre, montrant l'absence presque complète d'iodate; le rapport de l'iode au baryum est relativement assez voisin du rapport théorique calculé d'après la formule

III.

$I^{20^9}Ba^2$, mais il y a un léger excès de baryum par rapport à l'iode, excès que nous avons constamment retrouvé, plus ou moins marqué, dans tous nos produits. De plus, les pourcentages en iode et en baryum sont, dans ce cas, comme dans tous les échantillons que nous avons analysés, nettement plus bas que ceux calculés à partir de la formule $I^{20^9}Ba^2$. L'hypothèse la plus simple est de supposer que nos produits sont plus ou moins hydratés. Dans l'exemple ci-dessus, la teneur en eau serait de 4 à 5 molécules d'eau.

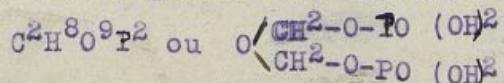
En résumé, la technique décrite plus haut permet d'obtenir un periodate de baryum pratiquement exempt d'iodate et correspondant à la formule d'un periodate un peu plus basique que $I^{20^9}Ba^2$ et hydraté.

INOSITOL.

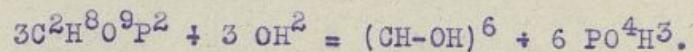
Nous avons préparé l'inositol à partir de la phytine. Pour mieux faire comprendre les opérations diverses qui seront exposées ultérieurement, nous rappelerons d'abord, en quelques mots l'historique de la phytine en empruntant une partie des renseignements qui suivent au Traité de Pharmacie chimique de LEBEAU et COURTOIS (28).

La phytine est la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle isolée par POSTERNAK en 1903 (39-40-41). Elle se rait localisée dans les grains d'aleurone et existe dans les graines oléagineuses, tubercules, bulbes, rhizomes; elle forme 50 à 70 p.100 du phosphore total des graines de céréales et de légumineuses.

La phytine est constituée par un sel de calcium et de magnésium d'un acide phospho-organique, l'acide phytinique, acide que POSTERNAK considérait à l'origine comme un acide anhydro-oxyméthylène-diphospho-

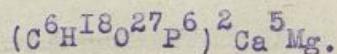


Cet acide, d'après NEUBERG et BRAHN (35) et WINTERSTEIN (47), doit être plus vraisemblablement en acide inositolhexaphosphorique. L'opinion de ces auteurs est basée sur l'action qu'exercent sur ce composé les alcalis sous pression et les acides minéraux étendus à la pression ordinaire: par hydrolyse, il y a décomposition quantitative en une molécule d'inositol inactif et six molécules d'acide phosphorique, fait établi par POSTERNAK (41):



La formule brute de l'acide phosphoorganique est $C_6H_{24}O^{27}P^6$; elle diffère de celle de l'éther hexaphosphorique lui-même $C_6H_{18}O^{24}P^6$ par trois molécules d'eau en plus. Cette eau ne peut s'éliminer sans qu'il y ait altération du produit.

D'après POSTERNAK, la formule globale de la phytine qui correspondrait au sel de chaux et de magnésie de l'acide inositolhexaphosphorique serait:



La synthèse réalisée par POSTERNAK (43) d'un acide inositolhexaphosphorique $C_6H_{24}O^{27}P^6$ identique à l'acide phytinique naturel, et du sel de sodium $C_6H_{12}O^{27}P^6Na^2$ semblable au phytinate de sodium, paraissait avoir résolu définitivement le problème de sa constitution.

Toutefois, ANDERSON n'ayant pu séparer dans les conditions décrites par POSTERNAK qu'un acide inosito-dipyrophosphorique, ayant sensiblement la même teneur en phosphore que l'acide phytinique, mais des propriétés et des réactions différentes (4) il reste encore quelques points à élucider, concernant la véritable structure de cette intéressante substance.

La phytine se prépare par épuisement à l'acide chlorhydrique dilué des graines oléagineuses (sapin rouge, tournesol, sésame, colza, chénevis). On peut également l'extraire au moyen de l'eau à partir des graines des céréales ou des Légumineuses (pois, lentille, haricot blanc).

Enfin, on retire de la phytine des tubercules de dahlia, des bulbes d'*Allium cepa* et de la carotte (POSTERNAK) (39).

La phytine constitue une poudre blanche de saveur acide, lentement soluble dans l'eau, contenant 22 p.100 de phosphore organique (POSTERNAK)⁽³⁹⁾, 12 p.100 de calcium, 1,50 p.100 de magnésium et des traces de fer et de manganèse.

Les conditions de précipitation par les sels métalliques rappellent en général celles des phosphates. La solution aqueuse précipite en blanc par le réactif molybdique, en blanc jaunâtre par le perchlorure de fer en milieu acide et en blanc avec le nitrate d'argent en milieu neutre. Elle précipite les solutions albuminoïdes telles que le sang, le lait, le blanc d'oeuf. L'acétate d'urane agit comme sur les phosphates minéraux. Enfin, la mixture magnésienne fournit un précipité ammoniaco-magnésien.(40).

En nous basant sur le fait bien connu que la phytine chauffée avec les acides minéraux étendus est décomposée quantitativement en inositol et acide phosphorique, nous avons en ce sens la possibilité de préparer un échantillon d'inositol à l'état de pureté, but principal de nos recherches. Mais, avant d'y parvenir, il nous a paru utile d'étudier la phytine utilisée, au double point de vue de sa composition centésimale et de son hydrolyse sous l'action d'un acide. Nous pourrons ainsi établir si les résultats de notre analyse correspondent à la formule de la phytine, d'une part, et si d'autre part, il est possible de suivre les progrès de l'hydrolyse, ce qui nous permettra d'en déterminer les conditions et la durée. Cette étude comprendra donc trois parties que nous envisagerons successivement:

a.- Analyse de la phytine.

b.- Etude de l'hydrolyse de la phytine par l'acide sulfurique dilué.

c.- Préparation de l'inositol pur.

5

parc a) Analyse de la phytine.

Nos essais ont été effectués sur un échantillon de phytine complètement purifiée, de fabrication CIBA à Bâle et ont porté sur le dosage de l'eau, du phosphore, du calcium et du magnésium, après destruction de la matière organique. La minéralisation a été obtenue par destruction sulfo-nitrique. Le phosphore a été dosé par précipitation, en milieu citrico-ammoniacal, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le calcium et le magnésium ont été dosés selon les procédés classiques le premier à l'état d'oxalate, le second, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Voici nos résultats:

Eléments dosés rapportés à 100grs. de phytine anhydride.	1er Essai	2ième Essai	3ième Essai	Moyenne des résultats.
Perte en eau à +150°.	13,692	4	4	13,692
Phosphore	21,385	21,607	21,890	21,627
Calcium	13,403	12,238	12,966	12,869
Magnésium	1,843	1,681	1,720	1,748
Cendres	71,063	70,831	72,371	71,415

Si l'on compare les chiffres ci-dessus à ceux donnés par POSTERNAK ou indiqués par LEBEAU et COURTOIS (voir page 113), on constate qu'ils en sont extrêmement voisins.

pl b) ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DE LA PHYTINE PAR
L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ.

Il s'agit de trouver, au cours de cette étude, d'une part, un procédé de dosage de l'inositol applicable au cas considéré et, d'autre part, une méthode qui, tout en permettant le dosage de l'acide phosphorique formé soit sans influence sur la phytine. Il sera possible ainsi de suivre les progrès de l'hydrolyse par les dosages successifs de l'acide phosphorique et de l'inositol libérés en présence de la phytine non hydrolysée. Le problème est complexe car on sait, d'après POSTERNAK⁽⁴⁾, que les conditions de précipitation de la phytine par les sels métalliques rappellent en général celles des phosphates (voir p. 113). C'est ainsi que nous avons tenté d'étudier la possibilité du dosage d'un phosphate par l'urane en présence de phytine: l'expérience nous a conduit à une impossibilité. Nous nous sommes alors adressés aux méthodes colorimétriques de dosage du phosphore et parmi elles aux trois suivantes:

méthode au sulfate de molybdényle de DENIGÈS⁽⁴⁾,

" coeruleo-molybdique de DENIGÈS⁽¹³⁾,

" de BELL & DOISY⁽¹⁾,

mais, malgré des résultats encourageants, nous y avons finalement renoncé.

Nous sommes alors parvenus à une solution nouvelle et satisfaisante permettant le dosage de l'inositol et du phosphore dans une même solution de phytine partiellement hydrolysée. Une étude détaillée de la question nous a conduit, en effet, à utiliser ~~à conduire à la possibilité~~
~~pour le~~
~~titré du dosage de l'inositol par la méthode de FLEURY & MARQUE (22)~~
~~pour celui~~
et du phosphore par la méthode de COPAUX⁽¹¹⁻²³⁾. Nous exposerons donc rapidement, pour chacune de ces méthodes, à la suite de quelques expériences nous avons pu les utiliser au dosage de l'inositol et de

.....

l'acide phosphorique purs, ou mélangés dans les conditions d'une hydrolyse de la phytine, enfin au produit même d'une hydrolyse, en prélevant des parties aliquotes d'heure en heure, jusqu'à obtention de chiffres constants.

DOSAGE DE L'INOSITOL.

Nous rappelons d'abord la technique de FLEURY & MARQUE, (22).

Réactifs nécessaires.-

Solution mercurielle concentrée:

Bichlorure de mercure	10grs, 80
Iodure de potassium	28grs, 80
Eau distillée q.s. pour	100cc.

Solution de soude pure à 30 p.100 en volume:

Soude pure en plaques	300grs.
Eau distillée q.s. pour	1000cc.

Suspension de sulfate de baryum précipité à 10 p.100.

Solution d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume.

" décinormale d'iode.

" " d'hyposulfite de sodium.

Technique .- Dans une fiole conique de 90 à 100cc., introduire:

Solution mercurielle concentrée 7cc,5.

" de soude pure à 30 p.100 en volume 10cc.

Suspension de sulfate de baryum précipité à 10 p.100...10cc.

Solution à doser.

Eau q.s. pour 35cc.

Immerger la fiole dans un bain-marie en pleine ébullition, de

façon que le niveau de l'eau bouillante dépasse largement le niveau du liquide intérieur de la fiole. Au bout de 45 minutes, plonger dans un courant d'eau froide sans agiter. Trois à cinq minutes après, ajouter 20cc. d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume. Refroidir à nouveau et ajouter 20cc. d'une solution décinormale d'iode, Après un contact

de 5 à 10 minutes, en agitant de temps en temps, la dissolution du mercure est en général totale. On s'en rend facilement compte en examinant la fiole par en dessous: en donnant au liquide un mouvement giratoire, la poussière de mercure s'accumule sous forme d'un tourbillon grisâtre très dense se détachant nettement sur le fond blanc du sulfate de baryte. Lorsque tout le mercure a disparu, on titre l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude décinormal.

Remarques. Dans le cas où, le titrage de l'iode terminé, on s'apercevrait que de petites quantités de mercure ont échappé à l'iode, il est toujours possible de rattraper le dosage en ajoutant à nouveau de l'iode titré dont on titrera l'excès après dissolution du reste de mercure".

N° 2 Cyclisation. Nous avons d'abord vérifié sur des solutions aqueuses d'inositol pur à 1 p.100 que la méthode FLEURY & MARQUE fonctionnait régulièrement: nous avons obtenu des chiffres en plein accord avec ceux des auteurs mentionnés.

Pensant à une destruction possible de l'inositol provenant de l'hydrolyse de la phytine, sous l'influence de l'acide sulfurique, au fur et à mesure de sa production, nous avons constaté, qu'après deux heures de chauffage au réfrigérant à reflux, une solution de 25cc. d'inositol à 1 p.100 acidulée par cinquante gouttes d'acide sulfurique pur, voit son titre en inositol baisser de 4 p.100. Au cours de l'hydrolyse, le rendement en inositol diminuera donc d'autant.

Enfin, la chaux devant intervenir comme agent de neutralisation de l'acide sulfurique et de précipitation du calcium et du magnésium, par la suite, au cours de l'isolement de l'inositol, il importait de constater qu'elle n'influencait pas le dosage de l'inositol par la méthode FLEURY & MARQUE: nos expériences nous ont montré que cette crainte n'était pas fondée.

En possession de ces renseignements, il nous a été possible d'.....

appliquer la méthode de FLEURY & MARQUE au dosage de l'inositol au cours de sa production.

Dans un ballon Pyrex, on introduit successivement:

Phytine non desséchée.....4grs, 2895=3grs, 773 de phytine sèche.

Acide sulfurique pur à 93 p.IOO, D = I,833..60grs, 523 ou 33cc.

Eau distillée q.s. pour 100cc.

~~mélange proportionnel à ceux utilisés pour les essais colorimétriques, tenant en suspension un précipité blanc.~~ On réunit le ballon à un réfrigérant à reflux après avoir ajouté au liquide des fragments de porcelaine. On chauffe et l'on obtient ainsi un liquide brunâtre et trouble dont le point d'ébullition est de III8°. L'ébullition est régulière; toutefois, on observe quelques soubresauts après 1h,30 de chauffage.

Toutes les heures, on laisse refroidir, en s'aidant au besoin d'un courant d'eau et l'on prélève 5cc. de liquide hydrolysé. On poursuit ainsi l'opération jusqu'à ce que deux dosages successifs de l'inositol fournissent deux chiffres concordants.

deux Technique de dosage de l'inositol provenant de l'hydrolyse de la phytine.- En raison de l'optimum de sensibilité de la méthode FLEURY & MARQUE pour des doses comprises entre I ~~à~~ 20 milligrammes de polyalcool et du volume final des essais égal à 35cc., le calcul montre que ces conditions se trouvent réalisées par la mise en oeuvre d'environ 0cc,5 du liquide hydrolysé ci-dessus dont on détermine une fois pour toutes, dans chaque série d'expériences, l'acidité sur 5cc. par rapport à la solution de soude à 30 p.IOO, soit, par exemple, 8cc,3. Par conséquent:

Toutes les heures, après refroidissement du liquide, introduire dans un ballon jaugé de 100cc.:

Solution de phytine hydrolysée 5cc.

" de soude pure à 30 p.IOO en volume, environ...8cc³

Eau distillée q.s. pour 100cc.

Filtrer s'il y a lieu et prélever ² prises d'essais de 10cc.
Procéder alors au dosage de l'inositol, d'après la technique de
FLEURY & MARQUE, en introduisant dans un ERLLENMEYER de 100cc.:

Solution mercurielle concentrée 7cc50

" de soude pure à 30 p.100 en volume 10cc.

Suspension de sulfate de baryum précipité à 20p.100..5cc.

Solution à doser au 1/20 10cc.

Eau distillée q.s. pour 35cc. soit 2cc50

du Calcul.- On utilise les résultats des expériences réalisées par MARQUE sur des solutions d'inositol pur : on peut en déduire qu'une consommation de 0cc,73I de solution décinormale d'iode correspond à l'oxydation de 1 milligramme d'inositol.

Soit v le volume de solution décinormale d'iode consommé.

La quantité p d'inositol oxydé correspondant sera de:

$$P = \frac{0gr,001 \times v}{0,73I} ,$$

contenu dans 0cc,50 de solution mère. Le poids P' d'inositol libéré pour 100cc. de solution sera de:

$$P' = \frac{0gr,001 \times v \times 100}{0,73I \times 0,5} ,$$

correspondant à 3grs,773 de phytine, soit, pour 100 grammes:

$$P' = \frac{0gr,001 \times v \times 100 \times 100}{0,73I \times 0,5 \times 3,773} = \frac{v \times 10}{1,379} = v \times 7,25I4 .$$

du Remarques.- 1°) Au cours de tous les dosages, il se produit, au moment de l'affusion de l'iode, une odeur caractéristique d'iodoforme, subsistant après saturation de l'iode restant par l'hypo-sulfite de sodium.

2°) La réduction de la liqueur mercurielle n'a commencé à être macroscopiquement visible qu'après deux heures d'hydrolyse. La poussière de mercure réduit est presque constamment mélangée à un précipité pulvérulent ocreux.

Résultats. - Le tableau suivant indique les chiffres obtenus qui sont très constants:

Durée de l'hydrolyse.	Cm ³ d'iode N/IO consommés.			chiffre adopté
5	4 I	4 2	4 3	4
I heure	0,05	0,05	0,10	0,05
2 heures	0,50	0,60	0,70	0,60
3 heures	0,90	0,90	0,95	0,90
4 heures	1,25		1,30	1,25
5 heures	2,00	2,10	2,10	2,10
6 heures	2,80	2,70	2,75	2,75
7 heures	2,75	2,75	3,00	2,75

DOSAGE DU PHOSPORE.

Principe. - Nous rappelons, en premier lieu, le principe et la technique de la méthode COPAUX. (11)

Principe. - Si une solution aqueuse d'acide phosphorique, additionnée d'un autre acide (sulfurique, chlorhydrique, azotique) et de molybdate alcalin est agitée avec un excès d'éther, il se forme de l'acide phosphomolybdique qui, uni à l'éther et à l'eau, se sépare sous forme d'un liquide jaune très dense de composition à peu près constante. Le fait que 1 milligramme de P₂O₅ traité dans ces conditions est nettement précipité sous forme d'une gouttelette d'environ 1/20 de cc. a déterminé COPAUX à l'utiliser pour doser le phosphore.

Matériel. - L'appareil nécessaire est constitué par une ampoule formée

d'une boule de verre d'une capacité de 60 cc. portant, d'une part, un col long de 1cm. environ à bord dressé et, à l'extrémité opposée, une douille d'une longueur de 10cms. et d'un diamètre tel que sa capacité soit de 1cc,5 environ. Cette douille porte des divisions représentant un vingtième de cc. ce qui correspond à peu près à 1mgr de P^{20^5} .

Un centrifugeur électrique ou à main encerclant l'ampoule est également indispensable.

Réactifs. Les réactifs sont:

1°) Une solution de molybdate de sodium préparée en dissolvant à chaud 100grs. d'anhydride molybdique dans 32grs. de carbonate de sodium sec dissous dans l'eau; on complète à un litre.

La dissolution de l'anhydride molybdique est assez laborieuse. Si cette fois, la conservation de ce réactif est mauvaise, au bout d'une semaine, il se forme un précipité blanc dont le

2°) De l'éther exempt d'alcool (éther officinal, $D=0,720$).

3°) Une solution type de phosphate monopotassique pur à 3grs,778 pour 1000 (représentant 2grs. P^{20^5} par litre).

Technique. - La solution à doser ayant un volume de 10 à 15cc. et ne contenant pas plus de 30mgrs. de P^{20^5} , est introduite dans l'ampoule, additionnée de 3cc. d'acide azotique à 36°B ($D=1,332$) et de quelques cc. d'éther de façon à ce que, après saturation, il en surnage une couche de 3 à 4mm. (6 à 8cc. d'éther). L'ampoule fermée par un bouchon de liège est agitée fortement; on y ajoute alors progressivement, par fractions de 3cc., la solution de molybdate de sodium, en agitant fortement après chaque addition, et centrifugeant une minute jusqu'à ce que deux lectures successives sur l'ampoule indiquent le même volume. On opère dans les mêmes conditions avec la solution type de phosphore en utilisant un volume de cette solution représentant une quantité de phosphore voisine de celle trouvée dans l'opération précédente. Connaissant la quantité de phosphore introduite dans le second cas, et les volumes lus dans les deux expériences, on calcule facilement par une simple règle de trois, la quantité inconnue de phosphore contenue dans la première expérience.

...

Il va de soi qu'en exécutant, en même temps, une série de dosages portant sur des quantités de phosphore de même ordre de grandeur, une seule opération avec la solution étalée suffit comme terme de comparaison, pourvu que la température reste à peu près constante, ce que l'on obtient par immersion partielle des ampoules, pendant 5 minutes, dans un bain d'eau courante où elles restent parfaitement verticales.

Les quantités de réactifs molybdique varient avec la quantité de phosphore à doser, de 5-10cc. pour 2 à 4 mgrs. de P_2O_5 jusqu'à 15-17cc. pour 30 mgrs. de P_2O_5 .

Avant d'utiliser cette méthode au dosage du phosphore sur le produit de l'hydrolyse de la phytine, nous avons vérifié que la phytine est pratiquement sans action sur le molybdate de sodium: on trouve par exemple, que pour 0gr,1705 de P_2O_5 en puissance, on retrouve seulement 0gr,008 P_2O_5 , quantité négligeable, qui peut d'ailleurs aussi bien provenir des impuretés de la phytine.

Nous nous sommes assurés ensuite que l'on retrouvait intégralement, et sans excès, le phosphore minéral mélangé à la phytine: ainsi 0gr,0044 P_2O_5 pour 0gr,005 introduits.

Enfin, nous avons préparé un milieu reproduisant la composition fidèle d'une solution de phytine hydrolysée, c'est à dire une solution d'acide inositol et de phosphate potassique répondant à la formule de la page 118. Si l'on chauffe un tel mélange pendant 7 heures au réfrigérant à reflux, ce qui amène le brunissement du liquide, on constate une perte en inositol de 15grs,098 pour 100: nous avons déjà constaté un fait analogue, mais moins accentué, pour un liquide peu acide (117). L'expérience montre d'ailleurs que la destruction de l'inositol est due au chauffage en présence d'une forte concentration en acide, car, pour un liquide non chauffé, la perte est nulle. Quant au phosphore on le retrouve intégralement (1gr90 pour 1gr,86 introduit), ce qui

exclut la possibilité de formation d'éthers phosphoriques entre l'inositol et l'acide phosphorique.

La méthode de COPAUX permet donc le dosage du phosphore sur le produit de l'hydrolyse de la phytine. Nous avons opéré sur la solution dont la formule figure page 118, à partir de la quatrième heure, le volume de solution à faire intervenir étant calculé de façon à ne pas faire agir plus de 30 milligrammes P^{20}_5 .

La prise d'essai est donc déterminée, en principe, d'après la quantité d'inositol dosée en même temps, en tenant compte du fait qu'à 180grs. d'inositol correspondent 426grs. P^{20}_5 . Mais, dans ces conditions, en raison de la destruction d'une partie de l'inositol après sa formation, la quantité de P^{20}_5 calculée est trop forte et se ~~trouve~~ trouve en dehors de la limite supérieure de sensibilité de la méthode de COPAUX. Nous avons alors adopté comme valeur de la prise d'essai, 1cc., volume qui nous a toujours donné satisfaction.

Il y a lieu de remarquer aussi que la solution à doser renfermant une certaine quantité d'acide sulfurique, il convient d'en tenir compte et de diminuer le volume d'acide azotique proportionnellement au poids d'acide sulfurique introduit. Nous avons donc admis le principe que "pour un gramme d'acide sulfurique, il faut enlever 1cc,5 d'acide azotique", sachant aussi que 1cc. de liquide hydrolysé renferme $\frac{56\text{grs},286}{100}$ ou 0gr,56 SO_4H^2 pur à 100 p.100. Pour un poids p d'acide sulfurique, il faudra enlever: $1cc,5 \times p$ ou $1cc,5 \times 0,56 = 0cc,84$ d'acide azotique. Le volume d'acide azotique à mettre en œuvre sera de: $3cc.-0cc,84 = 2cc,16$ ou, 2cc,20 environ.

d) Technique de dosage du phosphore provenant de l'hydrolyse de la phytine. - Toutes les heures, après refroidissement du liquide hydrolysé en prélever 1cc. qu'on introduit dans l'ampoule de COPAUX avec 14cc,80 d'eau distillée, 2cc,20 d'acide azotique et 8cc. d'éther. On continue suivant la technique de COPAUX, en opérant dans les mêmes conditions

avec la solution type de phosphore en quantité telle qu'on opère sur une quantité $P^{2+}O_5$ voisine de celle à doser. On ajoute 3cc. d'acide azotique, 8cc. d'éther et quantité d'eau suffisante pour 26cc.

Calcul. - Soit v le volume de l'acide phosphomolybdique lu dans l'ampoule témoin, v' le volume correspondant dans l'ampoule contenant le liquide à doser et p le poids de $P^{2+}O_5$ mis en œuvre comme témoin. Ayant opéré sur Icc. d'hydrolysat, Icc. de ce liquide contiendra un poids p' de $P^{2+}O_5$ égal à :

$$p' = \frac{p \times v'}{v}$$

Le poids de phosphore correspondant sera de :

$$\frac{p \times v' \times 31}{v \times 71},$$
 correspondant à 0gr,03774 de phytine sèche

Par suite, 100grs. de phytine fourniront :

$$\frac{p \times v' \times 31 \times 100}{v \times 71 \times 0,03774}$$
 grs. de phosphore.

Remarques. - 1°) Tant que le molybdate de sodium n'est pas en excès, il se forme, avant agitation, au sein de la liqeur, un précipité jaune. Dès qu'il est en excès, il se fait un précipité blanc (anhydride molybdique?) soluble dans le liquide par agitation, indiquant qu'on a précipité la totalité du phosphore. À la limite de saturation, on peut constater la formation des deux précipités avec un excès de réactif.

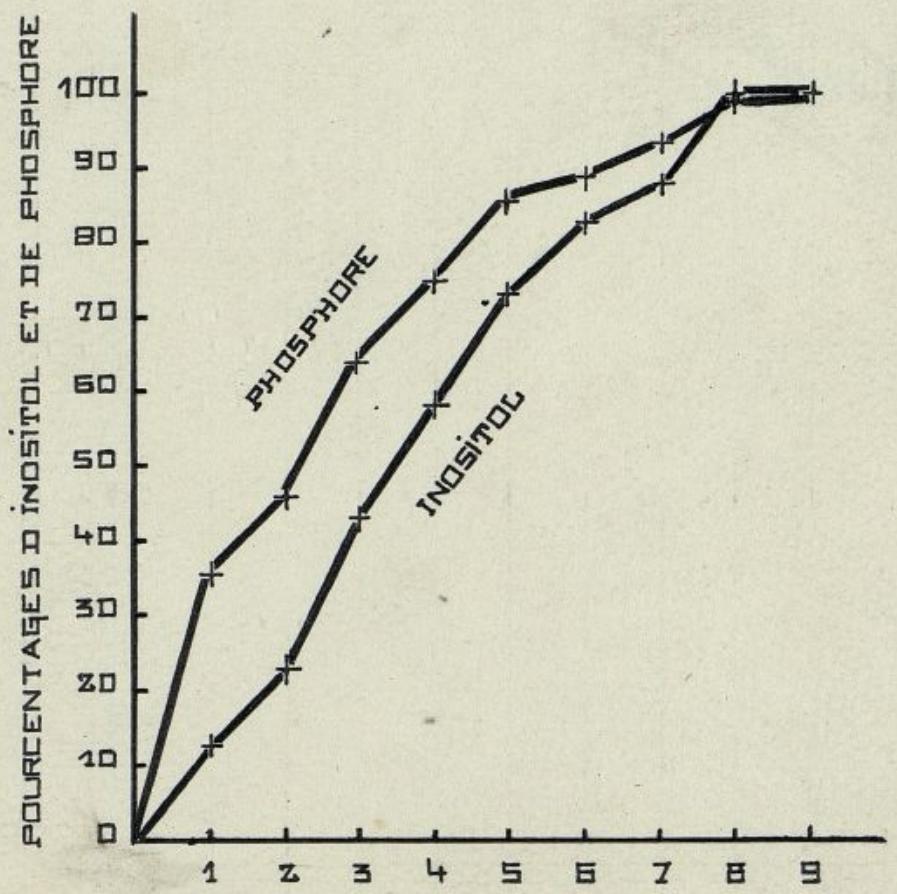
2°) Notons également que lorsqu'il y a un excès de molybdate de sodium, le ménisque convexe de l'acide phosphomolybdique devient plan.

3°) Enfin, le liquide surnageant l'acide phosphomolybdique, et surmonté par l'éther en excès, est d'abord trouble, puis opalescent et enfin limpide, quand on a précipité la totalité du phosphore.

Résultats. - On les trouvera dans le tableau de la page 126, qui comporte aussi les résultats des dosages correspondants de l'inositol. Enfin, ce tableau indique également les résultats des dosages du phosphore et de l'inositol obtenus au cours d'une seconde hydrolyse complète de la phytine, sur un mélange et dans des conditions identiques.

Log
796

860



HYDROLYSE DE LA PHYTINE

← Réduire à 10 cm →

Fig 3

6609/1
Vendredi 9/4

à celles indiquées page 118. On a calculé, pour le phosphore et l'inositol, les quantités libérées pour 100 grammes de ces corps, aux différents temps, la valeur 100 étant attribuée aux quantités de phosphore et d'inositol maxima trouvées à la fin de l'hydrolyse. Ces pourcentages (dans le cas de la 2ième hydrolyse seulement) ont servi à l'établissement des courbes suivantes! ^{de la Fig 31/ une courbe} voir page 125 établies en fonction de la durée de l'hydrolyse. Leur examen montre que les quantités de phosphore et d'inositol libérées ne sont pas rigoureusement proportionnelles entre elles. Les courbes ont une allure assez régulière.

Notons que pour la seconde hydrolyse, on devrait trouver environ 21grs,627 p.100 de phosphore (voyez analyse de la phytine page 114) et, par suite, 20grs,929 p.100 d'inositol. Or, après 9 heures d'hydrolyse, on trouve 24grs,377 p.100 de phosphore et 21grs,727 d'inositol, soit un excès. Il faut admettre, dans ces conditions, une légère concentration de l'hydrolysate, malgré les précautions dont on s'est entouré.

Enfin, si l'on établit le rapport de l'inositol au phosphore libérés, rapport égal, d'après POSTERNAK, à $\frac{180}{186}$, soit 0,967, on obtient dans le cas de la 1ère hydrolyse, au bout de 5, 6, ^{et} 7 heures, les chiffres suivants:

$$0,717. 0,860. 0,831.$$

Les chiffres correspondants pour 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, et 9 heures, dans le cas de la seconde hydrolyse sont:

$$0,327. 0,441. 0,599. 0,692. 0,759. 0,829. 0,837. 0,901. 0,891.$$

On en déduit que:

I°) La valeur des rapports croît avec la durée du chauffage, et tend vers la valeur assignée par POSTERNAK, d'après son équation d'hydrolyse, ce qui est en faveur de la libération plus rapide du phosphore par rapport à l'inositol. Ce fait peut être dû à la formation d'un corps intermédiaire n'agissant pas sur le réactif mercuriel et qui serait à son tour décomposé en donnant de l'inositol.

Fig
3

Durée de l'hydrolyse en heures.	Grammes d'inositol libérés pour 100grs. de phytine.	Pourcentage d'inositol libéré par rapport à l'inositol totallement libéré.	Grammes de phosphore lié par rapport à l'inositol libéré pour 100grs. de phytine.	Pourcentage de phosphore lié au phosphore totallement libéré.
1	0,318	4	1,621	5
2	4,240	21,617		
3	6,360	32,427		
4	9,011	45,944		
5	14,842	75,674	20,673	87,604
6	19,613	100,000	22,793	96,592
7	19,613	100,000	23,598	100,000
1	2,861	13,167	8,744	35,869
2	5,034	23,169	11,393	46,736
3	9,379	43,167	15,633	64,130
4	12,665	58,291	18,282	74,996
5	15,898	73,171	20,932	85,867
6	18,018	82,929	21,727	89,129
7	19,077	87,803	22,787	93,477
8	21,727	100,000	24,112	98,912
9	21,727	100,000	24,377	100,000

1^{re} hydrolyse2^{me} hydrolyse

2°) Les chiffres déterminés pour les deux hydrolyses se correspondent.

3°) Enfin, la valeur maximale du rapport atteinte, est 0,901 pour 8 heures d'hydrolyse. Elle indique le terme de la réaction, puisqu'
~~diminue~~
elle ~~détermine~~ après, probablement encore en raison de la destruction de l'inositol. Elle confirme sensiblement le chiffre de 0,967 fixé par POSTERNAK, sans l'atteindre, par suite de la perte en inositol.

Conclusions.- Les faits qui précédent confirment l'équation d'hydrolyse de la phytine établie par POSTERNAK, à savoir son dédoublement en 6 molécules d'acide phosphorique et une molécule d'inositol; mais, il semble que la formation de l'inositol ne soit pas immédiate et procède de la décomposition d'un ou plusieurs corps intermédiaires.

L'hydrolyse de la phytine est complète en 8 heures, dans les conditions de l'expérience, mais elle s'accompagne d'une destruction sensible de l'inositol.

Nous utiliserons ces connaissances à la préparation d'un échantillon d'inositol pur.

p.e c. PRÉPARATION DE L'INOSITOL PUR.

Principe.- Sous l'action de l'acide sulfurique, dans des conditions de concentration, de température et de milieu définis, l'hydrolyse quantitative de la phytine en acide phosphorique et inositol est complète après 8 heures d'ébullition, sans perte considérable d'inositol-

Le polyalcool s'étant formé au sein d'un liquide fortement concentré en acide sulfurique, il est procédé à la neutralisation de ce dernier au moyen de la chaux.

Une filtration suivie de lavages à l'eau ont pour effet d'éliminer la presque totalité du sulfate de calcium, de la chaux et des phosphates de calcium et de magnésium.

Un traitement de la solution aqueuse au gaz carbonique amène la précipitation de la totalité de la chaux à l'état de carbonate ~~que~~ que l'on conserve en tant qu'agent de division en vue de l'épuisement à venir. Finalement, après évaporation, on obtient un résidu formé surtout de sulfate et de carbonate de calcium et d'inositol, avec de petites quantités de sulfate et de phosphates de magnésium et de calci ^{dans un appareil de Kumagawa} ~~um.~~ ^{Boillant}

Un épuisement convenable de la masse ^{après refroidissement} par l'alcool à 80° fournit immédiatement des cristaux d'inositol pur.

Mode opératoire. - Nous avons mis en œuvre, au cours de cette opération, 59grs,4 de phytine purifiée CIBA, après avoir calculé les quantités d'acide sulfurique et d'eau à faire intervenir, d'après la formule de la page 118, soit, 838grs, $\text{SO}_4 \text{H}_2$ à 93 p.100, ou sensiblement 455cc.; pour l'eau, on a complété, environ, à 1385cc.

La quantité de chaux nécessaire à la saturation ultérieure de l'aci de sulfurique a été déterminée sachant qu'à 98grs $\text{SO}_4 \text{H}_2$ correspondent 56 grs. CaO. En supposant qu'après hydrolyse, l'acide sulfurique se retrouve intégralement, c'est à dire, si l'on ne tient pas compte de la quantité d'acide combinée au calcium et au magnésium, il a fallu utiliser environ 500grs. de chaux.

L'ensemble des traitements indiqués nous a fourni un rendement total de 5gr,25 d'inositol.

Caractères. - Cristaux incolores, de saveur douce, sans action sur la lumière polarisée, donnant les réactions de SCHERER et de GALLOIS, fondant à + 219° (n.c.).

Conclusions. - L'ensemble de tous ces essais nous permet de confirmer la teneur de la phytine en phosphore, calcium et magnésium, ainsi que l'équation de son hydrolyse par l'acide sulfurique donnée par POSTERNAK. L'utilisation des méthodes de COPAUX et de FLEURY & MARQUE pour le dosage du phosphore et de l'inositol issus de l'hydrolyse semblent démontrer cependant que la formation de l'inositol n'est

pas immédiate et procède de la décomposition d'un ou plusieurs corps intermédiaires. Mais, dans les conditions de concentration et de milieu définies, l'hydrolyse de la phytine est complète après 8 heures d'ébullition sans perte considérables d'inositol, que l'on peut extraire de son milieu générateur d'une façon relativement simple, à l'état de pureté.

TROISIEME PARTIE.

VERIFICATION ET EXTENSION DE LA
REACTION DE MALAPRADE.

Les données acquises précédemment nous permettent d'aborder l'étude de la réaction de Malaprade.

Un premier chapitre sera consacré à la vérification sur un polyalcool qui s'y prête particulièrement bien : notre choix s'est fixé sur le mannitol.

Un second chapitre comportera la vérification et l'extension de la réaction de MALAPRADE à d'autres polyalcools.

C H A P I T R E ~~T E R~~ PREMIERVÉRIFICATION DE LA RÉACTION DE
MALAPRADE SUR LE MANNITOL.

Nous avons suivi, dans ce but, la technique indiquée au chapitre 3, 1^{ère} partie, pour le dosage de l'acide périodique disparu, du formol et de la somme formol+acide formique; mais avec plus de détails et en variant les concentrations. En outre, nous nous sommes astreints à isoler et caractériser l'acide formique.

DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE
EN FONCTION DE LA DURÉE DE L'OXYDATION.
a) MÉTHODE DE MALAPRADE.

Nous avons opéré sur deux solutions de mannitol M/400 et M/40, en utilisant, pour leur oxydation, les solutions correspondantes de periodate de sodium M/80 et M/40.

En raisonnant comme il a été dit pages 34-33, rappelons que 20cc. de periodate de sodium M/80 (3grs,675 p.I000), ou 10cc. de periodate M/40 (7grs,35 p.I000), peuvent oxyder, au maximum, 20cc. de mannitol M/400 ou 2cc. de mannitol M/40. Pour laisser subsister un excès d'acide périodique, on ne fera intervenir que 15cc. de mannitol M/400 ou 1cc,50 de mannitol M/40.

M/80 M/40 $\frac{132}{80}$ M/400 $\frac{132}{40}$

On prépare donc les 2 mélanges suivants:

solution de periodate trisodique neutralisée.	140cc (M)	70cc (M)
	80	40
" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume	7cc	7cc
" de mannitol	105cc (M)	10cc,50 (M)
	400	40
Eau distillée.....	28cc.	52cc,50

Le premier permet d'effectuer 7 prélèvements de 40cc. correspondant à 20cc. de periodate M/80 et 10cc. de mannitol M/400; le second permet également 7 prélèvements de 20cc. correspondant chacun à 10cc. de periodate M/40 et 1cc,50 de mannitol M/40.

a) On commence par titrer à l'hyposulfite l'iode libéré par action de 4cc. d'iodure de potassium à 20 p.100 et de 1cc. d'acide sulfurique à 20 p.100 sur 20cc. de solution de periodate M/80 ou 10cc. de periodate M/40, selon le cas, quantités correspondant aux prélèvements effectués.

b) Après 0,5,15,30,60,90 et 120 minutes de contact, on prélève 40 ou 20cc. des mélanges en cours d'oxydation, selon le cas, et contenant les mêmes volumes de periodate que pour l'essai a. On ajoute 4cc. d'iodure de potassium à 20 p.100 et on titre l'iode libéré à l'hyposulfite.

La différence ~~pages~~ entre les deux lectures d'hyposulfite indique la quantité d'acide périodique réduit (~~page~~). En appliquant la formule $\frac{v \times M}{20 \times V \times p}$ (pages 85-86), on en déduit le nombre d'atomes d'oxygène fixés par une molécule de polyalcool.

Les résultats sont les suivants:

Composition et caractères des mélanges.	Durée de l'oxydation en minutes.	cm ³ d'iode décinormal consommés (théorie 3cc,75).	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de mannitol.
Mannitol M/400 - Iodide M/80. Température +16°.	0 (soit environ 2m)	3,46 5	4,613 6
	5	3,46	4,613
	15	3,56	4,746
	30	3,56	4,746
	60	3,65	4,866
	90	3,64	4,853
	120	3,62	4,826
Mannitol M/400 - Iodide M/80. Température +16°.	0	3,35	4,466
	5	3,45	4,600
	15	3,51	4,680
	30	3,58	4,773
	60	3,57	4,760
	90	3,61	4,813
	120	3,60	4,800

L'examen des chiffres trouvés montre que:

1°) L'oxydation du mannitol par l'acide périodique, en milieu sulfurique, est fonction du temps. Au temps zéro, soit environ 2 minutes, la réaction est déjà très avancée. Elle évolue ensuite beaucoup plus lentement. On peut l'admettre comme achevée au bout de 1h,30 à la température de l'expérience (+16°).

2°) L'oxydation maxima correspond à la consommation de 4,813 à 4,866 molécules d'acide périodique ou atomes d'oxygène, chiffres très voisins de 5 obtenu par MALAPRADE.

3°) La réaction est la même en solution diluée ou concentrée.

4°) En l'absence de mannitol, l'acide périodique subsiste intégralement après deux heures de contact, en milieu acide.

b) MÉTHODE À L'ACIDE ARSENIEUX.

Nous avons appliqué cette méthode à des solutions diluées et concentrées. Relativement aux premières, nous rappelons ici des dosages effectués précédemment sur 3cc. de mannitol M/40 ainsi que d'autres relatifs à 1,2 et 3cc. de mannitol M/40. En outre, nous avons effectué, dans les conditions habituelles, après 2h,30, 22h. et 23 heures de contact, le dosage de l'acide périodique sur les mélanges suivants:

Solution de periodate trisodique M/40 20cc.

" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume... 2cc.

" de mannitol M/40 nec.

Eau distillée q.s. pour 25cc.,

n étant égal à 0, 1, 2 et 3.

Relativement aux solutions concentrées, utilisées dans le but de confirmer les résultats ^{acquis} et de constater si les méthodes analytiques employées restaient valables, nous avons opéré sur des quantités identiques aux précédentes, mais en augmentant leur

leur concentration du simple au quadruple, pour n'amener aucune modification dans les techniques. On a donc dosé, après 20, 20h, 30 et 22 heures de contact, l'acide périodique en excès dans les mélanges suivants:

Solution de periodate trisodique M/10 à 29grs,40 p.I000.... 5cc.

" d'acide sulfurique à 20 p.I00 en volume..... 2cc.

" de mannitol M/10 à 1gr,82 p.I00 nec.

Eau distillée q.s. pour 8cc,

n étant égal à 0,025, 0,50 et 0,75.

En introduisant la valeur de la diminution de lecture à l'iode dans la formule de la page 85-86, on en déduit le nombre de molécules d'acide périodique ou d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de mannitol.

Remarquons que certains essais, mais non les témoins, peuvent donner lieu, avec le temps, en fin de dosage, à une libération d'iode légère, croissant avec le temps, surtout dans le cas où le mannitol, en plus grande quantité, amène la formation de plus d'acide formique. On peut faire disparaître cet iode libéré par addition de quelques gouttes d'hyposulfite décinormal ou mieux de dimédon, qui se charge de décolorer l'iode.

L'ensemble des résultats est fourni par les tableaux suivants:

fait

Cm ³ de solution de mannitol M/40 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'acide arsenieux décinormal consommés.	Trouvé.	Théorie.	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de mannitol.
3	4	7,44	7,50	5 1/2	4,96
2	2	4,94	5,00		4,94
I		2,47	2,50		4,94
		7,28			4,85
3		7,40	7,50		4,93
2	2 1/2	4,84	5,00		4,84
		4,89			4,89
I		2,48	2,50		4,96
		2,49			4,98
3	21	7,40	7,50		4,93
3		7,33	7,50		4,88
2	22	4,90	5,00		4,90
I		2,51	2,50		5,02
3	23	7,54	7,50		5,02
2		5,05	5,00		5,05
I		2,53	2,50		5,06

Cm3 de solu- tion de manni- tol M/10 mis en oeuvre - (periodate M)	Durée de l'oxydation en heures.	Cm3 d'acide arsénieux décinormal consommés.	Nombre d'atomes d'oxygène consom- més par une molécule de mannitol.	
		Trouvé.	Théorie.	
0,75	4	7,41	7,50	4,94
0,50	20	4,74	5,00	4,74
0,25		2,38	2,50	4,76
0,75		7,46	7,50	4,97
0,50	20 <u>1</u> / <u>2</u>	4,86	5,00	4,86
0,75		7,46	7,50	4,97
0,50	22	5,08	5,00	5,08
0,25		2,58	2,50	5,16

Les chiffres trouvés confirment celui de 5 atomes d'oxygène obtenu par MALAPRADE; on n'observe pas de différence pour des doses variables de mannitol; les variations dans la concentration en mannitol et periodate ne permettent pas non plus de déceler une allure différente de la réaction.

158

DOSAGE DU FORMOL. a) MÉTHODE MERCURIMÉTRIQUE.

Mal

Nous avons utilisé l'iodomercurate de potassium, d'une part, pour la recherche et le dosage du formol dans l'une des deux séries d'essais oxydés à h.30 et sur laquelle on a déjà dosé l'acide périodique au moyen de l'acide arsénieux. La même méthode a été appliquée, d'autre part, à des solutions contenant Icc. de mannitol M/40, après 120 et 140 heures d'oxydation et sur lesquelles on dosera, en outre, la somme formol + acide formique (voir ci-dessous). Les résultats sont les suivants:

Cm3 de solution de mannitol M/40 mis en œuvre (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures.	Cm3 d'iode décinormal consommés.	Trouvé.	Théorie.	Nombre de molécules de formol produites pour une molécule de mannitol.
1	4	1,09	1,00	2,180	5/2
2	2 <u>1</u> / <u>2</u>	2,14	2,00	2,140	
3		3,26	3,00	2,173	
120		0,94		I,880	
I		1,00		2,012	
140		0,88	1,00	I,772	
		0,87		I,752	
		0,93		I,860	

Il ressort de l'examen du tableau ci-dessus qu'une molécule de mannitol fournit sensiblement deux molécules de formol. Il y a intérêt à ne pas laisser évoluer les solutions trop longuement, car le formol semble se détruire en petite quantité.

b) MÉTHODE AU DIMÉDON.

Nous avons utilisé le dimédon pour la recherche et le dosage du formol dans les solutions diluées oxydées 2h30 et 23 heures de la page 134 et sur lesquelles on a déjà effectué le dosage de l'acide périodique à l'acide arsénieux. Un essai complémentaire relatif aux solutions concentrées de la page 135, a également été pratiqué dans les mêmes conditions.

On ajoute aux différents essais, une quantité de dimédon en solution aqueuse à 0gr,40 p.100, égale à 20 fois les quantités de formol escomptées (0gr,0015-0gr,0030-0gr,0045): la précipitation du produit de condensation s'effectue en deux ou trois minutes; elle est d'autant plus rapide et notable qu'on a mis plus de mannitol en œuvre. La formation des précipités étant en faveur de la présence du formol dans les solutions, on laisse en repos 24 heures, puis on les recueille sur de petits creusets GOOCH séchés et tarés; on lave à l'eau distillée et l'on sèche à 110°-115°, jusqu'à poids constant.

Les tableaux suivants indiquent les résultats obtenus:

Cc. de so- lution de mannitol mis en 40 oeuvre. (periodate M/40).	Durée de l'oxyda- tion en heures.	Cc. de so- lution de l'oxyda- tion en heures.	Poids en grammes du précipité de méthylène dimédon	Point de fusion	Nombre de molécules pour 100 grs. de formol do- methylénoduites sés.	Erreur	
						(Théorie: +188-189°)	
						diméthane par une molécule! de mannitol (théo- rie deux).	
	2 I 2		0,0125		I,70	-14,66	
I		7,50		0,0146			
23	A	S	6,0III	A	4	I,52	-24,00
					+188°		
	2 I 2		0,0264		I,80	-9,66	
2		15,00		0,0292			
	23		0,0248		I,69	-15,33	
	2 I 2		0,0384		I,75	-12,44	
3		22,50		0,0438			
	23		0,0397		+188°		
					I,80	-9,55	

fact

Cc. de so ₄ lution de mannitol (periodate M ₂ IO).	Durée de l'oxydation dimédon à en oeuvre heures.	Cc. de so ₄ lution de l'oxydation dimédon à en 0,40 p.IOO intervenus.	Poids en grammes du précipité de méthylène+molécules diméthane après 4 heu res d'étuve à +I00-I10°.	Nombre de molécules formol produites par I molécule de mannitol (théorie: 2).		Erreur pour I00 grs. de formol dosés.
				Trouvé.	Théorie.	
0,25	20 1/2	7,50	0,0135	0,0146	I,84	-8,00
	20		0,0238		I,62	-I8,66
0,50	20 1/2	15,00	0,0261	0,0292	I,78	-I0,66
5	22 5	5	0,02355	5	I,60 6	-I9,66 5
	20		0,0388		I,76	-II,55
0,75	20 1/2	22,50	0,0400	0,0438	I,82	- 8,89
	22		0,0331		I,51	-24,44

Etant donné que les précipités obtenus sont bien des produits de condensation du formol avec le dimédon, en raison de leur point de fusion voisin de + I89°, les résultats précédents montrent que, tous calculs effectués, une molécule de mannitol fournit une quantité de formol voisine de deux molécules. Toutefois, par rapport aux dosages effectués aux moyen de l'iodomercurate de potassium sur les mêmes solutions, après un temps d'oxydation égal, on constate un déficit égal, en moyenne, à I4,4 p.IOO du poids de formol escomptés, tandis que la méthode mercurielle ~~fourni~~-donne des erreurs par excès. On pourrait expliquer ces résultats, en admettant que l'oxydation donne lieu, à côté du formol, à la formation de produits secondaires ou intermédiaires qui seraient plus réducteurs que le formol.

.....

Les résultats obtenus en solutions concentrées précisent et confirment ceux obtenus en solutions diluées. Les erreurs sont voisines:

I4,2 p.100 dans le second cas, contre I4,5 dans le premier. En solution concentrée, les méthodes à l'acide arsénieux et au dimédon subsistent donc sans modification, à condition, toutefois, dans ce dernier cas, de rappeler l'importance du refroidissement du liquide dans l'eau glacée, au moment de la neutralisation et de l'agitation modérée au cours de la précipitation, pour ne pas s'exposer à obtenir des précipités difficiles à séparer, en raison de leur ténuité.

DOSAGE DE LA SOMME FORMOL+ACIDE FORMIQUE.

Nous avons appliqué notre technique de dosage, telle qu'elle est indiquée pages 89 à 95, à Icc. de mannitol M/40. Deux séries de dosages ont été effectuées: la première, à partir de Icc,50 de mannitol M/40, avant dilutions convenables, la seconde, à partir de Icc,50 de mannitol M/20. Nous rappelons, en effet, que pour la possibilité et la commodité d'application de la technique, nous avons décidé de ramener en toutes circonstances les dosages à la mise en œuvre de 10cc. de periodate M/40 pouvant oxyder, au maximum, 2cc. de mannitol M/40. Pour avoir la certitude de l'existence d'un excès d'acide périodique, nous avons adopté l'intervention de Icc,50 de mannitol M/40 pour l'oxydation. En réalité, nos deux séries de dosages correspondent à des solutions de concentration variant du simple au double, au moment de l'oxydation, diluées ensuite convenablement, pour le dosage, de façon à correspondre à 10cc. de periodate M/40 et à Icc. de mannitol M/40. Les résultats sont les suivants:

Cm ³ de solution de mannitol M/40 mis en oeuvre.	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ de permanganat décinormal consommés (théorie: 4cc.)	Nombre de molécules de formol et d'acide formique produites par une molécule de mannitol (théorie: 6).
		3,75	5,62 5,012 $3,98 + 1,77 = 5,75$ 6
92		3,72	5,58 5,272 $3,98 + 1,77 = 5,75$
I		3,61	5,41 5,705 $3,10 + 1,86 = 5,36$
		3,80	5,8 6,100 $3,84 + 1,88 = 5,72$
72		3,77	5,65 6,051 $3,54 + 1,81 = 5,35$

Calcul: $5,62 + 5,58 + 5,41 + 5,65 = 22,26$ *voisins de*

Ces chiffres sont identiques à ceux donnés par MALAPRADE; leur valeur moyenne est de 5,612. La moyenne des dosages du formol par le réactif de NESSLER étant de 1,971 molécule et celle au moyen du dimédon de 1,711 molécule, ~~et toute part~~, il en résulte qu'une molécule de mannitol fournit $\frac{3,64}{3,64} \frac{3,90}{3,90}$ à $\frac{4,277}{4,277}$ molécules d'acide formique, selon que l'on établit la différence par rapport aux dosages mercuro-métrique ou au dimédon.

Au cours des essais qui précèdent, nous avons donc montré, par l'emploi de l'acide arsénieux et de l'iodure de potassium ~~en milieu~~ en milieu acide, qu'une molécule de mannitol fixe, en 1h,30 environ, 5 atomes d'oxygène par action de l'acide périodique, en solution diluée ou concentrée. Des considérations théoriques, à l'aide de résultats analogues (obtenus par MALAPRADE) ainsi que la détermination des "fonctions acides" formées et le dosage du formol par la méthode de DOUEVRE, ont seuls permis à cet auteur de conclure à la présence de formol et d'acide formique dans le produit de l'oxydation du

mannitol. Nous avons cependant déjà comblé partiellement cette lacune en utilisant l'acide arsénieux, spécifique de l'acide périodique, puis, en identifiant le formol et le dosant par l'emploi ~~du permanganate de potassium en liqueur alcaline~~, de l'iodomercurate de potassium en solution alcaline et surtout du dimédon, qui nous a permis de transformer le formol en produit de condensation cristallisé à point de fusion défini. Relativement à l'acide formique, nous n'avons pu, jusqu'ici, que le caractériser très imparfaitement à l'aide du permanganate de potassium en solution alcaline. C'est pourquoi nous allons, dès maintenant, nous efforcer de l'extraire des milieux où il a pris naissance, sous forme de sel de baryum, qui nous permettra de le caractériser et de le doser.

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DE L'ACIDE FORMIQUE.

Principe.— Cette opération, longue et délicate, est basée sur les principes suivants:

1°) On prépare une solution d'acide périodique, par action de l'acide sulfurique sur le periodate de baryum. Cette solution ne renferme, comme impuretés, qu'une faible quantité d'iodate et d'acide sulfurique qui seront éliminés ensuite.

2°) La solution d'acide périodique, récente et en excès, est employée à l'oxydation du mannitol, qui aboutit à la production de formol, acide formique et acide iodique.

3°) Ayant déterminé les quantités d'acide iodique et périodique résiduels, on les élimine par addition d'acide iodhydrique titré: les trois acides se trouvent éliminés, du même coup, à l'état d'eau et d'iode insoluble qu'on sépare. (Au cas où l'on aurait ajouté trop d'acide iodhydrique, on l'éliminerait à son tour, après dosage, à l'aide d'une solution titrée d'acide iodique). On obtient alors un liquide ne contenant plus que du formol, de l'acide formique et ~~d'un~~ un petit excès d'acide sulfurique.

4°) On neutralise la solution par la baryte, qui fait passer l'acide sulfurique à l'état de sulfate insoluble qu'on sépare, et l'acide formique à l'état de ~~sulfate insoluble~~^{formiate} de baryum soluble et stable.

5°) On concentre la solution obtenue, d'abord au bain-marie, puis dans le vide sulfurique. A la fin de l'évaporation, des cristallisations fractionnées, judicieusement conduites, permettent d'isoler un sel de baryum cristallisé.

6°) Le produit isolé est alors caractérisé, comparativement à un formiate de baryum obtenu dans les mêmes conditions, ou à des solutions d'acide formique, selon le cas, par son aspect microscopique, sa teneur en baryum et ses réactions d'identité.

Tous calculs faits, si l'on veut obtenir 0gr,50 d'acide formique, par exemple, il faudra prendre 0gr,494 de mannitol et 2grs,608 d'acide périodique provenant de 5grs,68 de periodate de baryum. Comme il faut faire intervenir un excès d'acide périodique, on prendra 6grs,50 de periodate de baryum et 33cc,40 d'acide sulfurique normal, pour en précipiter le baryum à l'état de sulfate et libérer l'acide périodique.

JuJ I°) Préparation de la solution d'acide périodique. - On pèse 6grs,50 de periodate de baryum qu'on pulvérise aussi finement que possible au mortier. On y ajoute alors, goutte à goutte, 33cc,40 d'acide sulfurique normal, au moyen d'une burette graduée en vingt-ièmes de cc., en agitant et trituant sans cesse, pour éviter la formation d'une couche insoluble de sulfate de baryum à la surface des particules de periodate alcalino-terreux. On poursuit longuement la trituration, puis on filtre^{sur serviette}, pour éliminer le sulfate de baryum, dans une fiole jaugée de 100cc. On rince légèrement le mortier et le filtre avec quelques cc. d'eau distillée qu'on joint au liquide déjà filtré et coulé.

.....

On obtient ainsi, extemporanément, une solution récente d'acide périodique, qu'on utilise à l'oxydation du mannitol.

Cette solution renferme, comme impureté, une petite quantité d'iodate qui ne gêne pas puisqu'il sera éliminé en même temps que l'acide iodique provenant de la réduction de l'acide périodique.

2°) Oxydation du mannitol par l'acide périodique en excès. - On ajoute, à la solution précédente, 0gr,494 de mannitol pur. Il se produit un échauffement notable. On refroidit dans un courant d'eau, puis on laisse en contact, en ayant soin de tenir le récipient bouillé.

Au bout de 48 heures, environ, le liquide, abandonné à lui-même est devenu jaune brun. Il a acquis une odeur d'iode et le bouchon de liège obturateur s'est coloré en brun. On complète exactement le volume à 100cc.

Il s'agit maintenant d'éliminer l'acide périodique en excès et l'acide iodique qui a pris naissance.

3°) Elimination de l'excès d'acide périodique et de l'acide iodique. - On ajoute alors à la solution une quantité d'une solution titrée d'acide iodhydrique calculée de façon à réduire l'excès d'acide périodique et l'acide iodique résultant de la réaction. L'iode se précipite. On filtre. On lave. On obtient ainsi un liquide incolore représentant 0gr,4224 de mannitol: on complète exactement à 250cc.; cette solution, à réaction fortement acide au tournesol, est exempte d'acides iodhydrique, iodique et périodique; elle ne contient plus, en principe, que du formol et de l'acide formique et, probablement, un petit excès d'acide sulfurique provenant de la solution d'acide périodique.

4°) Neutralisation par la baryte. - On verse donc, 20cc,90 d'eau de baryte (quantité calculée d'après le titrage), goutte à goutte, dans la solution à neutraliser, au moyen d'une burette en vingtiquièmes de cc.: il se fait un précipité de sulfate de baryum. Le liquide....

final a une très légère réaction alcaline au papier de tournesol.

On filtre, pour éliminer le sulfate de baryum, dans une capsule de porcelaine, en ayant soin de rincer le filtre avec de petites quantités d'eau distillée qu'on joint au liquide écoulé.

5°) Concentration du soluté et isolement des produits d'oxydation. - On commence par concentrer, au bain-marie bouillant, le liquide qui s'est recouvert d'^{une} légère pellicule blanche formée probablement de carbonate de baryum, provenant du léger excès de baryte introduit. Quand le volume du liquide s'est réduit environ à 50cc., on filtre sans pertes, sur un cristallisoir séché à +100° et tari. On rince la capsule et le filtre avec une petite quantité d'eau qu'on joint au liquide filtré. On élimine ainsi la même pellicule de carbonate de baryum, et l'on obtient un liquide parfaitement limpide, un peu jaunâtre, très faiblement alcalin au papier de tournesol. (I)

On poursuit la concentration au bain-marie. Au bout d'un certain temps, on perçoit une odeur intense de formol ^{et le produit} qui pique les yeux: cette observation confirme encore la présence du formol dans les produits d'oxydation du mannitol.

Quand le volume du liquide est à nouveau réduit à 50cc., environ, on retire le cristallisoir du bain-marie et on laisse refroidir.

On poursuit alors la concentration d'abord dans le vide sulfureux obtenu au moyen d'une pompe à vide. On réalise ensuite une concentration plus lente dans une enceinte close, à la pression ambiante, en présence de déshydratant. On la laisse se poursuivre pendant 20 heures. Le volume du liquide est alors réduit à 3 ou 4cc.; la....

(I) Il eut été préférable, ^(nous l'avons fait) comme dans le cas de l'inositol, pour éliminer le faible excès de baryte, de traiter la solution par le gaz carbonique.

solution est très légèrement jaunâtre; elle est recouverte d'une légère pellicule blanche de carbonate de baryum et émet encore une forte odeur de formol. Une amorce de cristallisation paraissant s'établir au fond du cristallisoir et au sein du liquide, on retire le récipient de la cloche à vide, on le recouvre d'un verre de montre, et on laisse la concentration s'achever à l'air libre, après avoir réparé uniformément le résidu liquide primitivement réuni sur le pourtour du cristallisoir, sur le fond de ce dernier. Après quelques instants, environ 5 ou 10 minutes, on observe la formation de cristaux rayonnants, en raison de l'agitation légère qui a précédé et du refroidissement au contact de la paillasse. Par la suite, le volume des cristaux augmente de plus en plus, tandis que le liquide s'évapore.

Quand il est réduit à peu près à Icc., on le décante sur un verre de montre taré, pour isoler les cristaux les plus purs dans le cristallisoir. A l'aide d'un petit agitateur, on enlève le plus possible de ces cristaux, et on les dessèche à l'air libre, sur un papier filtre très épais qui吸ue les eaux-mères imprégnant les cristaux. Ils se trouvent ainsi purifiés et débarrassés de l'iode qui les imprégnait.

Au bout de 48 heures les cristaux sont répartis comme suit:

- dans le cristallisoir: enduit blanc, peu épais, mal cristallisé;
- sur le papier filtre: majeure partie du résidu, formée de cristaux bien séparés, secs, blancs rosé; recueillis sur un verre de montre taré, leur poids atteint Ogr,3405;
- enfin, sur le verre de montre, reste un résidu jaunâtre, coloré par un peu d'iode qui était invisible quand le liquide occupait un grand volume, mais qui le devient, maintenant, par suite de la concentration.

Cet enduit, mal cristallisé, est traité par une petite quantité d'eau, de même que le résidu blanc du cristallisoir. On filtre les deux solutions qu'on réunit dans un autre petit cristallisoir.

Au bout de cinq jours, les eaux-mères, complètement évaporées, ont abandonné un résidu cristallisé sensiblement incolore, formant des arborisations légèrement colorées en jaune sur les bords.

6°) Identification des cristaux isolés. - Pour toutes certitudes, et à titre comparatif, on commence par préparer un échantillon de formiate de baryum dans les conditions mêmes qui ont permis d'obtenir le produit à identifier, c'est à dire en saturant une solution d'acide formique par de l'eau de baryte dont on utilise en tout des volumes voisins du volume final du liquide précédent. La concentration et la dessication, sont effectuées de même. C'est ce produit qui constitue le formiate de baryum étalon, dont on va déterminer l'aspect microscopique, la teneur en baryum et les réactions d'identité, en opérant d'une façon semblable sur le produit isolé provenant de l'action de l'acide périodique sur le mannitol.

Aspect microscopique. - Les cristaux de formiate de baryum type, montés dans leur eau-mère, puis examinés au moyen des objectifs N°2 et n°7, se présentent, au microscope, sous l'aspect de prismes ~~quadratiques~~ isolés, ou réunis en éventails simples ou doubles (figure I de la page 149^{bis}).

Les cristaux à identifier (portion b, page 148), montés dans de l'huile de cèdre et examinés dans les mêmes conditions que les premiers, affectent un aspect identique. Ils sont cependant un peu plus trapus, possèdent des arêtes moins nettes et sont le plus souvent réunis, (figure 2, page 149^{bis}).

Dosage du baryum. - Principe. - Dissoudre le produit dans l'eau, puis le traiter par un excès d'acide sulfurique. On obtiendra ainsi un précipité de sulfate de baryum qui servira à doser le baryum et une solution, contenant l'acide formique, sur laquelle on effectuera ultérieurement les réactions de ce corps amené à la concentration de 0,50 p.100, après élimination de l'excès d'acide sulfurique au ...

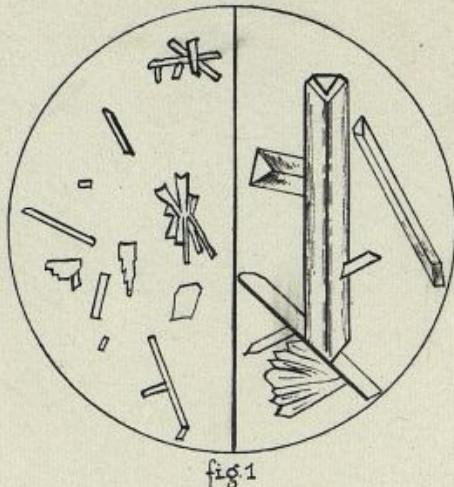
336
1494

fig.1

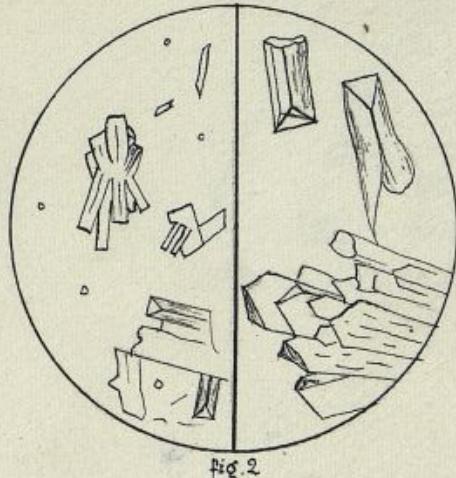


fig.2

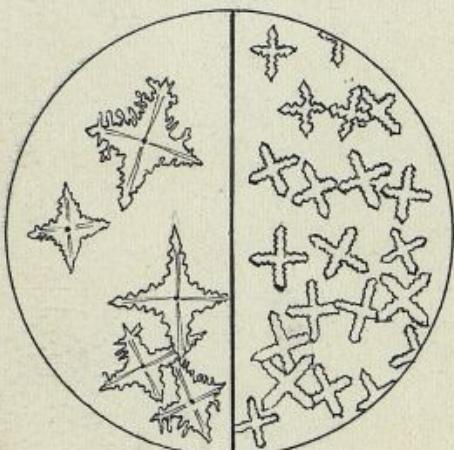


fig.3

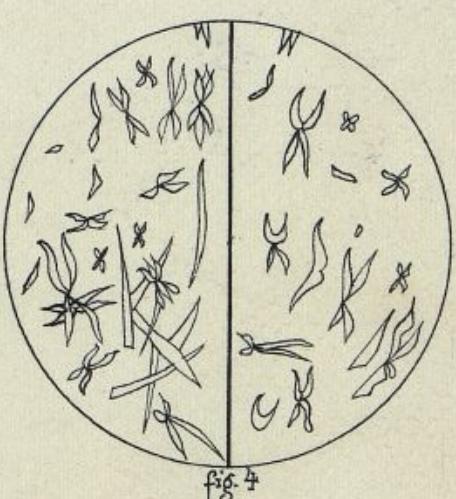


fig.4

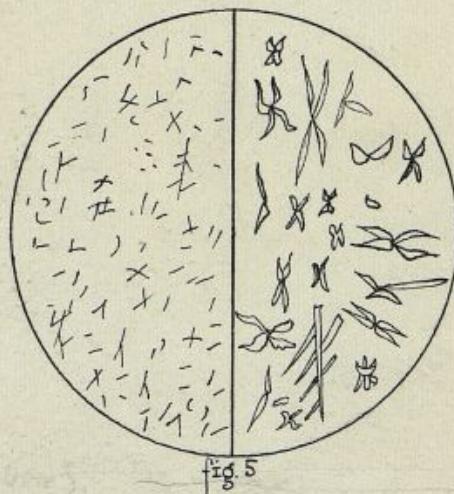


fig.5

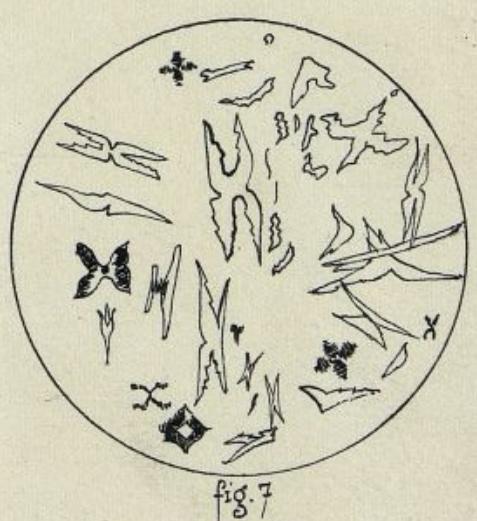


fig.7

← Réduire à 11 cm →

820

chacune eut le développement d'un principe découvert des les premiers travaux. Wronski est de ceux-ci.

En 1803, à l'âge de 25 ans, dans l'*Avant-Propos de sa Philosophie critique*, il détermine le problème fondamental de la Philosophie : trouver un principe absolu; et il en annonce la solution. La *Philosophie critique* devait l'acheminer vers ce principe; seul le début de l'ouvrage a paru.

C'est en 1804, d'après ce qu'il en a dit, qu'il découvrit le principe de toute sa doctrine. Un manuscrit qui remonte à cette époque nous livre la déduction qui a conduit Wronski à la Loi de Création autour de laquelle gravite presque toute son œuvre.

Ensuite vient une série d'ouvrages mathématiques.

En 1811, paraît l'*Introduction à la Philosophie des Mathématiques*, bâtie entièrement d'après la Loi de Création. Il n'y présente pas cette loi comme telle; il se borne à justifier comme correspondant au jeu des facultés intellectuelles. Il agit de la sorte parce qu'il s'adresse à des lecteurs imbus des idées philosophiques de l'Encyclopédie du XVIII^e siècle.

Les autres ouvrages mathématiques qui suivirent : *Tech-nique de l'Algorithmie* (1815 à 1816), *Réfutation de la Théorie des fonctions analytiques* (1815), *Critique de la Théorie des fonctions génératrices* (1819), *Le Canon des Logarithmes* (1827), et notamment *La Philosophie de l'Infini* (1814), attestent une doctrine philosophique bien arrêtée.

Nous en trouvons les bases dans la *Législature des Mathématiques*, qui fait partie des *Sept Manuscrits inédits* publiés longtemps après la mort de Wronski. Comme il le dit : il s'est servi d'abord de la voie scientifique pour préparer l'accès de ses idées philosophiques.

En 1818-1819, il recourt à une autre voie, celle de la Politique. Dans le *Sphinx*, il examine la situation critique de l'époque présente et il laisse entrevoir ses idées sur les destinées de l'homme. Cette publication devait être périodique; il n'en parut que trois numéros. C'est en 1831, dans le *Prodrome au Messianisme*, que Wronski pose les termes de l'antinomie sociale.

6609/8
ven 20/9/44

moyen de l'eau de baryte.

Tous calculs effectués, il faudra prendre:

Produit à identifier (6) ou formiate de baryum type..Ogr,I539
SO₄²⁻Ba et Ogr,0607 H-COOH.

représentant

Eau distillée.....8cc,6

Acide sulfurique normal..... 2cc. (théorie
Icc,32).

Eau de baryte (IIcc,I2=5cc.SO₄²⁻H₂N)..... Icc,5 (corres-
pondant à un excès de 0cc,68 SO₄²⁻H₂N).

Application.- On effectue le dosage du baryum selon les données classiques, à l'ébullition. Après repos de 24 heures, on recueille les précipités sur filtres équilibrés, préalablement desséchés à +100°. On a soin de conserver les eaux-mères pour la caractérisation de l'acide formique.

Après dessiccation complète, le poids du précipité provenant du sel de baryum à identifier est de Ogr,I533, celui du formiate type étant de Ogr,I562 (théorie: Ogr,I539). Les pourcentages correspondants en baryum sont de 60grs,091 pour le produit à déterminer et de 61grs,228 pour le formiate type (théorie: 60grs,3524).

Ces résultats étant très voisins, les produits examinés sont analogues et renferment la même proportion de baryum que le formiate de baryum auquel il est déjà possible d'identifier le produit isolé. Il nous reste à compléter cette première détermination par la recherche des caractères d'identité de l'acide formique.

Recherche des réactions d'identité de l'acide formique.- On opère sur les eaux-mères résiduelles du dosage du baryum, dont on neutralise l'excès d'acide sulfurique par addition de Icc,5 d'eau de baryte. On filtre, pour éliminer le sulfate de baryum précipité. On traite la solution par un léger courant de gaz carbonique pour éliminer l'excès possible de baryte: il se fait un précipité à peine sensible. On filtre de nouveau.

.....

On obtient ainsi, théoriquement, deux solutions renfermant Ogr,0607 d'acide formique pour 12cc, I, soit Ogr,005 par cc. Or, 1cc. d'acide formique décinormal correspond à Ogr,0046 H-COOH. Donc, les solutions obtenues sont comparables à une solution décinormale d'acide formique qui servira d'étalon.

Deuxième réaction d'identité.- "Si à quelques cc. de solution d'acide formique on ajoute autant de gouttes de solution de bleu de méthylène à 1 p.5000, que de cc. de liquide formique dans le cas des grandes dilutions, en ayant soin de doubler ou de tripler cette dose pour les concentrations plus élevées (au dessus de 1 p.100); si on porte à l'ébullition, et aussitôt après, si on ajoute autant de gouttes d'une solution de bisulfite de soude à 36°-40° Baumé qu'on a mis en oeuvre de cc. de liquide formique; enfin, si l'on agite, on voit le mélange bleu se décolorer rapidement, par suite de la formation préalable d'acide hydro sulfureux, dont le pouvoir décolorant est, comme on le sait, considérable. La décoloration observée est d'autant plus rapide que le liquide essayé est plus riche en acide formique."

← DENIGÉS page(14).

Nous avons effectué cette réaction sur 2cc. d'eau distillée (témoin), 2cc. de solution d'acide formique décinormal, 2cc. de solution provenant du formiate de baryum type, enfin, 2cc. de solution provenant du sel de baryum à identifier. On a obtenu une décoloration immédiate dans tous les cas, excepté avec l'eau distillée, et un précipité blanc dans les deux derniers tubes.

Troisième réaction d'identité.- "Pour les grandes dilutions d'acide formique, on met dans un tube à essai 1cc. d'une solution saturée d'acétate de sodium, 1cc. de solution de chlorure mercurique à 1gr50 p.100 environ (la solution N/10 convient très bien) et on ajoute 2cc de solution formique. On agite, on porte au bain-marie d'eau bouillante..

"pendant ~~fix~~ minutes, et, après refroidissement, on examine au microscope: on observe des cristallites en croix ou en X, même avec "moins de 0gr,001 d'acide formique dans la prise à essai", par suite de la formation de chlorure mercureux. (DENIGÉS) (4)-

Nous avons effectué d'abord deux essais préliminaires avec, d'une part, 2cc. de solution saturée de chlorure de mercurique et 4cc. de solution d'acide formique environ N/2, d'autre part, 1cc. de solution saturée d'acétate de sodium, 1cc. de solution saturée de chlorure mercurique et 2cc. de solution d'acide formique environ N/2. Les cristaux obtenus, examinés au moyen d'un objectif N°7 sont reproduits page 149^{bis}, figure 3. Les plus petits sont ceux obtenus en présence d'acétate de sodium.

Nous avons réalisé ensuite, selon la technique indiquée, des essais avec 2cc. d'acide formique décinormal, 2cc. de solution provenant du formiate de baryum type et 2cc. de solution provenant du sel de baryum à identifier. On a obtenu, dans les trois cas, d'abondants précipités blancs d'autant moins considérables, cependant, qu'on passe du premier au second et du second au troisième.

Au microscope, avec un objectif N°7, les trois précipités présentent le même aspect en forme d'X, mais non de croix, même avec l'acide formique décinormal. Tout au plus, peut-on dire, que le précipité fourni par la solution à identifier, montre des cristaux un peu plus petits que les deux autres.

La figure 4, page 149^{bis}, représente, dans sa partie gauche, les cristaux obtenus avec l'acide formique et, dans la partie droite, les cristaux fournis par la solution provenant du formiate de baryum type (objectif N°7).

La figure 5, page 149^{bis}, montre les cristaux se rapportant à la solution provenant du sel de baryum à identifier observés avec l'objectifs N°2 (partie gauche) et l'objectif N°7 (partie droite).

Même réaction d'identité. - "A chaud, l'acide formique réduit l'azotate d'argent qui brunit, par insolubilisation d'argent métallique. La même réaction se produit avec les formiates légèrement acidulés par l'acide acétique." (DENIGÈS), ~~14~~(14).

Avec 2cc. d'azotate d'argent décinormal et 2cc. d'acide formique décinormal, nous avons obtenu un précipité blanc opalescent.

Avec ~~4cc.~~ ^{décinormal} d'acide formique il s'est formé un précipité brunâtre avec production d'un léger dépôt d'argent à la longue.

Avec 2cc. d'azotate d'argent décinormal et 2cc. de solution provenant du formiate de baryum type, on a observé un précipité noir avec dépôt d'argent, sans addition d'acide acétique.

Enfin, 2cc. d'azotate d'argent décinormal ont fourni, avec 2cc. de solution provenant du sel de baryum à identifier, un précipité brun, avec dépôt d'argent un peu moins abondant que dans le cas précédent. Donc, le produit examiné contient de l'acide formique.

Nous avons également étudié l'action des produits isolés sur le perchlorure de fer qui donne, avec les formiates neutres, "une coloration rouge, avec précipité ocreux à l'ébullition". (DENIGÈS, (14)).

Faute d'une quantité suffisante de précipité à analyser, nous n'avons pu rechercher la production d'oxyde de carbone, ni de formiate d'éthyle.

L'ensemble des dosages et réactions qui précèdent ont été effectués sur quinze centigrammes de produit.

Conclusions. - Etant donnés:

1°) l'aspect cristallin du précipité isolé, identique à celui du formiate de baryum;

2°) le pourcentage en baryum de ce même précipité, également identique à celui du formiate de baryum;

3°) enfin, la présence d'acide formique dans le produit de l'acide sulfurique sur le sel de baryum isolé, on est en mesure d'affirmer que:

a 1^o) le précipité isolé renferme de l'acide formique et du baryum, ce métal étant combiné à l'acide dans les proportions mêmes où il entre dans la composition du formiate de baryum;

b 2^o) l'acide formique caractérisé provient de l'oxydation du mannitol sous l'influence de l'acide périodique en excès.

RESUME ET CONCLUSIONS.

Les expériences effectuées précédemment, pour déterminer la nature des produits d'oxydation du mannitol sous l'influence de l'acide périodique en excès, nous ont permis de déceler la présence du formol et de l'acide formique.

Le formol a été caractérisé par son odeur, d'une façon très nette, par son pouvoir réducteur vis-à-vis du réactif de NESSLER et du permanganate de potassium en milieu alcalin, enfin, par sa combinaison avec le dimédon.

L'acide formique a été isolé sous forme de sel de baryum dont l'analyse a indiqué la présence du baryum en quantité sensiblement égale au pourcentage théorique. L'emploi du microscope a montré l'identité du sel isolé avec les cristaux de formiate de baryum. Enfin, l'acide formique a été caractérisé par son pouvoir réducteur sur le permanganate de potassium, le bisulfite de sodium, le chlorure mercurique et l'azotate d'argent.

Du point de vue quantitatif, l'emploi du réactif de NESSLER a indiqué la production moyenne de 1,97 molécule de formol par molécule de mannitol contre 1,71 molécule, par emploi du dimédon.

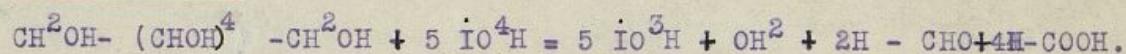
Le permanganate de potassium en solution alcaline nous a fourni des résultats indiquant une production moyenne de 5,98 molécules de formol + acide formique, soit 3,64 à 3,90 molécules d'acide formique suivant que l'on retranche de la somme formol+acide formique, le formol dosé à l'iodomercurate ou au dimédon.

Ces déterminations ont été complétées par la mesure du nombre d'atomes d'oxygène fixés par une molécule de mannitol, au moyen de l'iodure de potassium en milieu acide et de l'acide arsénieux.

Le premier procédé a montré que l'oxydation du mannitol était complète, en solution diluée ou concentrée, au bout de $Ih30$, à la température de $+16^\circ$ et s'accompagnait de la fixation de 4,81 à 4,86 atomes d'oxygène.

Enfin, l'emploi de l'acide arsénieux, en solutions diluées ou concentrées, a indiqué une fixation moyenne de 4,94 atomes d'oxygène par molécule de mannitol.

Ces résultats confirment donc et précisent les conclusions de MALAPRADE, relativement au mannitol, dont l'oxydation, par l'acide périodique, consomme 5 atomes d'oxygène avec production de 2 molécules de formol et 4 molécules d'acide formique. Elle répond à l'équation suivante:



Remarquons que cette équation traduit la réaction dominante, qui doit être accompagnée de réactions secondaires, peu sensibles dans le cas du mannitol, il est vrai, mais mises en évidence par le dosage du formol, selon que l'on emploie le dimédon ou le réactif de NESSLER pour le déterminer.

Ayant ainsi vérifié en détails la réaction de MALAPRADE sur le mannitol, nous allons, dans un second chapitre, poursuivre ce contrôle sur le glycol et étendre l'action de l'acide périodique à d'autres polyalcools non étudiés par MALAPRADE, dulcitol, volémítol et inositol.

C H A P I T R E 2.

VÉRIFICATION ET EXTENSION DE LA RÉACTION DE MALAPRADE

A D'AUTRES POLYALCOOLS.

Principes généraux. - Sauf indication contraire, nous aborderons désormais l'étude de tous les corps cités, comme si nous ignorions le nombre d'atomes d'oxygène qu'ils sont susceptibles de fixer sous l'action de l'acide périodique. Mais, pour la possibilité du travail, nous poserons comme générales les conclusions de MALAPRADE, en admettant une oxydation maxima, c'est à dire, que pour n atomes de carbone, il se fixera $n-1$ atomes d'oxygène provenant du même nombre de molécules d'acide périodique.

On en déduira facilement combien une molécule du corps considéré exige de molécules de périodate pour être totalement oxydée et, par suite, le nombre de cc. de solution de périodate, en général M/10, nécessaires pour oxyder un volume donné de solution titrée du corps en étude.

Le calcul montre que:

1000 cc. de periodate M/10 oxydent	1000 cc. de solution M/10 d'un corps	²
" " "	" " "	³
" " "	" " "	⁴
" " "	" " "	⁵
" " "	" " "	⁶
" " "	" " "	⁷

On opérera toujours avec un excès de periodate, dans la proportion de 1000cc. de periodate M/10 pour 800cc., au maximum, de solution à oxyder, soit 5cc. pour 4. Par suite, en général, et sauf indication contraire, les mélanges effectués dans des ERLENMEYER de 100cc. bouchés au liège, auront la composition suivante:

Solution de periodate de sodium M/10	5cc.
" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume	2cc.
" de polyalcool M/10 à M/60 (selon le nombre d'atomes de carbone)	0 ^{cc} ,2 ^{cc} cc cc 4cc.

Le mélange sans polyalcool correspond à un témoin; on en réalisera deux, et trois de chacun des mélanges avec 2 et 4cc. de solution de polyalcool.

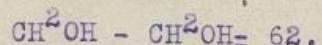
Sauf indication spéciale, toutes les solutions titrées des corps à fonctions alcools étudiés, s'obtiendront en dissolvant le produit pesé à la balance de précision dans de l'eau ^{souvent} distillée au laboratoire, puis complétant au volume voulu, en général, 50cc., dans un ballon jaugé. Les solutions ainsi préparées seront conservées sous toluol.

D'une façon générale, nous mesurerons le degré d'oxydation, le plus souvent, au moyen de l'acide arsénieux, et, plus rarement, à l'aide de l'iodure de potassium en présence d'acide sulfurique. En cas d'attaque, nous rechercherons le formol par le dimédon et le réactif de NESSLER, le dimédon étant ajouté en tenant compte de ses conditions d'emploi et en supposant, pour toutes garanties, qu'il se forme autant de molécules de formol qu'il y a d'atomes de carbone dans...

le polyol considéré. Si le résultat est positif, nous doserons le formol au moyen des deux réactifs cités. Les deux chiffres devront concorder si le formol est seul intervenu. Le dimédon donnant lieu à la formation d'un précipité fondant à + I88° et I89° suffira à caractériser le formol. Au cas où les chiffres obtenus par mercurimétrie seraient plus élevés qu'avec le dimédon, ou encore, au cas où ce dernier indiquerait une recherche négative du formol, le résultat étant positif avec l'iodomercurate de potassium alcalin, il faudra attribuer le fait à des corps réducteurs autres que le formol. Enfin, s'il y a lieu, nous doserons l'acide formique au permanganate, sans plus, ce corps pouvant être isolé comme dans le cas du mannitol.

Au point de vue des caractères de pureté des polyalcools étudiés dans ce chapitre, nous avons utilisé l'échantillon de glycol étudié par M³AMBERT, dans son travail sur la "Enchaînement des sucs et des polyols par le sulfate de cuivre et la baryte" "Précipitation cupro-barytique des sucs" (2). Quant au dulcitol et au volémitol, ces échantillons nous ayant été obligamment procurés par M. le Professeur HÉRISSEY, que nous tenons à remercier ici, nous nous sommes seulement assurés de leur point de fusion (dulcitol: I87°-I88°) (théorie: I88°5) (volémitol:). Enfin, l'inositol a été préparé et caractérisé dans la seconde partie de ce travail à laquelle nous renvoyons.

G L Y C O L .



Dosage de l'acide périodique Méthode de MALAPRADE. - En raisonnant comme il a été dit page 157, on calcule facilement que 20cc. de périodate de sodium M/40 à 7grs,35 p.1000 peuvent oxyder, au maximum, 20cc. de solution de glycol M/40 à 1gr,55 p.1000. Par suite, 20cc. de périodate M/40 constitueront un excès suffisant vis-à-vis de 15cc. de glycol M/40.

On prépare donc le mélange suivant:

Solution de periodate trisodique neutralisée M/40 60cc.

" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume 3cc.

" de glycol M/40 45cc.

Eau distillée 12cc.

Il permet trois prélèvements de 40cc., correspondant chacun à 20cc. de periodate M/40 et à 15cc. de glycol M/40.

Ayant réalisé un témoin identique au mélange précédent, on procède au dosage de l'acide périodique selon la technique classique, comme pour le mannitol.

Les résultats sont les suivants:

Durée de l'oxydation en heures.	Cm3 d'iode déclin normal consommés. (théorie: 7cc,50)	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de glycol.
7	7,27	0,969 8
44	7,31	0,974
	7,33	0,977

Ces chiffres montrent que:

1°) L'oxydation de glycol par l'acide périodique est complète en 44 heures. MALAPRADE, d'ailleurs, a établi qu'un contact de 6h. suffisait.

2°) L'oxydation maxima correspond à la consommation de 0,969 à 0,977 molécule d'acide périodique ou atome d'oxygène, chiffres comparables à ceux de MALAPRADE.

Dosage du formol. (a) Méthode de mercurimétrique. - Nous rappelons ici des dosages effectués au moment où nous avons établi la technique de dosage du formol sur le produit de l'action de l'acide périodique.

sur le carbonate de manganèse, le liquide obtenu ayant servi au dosage du formol par le réactif de NESSLER et le permanganate.

Le mélange initial comportait 3cc. de glycol M/40, 10cc. de périodate M/40, 1cc. d'acide sulfurique à 20 p.100 et 4cc. d'eau distillée pour un total de 18cc. Le témoin était constitué de même, à l'exception du glycol, qu'on a remplacé par un égal volume d'eau distillée. Après 44 heures d'évolution, on a prélevé 18cc. de liquide, qu'on a additionné de 8cc. de solution de carbonate de sodium à 286 p.1000 et 4cc. de sulfate de manganèse à 1 p.100, puis centrifugé. C'est sur 10cc. de la liqueur surnageante, correspondant théoriquement à 0gr,0015 de formol provenant de 1cc. de glycol M/40 qu'on a dosé le formol mercurimétriquement. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Cm ³ de solution de glycol M/40 mis en oeuvre. (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'iode déci-normal consommés. (théorie: 1cc.)	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de glycol
5 ¹ / ₂	8	0,89	1,78 6
I	48	0,84	1,68
		0,84	1,69

Les chiffres obtenus sont inférieurs à celui donné par MALAPRADI (1,94).

b) MÉTHODE AU PERMANGANATE. -

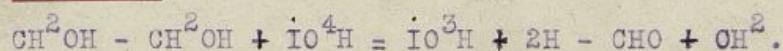
Ce dosage a été effectué sur 20cc. du précédent liquide centrifugé, correspondant à 2cc. de glycol M/40, selon la technique connue. Les résultats sont les suivants:

Cm ³ de solution de glycol M/40 mis en oeuvre (periodate M/40).	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ de permanganate décinormal consommés. (théorie: 4cc.).	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de glycol (théorie: 2).
5	5	3,45 5½	1,725 6
	44	3,31	1,655
2		3,31	1,655
	24	3,34	1,670
		3,21	1,605

Résultats

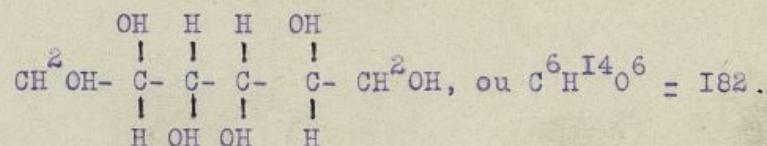
Il y a coïncidence avec les chiffres fournis par le réactif de NESSLER, ce qui exclut la présence de l'acide formique, mais les résultats démontrent inférieurs à celui de MALAPRADE.

Conclusions. - Sous l'influence de l'acide périodique, à froid, une molécule de glycol consomme un atome d'oxygène. D'après MALAPRADE cette oxydation donne naissance à 2 molécules de formol uniquement, le glycol ne présentant pas de fonction alcool secondaire. S'il en est bien ainsi, quant à la production du seul formol, comme le montre la coïncidence des dosages mercurimétriques et au permanganate, sa production est inférieure à 2 molécules et n'atteint, en réalité, que 1,7 molécule, en moyenne. La réaction principale peut cependant s'écrire:



Nous allons maintenant, aborder avec le dulcitol, toute une série de corps dont l'étude est entièrement originale.

EXTENSION DE LA RÉACTION DE MALAPRADE.

D U L C I T O L .

L'oxydation de ce polyalcool par l'acide périodique a été examinée dans les conditions indiquées page 157, à la température de + 21°, sur une solution M/50, à 3grs, 64 p.1000.

Dosage de l'acide périodique. - Méthode à l'acide arsénieux.
Les résultats sont les suivants:

Cm ³ de solution de dulcitol M/50 mis en oeuvre (periodate M/10).	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule de dulcitol.
2 5/2	I 5	3,89 5	4,862 6
4		7,63	4,768
2	2	3,83	4,78
4		7,76	4,85
2	24	3,91	4,887
4		7,37	4,606

On en déduit que l'acide périodique oxyde complètement le dulcitol en une heure, et qu'une molécule de dulcitol fixe, dans ces...

conditions, près de 5 atomes d'oxygène.

Il y a lieu, par suite, de rechercher le formol ou les produits réducteurs, dans le liquide d'oxydation. *hal*

de Recherche et dosage du formol.- a) Méthode au dimédon.- Si l'on emploie ce réactif en s'inspirant du principe de la page 157, on obtient d'abondants précipités analogues à la méthylènediméthane, immédiatement. Leur pesée, dans les conditions qui ont été indiquées, fournit les résultats suivants:

Cm ³ de solution de dulcitol M/50 mis en œuvre.	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ de solution de dimédon à 0,40 p.IOO intervenus.	Poids en grammes du précipité de méthylène produit par une molécule de diméthane, après 3h. d'étude du dulcitol.	Nombre de molécules de formol produites par une molécule de dulcitol.
4	10	72	0,0410	5,755
2	2	36	0,0216	1,849
	24		0,0215	1,840

Une molécule de dulcitol produit donc près de 2 molécules de formol.

hal b) Méthode mercurimétrique.- En appliquant la technique connue aux essais restants, il se produit immédiatement une abondante réduction. Le tableau ci-dessous indique les résultats trouvés:

Cm ³ de solution de dulcitol M/50 mis en œuvre (periodate M/10).	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'iode décinormal consommé trouvé.	Nombres de molécules de formol produites pour une molécule de dulcitol.
2	4	1,52	1,900
4	2	3,03	1,893

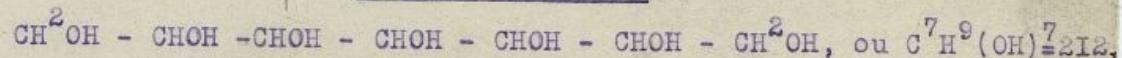
On en déduit qu'une molécule de dulcitol fournit sensiblement deux molécules de formol.

Conclusions.- Sous l'influence de l'acide périodique, une molécule de dulcitol consomme 5 atomes d'oxygène, en réduisant 5 molécules d'acide périodique; l'oxydation est complète en une heure; elle s'accompagne de la formation près de 2 molécules de formol mis en évidence au moyen du dimédon et de l'iodomercurate de potassium alcalin.

Il y a concordance entre les résultats fournis par ces deux réactifs.

Le dulcitol se comporte donc comme ses isomères (mannitol) et ses homologues inférieurs. La règle générale formulée par MALAPRADE s'y applique exactement.

p.c VOLÉMITOL.



L'action de l'acide périodique sur le volémitol a été étudiée dans les conditions indiquées page I57, à la température de + 19°-20°, sur une solution M/60, à 3°533 pour 1000. *ital*

Dosage de l'acide périodique.- Méthode à l'acide arsénieux.- Le dosage de l'acide périodique en excès, au moyen de l'acide arsénieux, sur chacun des couples d'essais et les témoins, conduit aux résultats suivants:

Cm ³ de solution de volémitol M/60 mis en œuvre. (periodate:M/10).	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'acide arsé! NOMBRE d'atomes nieux décinormal consommés.	d'oxygène consommés par une molécule de volémitol
2	5	3,99 3	5,984 6
		3,92	5,88
		7,94	5,955
		7,65	5,737
2	2	4,04	6,06
		3,93	5,895
		7,95	5,962
		7,70	5,775
2	3	3,92	5,88
		7,71	5,782
		4,01	6,015
		8,01	6,007
4	24		

Il résulte de ces dosages que l'acide périodique oxyde complètement le volémitol en une heure, et qu'une molécule de volémitol fixe, dans ces conditions, 6 atomes d'oxygène.

Il y a lieu, par suite, de rechercher le formol ou les produits réducteurs, dans le liquide d'oxydation. *Val*

Recherche et dosage du formol. - a) Méthode au dimédon. L'application du principe de la page 157, montre que, dans ces conditions il se forme, immédiatement, d'abondants précipités analogues à la

méthylènediméthane. Leur pesée, selon la technique connue, conduit aux résultats ci-dessous:

Cm ³ de solution de volémitol M/60 mis en oeuvre (periodate M/IO)	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ de solution de dimédon à 10% mis du précipité de formol produit par une intervention.	Poids en grammes du précipité de formol obtenu par une oxydation de méthylène-diméthane après 3h. d'étuve à 100°.	Nombre de molécules produites par une molécule de volémitol.
4	4	470	0,0348 6/2	5 1,787
			0,0346	1,777
2	2	35	0,0165	1,695
			0,0169	1,736
2	3		0,0175	1,797
4	24	70	0,0334	1,715

Une molécule de volémitol fournit donc ^{environ} ~~près de~~ 2 molécules de formol.

b) Méthode mercurimétrique.- En appliquant la technique connue, on observe une abondante réduction immédiate. Le dosage du mercure réduit conduit aux résultats suivants:

Cm ³ de solution de volémitol M/60 mis en oeuvre (periodate M/IO).	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'iode décinormal consommés.	Nombres de molécules de formol produites par une molécule de volémitol.
2 6/2	1 5	0,89	1,335 6
		1,81	2,715
4	2	2,06	1,545
2	24	2,26	1,695
		2,36	3,54

Le nombre de molécules de formol produites apparaît donc ici comme très inconstant.

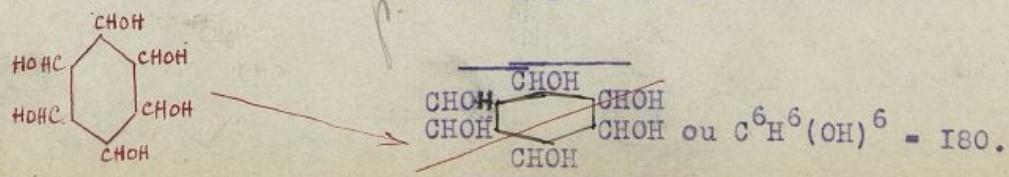
Conclusions. - Sous l'influence de l'acide périodique, une molécule de volémítol consomme 6 atomes d'oxygène en réduisant 6 molécules d'acide périodique; l'oxydation est complète en une heure. Parmi ses produits d'oxydation, le volémítol donne naissance à du formol mis en évidence, d'une part, et surtout, au moyen du dimédon, d'autre part, au moyen de l'iodomercurate alcalin. Mais si le dosage du formol par le dimédon donne des résultats très constants, indiquant la production d'une quantité de formol ~~assez~~ voisine de 2 molécules (environ, 75 mol.) pour une molécule de volémítol, le dosage mercurimétrique, au contraire, malgré la multiplicité des essais, donne des résultats aberrants, le plus souvent supérieurs à ceux obtenus à l'aide du dimédon.

Si la détermination de la consommation en oxygène et le dosage du formol par le dimédon cadrent bien avec les conclusions de MALAPRADE, le dosage par mercurimétrie oblige à admettre la présence à côté du formol, d'autres produits réducteurs en quantités variables.

Ces faits passent inaperçus quand on emploie exclusivement la technique de MALAPRADE. Les homologues inférieurs ne présentant pas les irrégularités constatées avec le volémítol, nous attribuons ces constatations, dans le cas du volémítol, à l'accumulation d'un grand nombre de fonctions alcool dans cette chaîne carbonée.

Examinons, maintenant, avec l'inositol, le cas d'une chaîne ouverte non plus averte, mais fermée.

L'INOSITOL.



Pic

DOSAGE DE L'ACIDE PERIODIQUE EN FONCTION
DE LA DURÉE DE L'OXYDATION. - a) MÉTHODE
DE MALAPRADE.

Ha

En supposant que les conclusions générales formulées par MALAPRADE pour les polyalcools acycliques de C² à C⁶ s'appliquent à l'inositol, nous admettons, a priori, que son oxydation par l'acide périodique conduit à la consommation de 6 molécules d'acide périodique, par suite, à la fixation de 6 atomes d'oxygène, avec production de 6 molécules d'acide formique exclusivement.

Par suite, ~~suite~~ 20cc. de solution de périodate M/40, par exemple, pourront oxyder, au maximum, 20cc. de solution d'inositol M/240 à 0gr,75 p.I000.

En conséquence, pour effectuer un certain nombre de prélèvements au bout de temps déterminés, on prépare le mélange suivant:

Solution de périodate trisodique neutralisé M/40	340cc.
" d'acide sulfurique à 20 p.I00 en volume	17cc.
" d'inositol M/240	255cc.
Eau distillée.....	238cc.

Le liquide obtenu permet 17 prélèvements de 50cc. chacun, correspondant à 20cc. de périodate de sodium M/40 et 15cc. d'inositol M/240.

On réalise également un mélange témoin dans les mêmes conditions que le précédent, mais on y remplace la solution d'inositol par un égal volume d'eau.

On opère à la température de + 12°.

a) On titre d'abord, à l'hyposulfite, l'iode libéré par action de 6 cc. d'iodure de potassium à 20 p.I00, sur 50cc. de mélange témoin, après, 0,1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 20 1/2, 23, 24 et 37.....

heures de contact.

b) Au bout de temps égaux, on opère de même avec 50cc. de solution d'inositol en cours d'oxydation.

On constate, incidemment, qu'après 3 à 4 heures de contact, cette solution commence à brunir, par suite de la mise en liberté d'une petite quantité d'iode, facile à caractériser par agitation avec du chloroforme, qui se colore en violet. Le fait peut s'expliquer en supposant que l'acide iodique ou l'acide périodique agissent à froid en présence d'acide sulfurique, sur les produits d'oxydation de l'inositol, pour donner lieu à une libération d'iode.

Nous verrons ultérieurement que cette mise en liberté d'iode se rencontrera d'une façon suffisamment constante pour que l'on consacre, alors, une partie de ce chapitre à l'étude de sa genèse.

Quoiqu'il en soit, la différence entre les deux lectures d'hyposulfite indique la quantité d'acide périodique réduit (page 83). En appliquant la formule $\frac{v \times M}{20 \times V \times p}$, on en déduit facilement le nombre d'atomes d'oxygène fixés par une molécule d'inositol. On obtient ainsi les résultats qu'exprime le tableau suivant:

Composition et caractères du mélange.	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'iode déci-normal consommés (théorie: 7cc,50)	Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'inositol.
5	I/2 5	0,43 5%	0,344 6
	I	1,26	1,008
	2	2,36	1,888
	3	2,56	2,048
	4	2,93	2,344
	5	3,48	2,784
	6	4,03	3,224
	7	4,43	3,544
	8	4,65	3,720
	9	5,03	4,024
	10	5,26	4,208
	20	6,55	5,240
	21 I/2	6,60	5,280
	23	6,56	5,248
	24	6,62	5,296
	24	6,39	5,112
	37	6,98	5,584

Inositol M. Série date $\frac{M}{40}$. Température: +12°

L'examen du tableau ci-dessus montre qu'une molécule d'inositol consomme entre 5 et 6 atomes d'oxygène, sous l'influence de l'acide périodique. L'oxydation paraît complète entre 20 et 24 heures. Mais, le manque de précision des résultats ne permet pas encore de poser des conclusions formelles. Nous pouvons cependant espérer trouver confirmation et précisions des faits observés par l'emploi comparatif des méthodes de MALAPRADE et à l'acide arsénieux.

M) b) MÉTHODES DE MALAPRADE ET À L'ACIDE ARSENIEUX.

On prépare trois mélanges et un témoin unique, permettant d'effectuer chacun deux prélèvements après 22 heures de contact, temps au bout duquel l'oxydation paraît complète, et après 44 heures, pour s'assurer des modifications qui peuvent se produire après une durée double de contact. En tenant compte de la quantité maxima d'inositol que peuvent oxyder 20 cc. de périodate M/40, soit 20cc., on a réalisé des volumes suffisants de mélanges proportionnels à celui-ci:

Solution de périodate trisodique M/40	20cc.
" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume	2cc.
" d'inositol M/240	ncc.
Eau distillée q.s. pour	50cc;
n étant égal à 0,5, 10 et 17.	

Comme précédemment, on a observé, au bout de 22 heures, l'apparition d'une coloration brune, d'autant plus marquée, que le mélange renfermait plus d'inositol à l'origine. Après 44 heures, les colorations se sont atténuées; cette coloration nulle pour le mélange renfermant 5cc. d'inositol pour 50.

L'emploi de ces méthodes de MALAPRADE et à l'acide arsénieux fournit les résultats suivants:

!Cm ³ de solution d'inositol M/240 mis en oeuvre. (periodate M/40)	Durée de l'oxydation en heures.	!Cm ³ d'iode décinormal consommés.		Nombre d'atomes d'oxygène consommés pour une molécule d'inositol.
		Trouvé.	Théorie (pour 6 atomes O).	
2	22	8,05	7	5,682
	44	8,37		5,908
10	22	4,99	5,00	5,988
	44	2,53	2,50	6,072
5	22	2,53		6,072
	44			
 Méthode de Maloprade				
!Cm ³ d'acide arsénieux décinormal consommés.				
I7	22	Trouvé	Théorie (pour 6 atomes O).	
	44	7,47	8,50	5,272
10	22	7,31		5,160
	44	4,65	5,00	5,580
5	22	4,70		5,640
	44	2,51	2,50	6,024
	22	2,38		5,712
	44			

Par conséquent:

1°) L'oxydation de l'inositol par l'acide périodique appréciée tant au moyen de l'iодure de potassium en milieu acide, qu'à l'aide de l'acide arsénieux, est achevée au bout de 22 heures. Après 44 heures, elle ne subit pas de modifications sensibles.

2°) L'oxydation complète correspond à la consommation de 6 atomes d'oxygène. Il ressort nettement de l'examen du tableau précédent.....

que pour parvenir à cette fixation, il faut utiliser un grand excès d'acide périodique, par rapport à l'inositol mis en oeuvre. L'oxydation paraît plus marquée lorsqu'on l'apprécie par la méthode au mélange acide sulfurique ^{-iodure,} plutôt qu'à l'aide de l'acide arsénieux.

3°) Enfin, les résultats obtenus précisent et confirment ceux du tableau de la page 170.

Il semble donc que l'oxydation de l'inositol soit complète au bout de 22 heures et s'accompagne de la fixation de 6 atomes d'oxygène par molécule d'inositol. Il nous reste à déterminer si le maximum d'oxygène consommé n'est pas atteint pour une durée de contact supérieure à 10 heures, mais inférieure à 22 heures, l'oxydation de 15 cc. d'inositol M/240 étant déjà connue entre 0 et 10 heures (tableau page 170).

Dans ce but, nous allons étudier, au moyen de l'acide arsénieux, l'évolution, en fonction du temps, de solutions d'inositol intervenant en quantités variables; cette opération complètera les résultats antérieurs, dont l'ensemble permettra l'établissement des courbes d'oxydation de l'inositol.

NaJ c) MÉTHODE A L'ACIDE ARSENIEUX.

On prépare 550cc. de chacun des quatre mélanges correspondants aux suivants:

Solution de periodate trisodique M/40 20cc.

" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume 2cc.

" d'inositol M/240 ncc.

Eau distillée q.s. pour 50cc.,
n* étant égal à 0,5, 10, et 15.

Comme d'habitude, on prélève 50cc. de chacun des 4 mélanges, heure par heure, entre 11 et 20 heures de contact et on procède au dosage de l'acide arsénieux en excès comme il a été dit page 15

N° (Remarque). Là encore, on observe, au bout de 10 heures, l'apparition d'iode libre, subsistant encore après 24 heures, en quantité d'autant plus sensible que le mélange considéré renfermait plus d'inositol au début de l'oxydation.

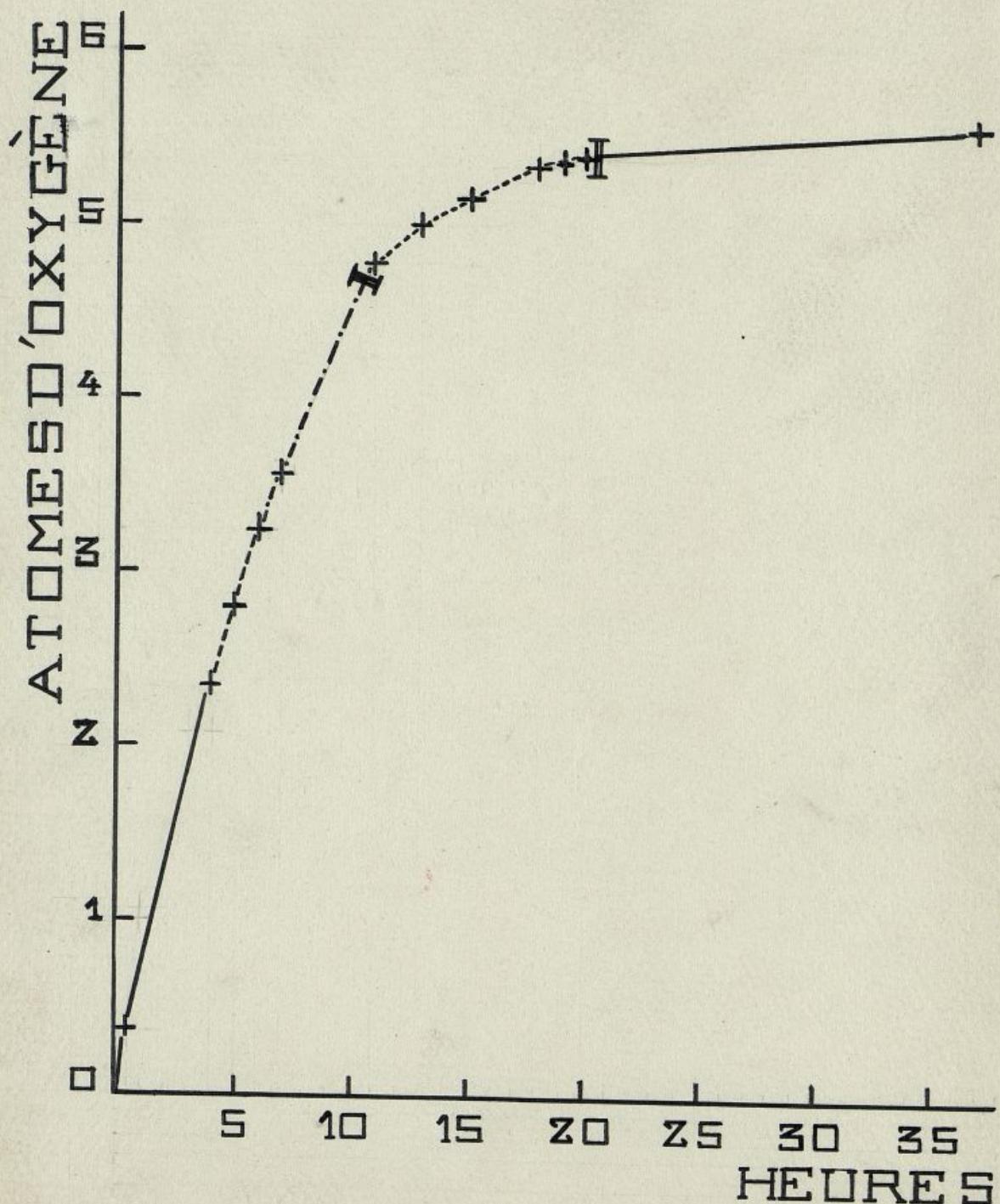
Les résultats sont les suivants:

	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ d'acide arsénieux déci- normal consommé par essai contenant:			Nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'inositol et calculés à partir de 5cc.inositol 10cc.ino-!5cc.ino- tol M/240!sitolM/240sitol M/240 (théorie !(théorie !5cc.inositol 10cc.ino-!5cc.inositol 2cc,50)! 5cc,00).! 7cc,50)!tol M/240!sitolM/240 M/240.
			5	5	
II	2,35	4,39	5,95	5,640	5,268 4,760
I2	2,40	4,46	5,97	5,760	5,352 4,776
I3	2,39	4,48	6,26	5,736	5,376 5,008
I4	2,39	4,53		5,736	5,436
I5	2,42	4,59	6,43	5,808	5,508 5,144
I6	2,45	4,60		5,880	5,520
I7	2,45	4,60		5,880	5,520
I8	2,47	4,65	6,66	5,928	5,580 5,328
I9		4,64	6,68		5,568 5,344
20	2,47	4,68	6,72	5,928	5,616 5,376

Il résulte du calcul de la consommation du nombre d'atomes d'oxygène, que l'oxydation de l'inositol par l'acide périodique, appréciée au moyen de l'acide arsénieux, est d'autant plus grande que l'on fait intervenir un plus grand excès d'acide périodique par rapport au polyalcool. Pour une même durée d'oxydation, il n'y a pas une

1756.

596



← Reduce a 10 cm →

660 g/l
versus 94

proportionnalité rigoureuse de la consommation en oxygène, pour des doses d'inositol proportionnelles.

5cc. d'inositol M/240 sont totalement oxydés par 20cc. de périodate M/40 après 16 heures environ. Pour 10cc. d'inositol M/240, et plus encore pour 15cc., l'oxydation est plus lente; elle tend vers 6 atomes d'oxygène, si l'on tient compte des résultats exprimés par les tableaux des pages 170 et 172, en particulier de ceux obtenus par la méthode de MALAPRADE, au-delà de 20 heures.

✓ Construction des courbes d'oxydation. - Tenant compte des résultats figurant dans les tableaux des pages 170 et 174, nous avons porté en ordonnées, dans le graphique ci-dessous, le nombre d'atomes d'oxygène consommés par une molécule d'inositol et, en abscisses, les durées d'oxydation exprimées en heures.

ici fig 4

C O U R B E S de la page 172

~~Les courbes N°1 correspondent à 15cc. d'inositol M/240, la courbe N°2 à 15cc., les courbes N°3 à 10cc., enfin, les courbes N°4 à 5cc.~~

~~Les changements de tracés, dans la figuration des courbes, correspondent à l'utilisation d'un nouveau mélange oxydé. A des tracés semblables, pour des courbes différentes, correspondent des solutions d'une même expérience.~~

La
~~Toute portion de courbe comprise entre les signes I I se rapporte à des dosages à l'acide arsénieux. Toute portion de courbe celle non comprise entre ces signes est le résultat des dosages par la méthode de MALAPRADE. Pour faciliter la compréhension du graphique, on a supprimé les courbes rapportant à 17, 10 et 5 cc. d'inositol M/240.~~

Leur ensemble des courbes montre que dans les premières heures, l'oxydation est très rapide. Ensuite, les courbes s'incurvent pour devenir parallèles à l'axe des X. Le parallélisme est d'autant plus vite atteint que la quantité d'inositol intervenue est plus faible, par rapport à la quantité fixe d'acide périodique.

D'une façon générale, le dosage à l'iodure de potassium en milieu acide fournit des chiffres sensiblement supérieurs à ceux obtenus avec l'acide arsénieux, peut-être parce qu'il se produit une légère destruction de l'acide iodique, comme le laisse à penser l'apparition d'iode libre.

Les courbes relatives aux mélanges contenant 5 et 10ccf d'inositol M/240, (4 et 3) deviennent parallèles à l'axe des x après 20 heures d'oxydation environ; la seconde partie de la courbe (tableau page I72) est sensiblement dans le prolongement de la première (tableau page I74).

Pour 15cc. d'inositol, (2) la courbe tend à devenir parallèle à l'axe des x, mais après une durée de contact très grande.

Conclusions.- Dans le cas de l'inositol, il n'y a pas une bonne proportionnalité entre la quantité d'inositol réagissant et la quantité d'acide périodique réduit. Pour une quantité fixe de 20cc. de periodate M/40 et une quantité d'inositol n'excédant pas 10cc. de solution M/240, mais de 5cc., au mieux, on parvient, entre 16 et 20 heures de contact, à fixer 6 atomes d'oxygène, provenant de 6 molécules d'acide périodique, par molécule d'inositol.

Dans ces conditions, l'oxydation de l'inositol, par l'acide périodique, semble rentrer dans le cadre général défini par MALAPRADE et devrait conduire à la production de 6 molécules d'acide formique uniquement par molécule d'inositol. La seule différence observée résiderait dans la durée plus grande de l'oxydation, explicable par le fait que l'inositol constitue un moyau plus stable qu'une chaîne d'atomes de carbone ouverte. Nous allons donc rechercher, au moyen du di-médon et de l'iodomercurate de potassium en solution alcaline si du formol prend naissance dans les produits d'oxydation de l'inositol.

RECHERCHE DE FORMOL.

On reproduit quatre mélanges identiques à l'un de ceux de la page I 73, n étant égal à 15cc. Après 23 heures de contact, on procède au dosage de l'acide arsénieux en excès.

Le premier mélange est additionné de 10cc. de soude à 30 p.100 et de 7cc,50 de solution mercurielle concentrée: on observe un léger précipité gris immédiatement, subsistant ^{après} 48 heures. Son dosage iodométrique conduit à une consommation de 0cc,59 d'iode décinormale. (Nous nous sommes assurés que cette réduction n'était pas le fait de la phénolphthaleine ^(voir p.12 note) apportée par l'acide arsénieux).

Au second mélange, on ajoute 1cc. de solution environ décinormale de formol. Diminution faite de la réduction constatée en premier lieu, le dosage mercurimétrique conduit à une consommation de 2cc,06 d'iode décinormal (théorie 1cc,95). Par conséquent, si l'on dose du formol ajouté au produit de l'oxydation de l'inositol, on le retrouve intégralement. On ne peut donc attribuer l'absence de réduction à quelque substance entravant cette réduction.

Le troisième essai étant additionné de 15cc. de dimédon à 0,40 p.100, il ne se produit aucun précipité, même après 48 heures.

Enfin, on verse dans le quatrième mélange 1cc. de solution environ décinormale de formol et 15cc. de solution de dimédon à 0,40 p.100; un précipité se forme en quelques minutes ^{montrant que rien ne s'oppose à la précipitation du complexe}. Recueilli après 48 heures sur un creuset de ^{Gooch} 6000^{1/2}, puis pesé après dessication, il correspond à 0gr,0228 de méthylènediméthane (théorie 0gr,02848) et à un déficit en formol.

Conclusions. - Des faits qui précédent, on déduit que:

I°) Les produits d'oxydation de l'inositol ne réagissent pas sur le dimédon.

.....

2°) Ils ne réduisent pratiquement pas le réactif de NESSLER.

3°) Ils n'empêchent pas le dosage mercurimétrique du formol ajouté, non plus que son dosage par le dimédon. Mais, dans ce dernier cas, ils retardent la précipitation et le rendement en est diminué.

Par conséquent, l'inositol ne fournit pas de formol sous l'influence de l'acide périodique, mais seulement une très faible quantité de produits réducteurs.

Poursuivant notre étude de l'inositol, nous allons déterminer si les conclusions précédentes sont toujours valables pour des solutions plus concentrées, par la mesure de l'oxygène fixé sous l'influence de l'acide périodique et le dosage mercurimétrique des produits d'oxydation résultants.

OXYDATION DE L'INOSITOL EN SOLUTIONS PLUS CONCENTRÉES.

En raisonnant comme page I68, on déduit facilement que 5cc. de périodate M/10 à 29grs.40 p.I000 peuvent oxyder, au maximum, 5cc. de solution d'inositol M/60 à 3grs.p.I000, ou 2cc.50 de solution M/30 à 6grs. p.I000.

Par suite, on mélange:

Solution de périodate trisodique neutralisée M/10 5cc

" d'acide sulfurique à 20p.I00 en volume 2cc

" d'inositol M/30 n^{cc},

n étant égal à 0,05, et 1 et 2.

On observe un jaunissement immédiat des essais, d'autant plus intense, que l'essai considéré contient plus d'inositol. En fin d'oxydation, les liquides se sont totalement décolorés. Le dosage de l'acide arsénieux en excès fournit les résultats suivants:

Cm3 de solution d'inositol M/30 mis en oeuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures.	Cm3 d'acide arsénieux déci- normal consommés.	Trouvé.	Théorie (pour 6 atomes O)	NOMBRE D'ATOMES D'OXYGÈNE CONSUMMÉS PAR UNE MOLECULE D'INOSITOL
0,50	4	1,92	2,00	2,00	5,76
1,00	45	3,94	4,00	4,00	5,76
2,00		7,48	8,00	8,00	5,61

Ils confirment les conclusions de la p.I76, c'est à dire, la fixation de 6 atomes d'oxygène par molécule d'inositol. Ils montrent également que le dosage de l'acide arsénieux s'applique sans modifications pour les solutions concentrées d'inositol.

En vue de la recherche et du dosage du corps réducteur, on ajoute aux trois essais 10cc. de solution de soude à 30 p.100, puis 7cc,50 de solution mercurielle concentrée dont l'addition, après 30 à 60 secondes, donne lieu à une réduction nette, peu importante cependant. Le dosage iodométrique du mercure, au bout de 24 heures, fournit les résultats suivants:

Cm3 de solution d'inositol M/30 mis en oeuvre (periodate M/10)	Durée de l'oxydation en heures.	Cm3 d'iode déci- normal consom- més.	Pouvoir réducteur exprimé en milligrammes de formol pour la prise d'essai.
0,50 5%	5	0,15	0,225 6
1,00	45	0,17	0,255
2,00		0,45	0,675

Si l'inositol donne lieu, par oxydation, sous l'influence de l'acide périodique, à un corps réducteur, ce composé a un faible....

pouvoir réducteur ou se trouver en quantité bien inférieure au formol qu'on obtiendrait, dans les mêmes conditions, à partir du manitol, par exemple; la production d'un tel composé, d'autre part, ne serait pas proportionnelle au volume de solution d'inositol mis en oeuvre.

La fixation de 6 atomes d'oxygène par molécule d'inositol et l'absence de formol parmi ses produits d'oxydation sous l'influence de l'acide périodique, permettent déjà de supposer que l'inositol se comporte comme les autres polyalcools étudiés par MALAPRADE et par nous-mêmes. Dès lors, les six fonctions alcool secondaire de l'inositol, devraient donner naissance, exclusivement, à 6 molécules d'acide formique qu'on pourra isoler ultérieurement, mais dont l'action sur le permanganate indiquera déjà l'existence.

Nous allons donc appliquer la technique connue à l'inositol.

DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE.

Sachant que 10cc de périodate M/40 peuvent, théoriquement, oxyder 10cc. de solution d'inositol M/240, au maximum, mais pratiquement 5cc. (page 176), on opérera seulement sur 5cc. de solution d'inositol M/240, soit 0gr,00375 d'inositol susceptible de fournir 0gr,00575 d'acide formique, en supposant que l'équation de MALAPRADE s'applique au cas particulier de l'inositol. Cette quantité d'acide formique sera oxydée pratiquement par 5cc. de solution décinormale de permanganate.

Relativement à la quantité d'acide sulfurique à employer pour neutraliser l'excès de carbonate de sodium après réduction, on a effectué l'essai préliminaire indispensable: soit 1cc. le volume d'acide sulfurique trouvé.

Ces seules modifications prévues à apporter à la technique

étant connues, on prépare trois mélanges identiques aux suivants:

Solution de periodate de sodium M/40 10cc.

" d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume 1cc.

" d'inositol M/240 5cc.

Eau distillée 2cc.

un témoin
On réalise également, en remplaçant la solution d'inositol par un égal volume d'eau. Après 45 heures de contact, on poursuit le dosage selon la technique connue. (Notons que la réduction du permanganate commence à froid dans les essais).

Les résultats sont les suivants:

Cm ³ de solution d'inositol M/240 mis en œuvre. (periodateM/40)	Durée de l'oxydation en heures.	Cm ³ de permanganate décinormal consommés. (théorie Icc,66)	Nombre de molécules d'acide formique produites par une molécule d'inositol. (théorie:6).
5	5	1,62 5%	5,832 6
<u>5</u> <u>3</u>	45	1,64	5,904
		1,52	5,472

On a calculé comme il est dit page 94 ; mais en se basant sur le fait que Icc. de solution décinormale de permanganate correspond à Ogr,0023M-COOH, qui attribue la réduction du permanganate au seul acide formique, les recherches antérieures ayant démontré l'absence du formol.

Les rendements, dans l'ordre des résultats ci-dessus sont donc de 97,2-98,4 et 91,2 p.100 en acide formique. Ils sont légèrement inférieurs, mais comparables au rendement théorique. On peut donc admettre qu'il y a production de 6 molécules d'acide formique.

Conclusion.- L'oxydation de l'inositol par l'acide périodique semble donc très nettement conduire exclusivement à la formation de

6 molécules d'acide formique par molécule d'inositol, avec un rendement voisin du rendement théorique. Pour confirmer des faits, il suffirait d'isoler l'acide formique de la réaction et de le caractériser. C'est à cette fin que vont tendre les expériences suivantes:

ISOLEMENT ET CARACTÉRISATION DE L'ACIDE FORMIQUE.

Nous utiliserons, dans ce but, le même principe et la même technique que nous avons employés dans le cas du mannitol.

On fait intervenir une quantité d'inositol voisine de 0gr,50, soit, 0gr,5048 qui exigera, par son oxydation complète, 3grs,2507 d'acide périodique, au minimum, sachant qu'une molécule d'inositol réduit six molécules d'acide périodique. Comme il faut un excès d'acide périodique, nous préparerons une solution contenant environ 4grs,25 d'acide provenant de 9grs,25 de periodate de baryum dont le baryum sera précipité par 47cc,5 d'acide sulfurique normal.

Après action de l'acide périodique, élimination des réactifs et neutralisation à la baryte, on obtient finalement un liquide que l'on évapore à sec dans le vide sulfurique.

On reprend par une petite quantité d'eau, qui laisse un faible résidu violet bleu. On filtre sur papier. Le liquide qui passe est jaune pâle. Le précipité bleu violet reste sur ~~le~~ filtre. Après concentration suffisante, des cristaux se séparent; on décante l'eau-mère et l'on détache les cristaux formés qui adhèrent fortement au cristallisoir. On les sèche à l'air libre jusqu'au lendemain, sur une quadruple épaisseur de papier filtre. Le poids de ces cristaux, qui sont blancs et très beaux, est de 0gr,3895 (cristaux N°I).

Le cristallisoir est rincé avec une petite quantité d'eau qu'on laisse évaporer à l'air dans un verre de montre, de même que les eaux-mères. Ces dernières, après 48 heures, sont presque complètement

J

évaporées et laissent un résidu cristallin légèrement jaune rouge qui ne contient pas d'iode, (cristaux N°3). Les eaux provenant du rinçage du cristallisoir initial sont également à peu près évaporées à sec, avec production de cristaux légèrement violets (cristaux N°2). On sépare ces deux parties du résidu qui se détachent facilement. On les sèche séparément à l'air pendant 48 heures sur plusieurs épaisseurs de papier filtre disposé sous un entonnoir renversé et surélévé. On pèse à la balance de précision.

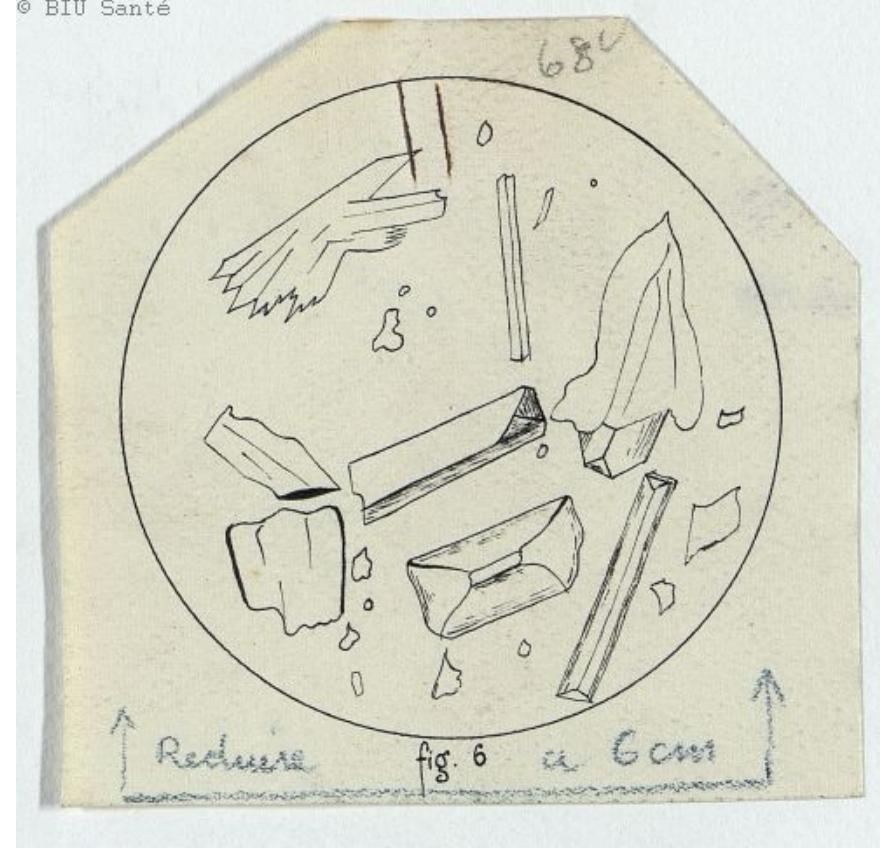
On a obtenu les rendements partiels suivants:

Cristaux N°1	Ogr, 3895
" N°2	Ogr, 1992
" N°3	<u>Ogr, 1913</u>
Soit, au total:....	Ogr, 7800

Si, d'après ce résultat, on calcule grossièrement le rendement en acide formique, en supposant que le produit isolé soit du formiate de baryum pur et sec, aux parties par filtration inévitables près, on trouve un rendement d'environ 50 p.100 de la théorie.

Identification des cristaux isolés.- Aspect microscopique.- Les cristaux N°1 précédemment isolés, montés dans l'huile de cèdre et examinés avec l'objectif N°7 (figure 6) présentent l'aspect général de ceux de la ^{page 149 bis} figure 2. Ils semblent homogènes, mais leurs dimensions sont beaucoup plus considérables. Les plus gros figurés ci-dessous occupent tout le champ du microscope. Pour la facilité de la représentation, on a figuré un champ microscopique plus grand que le champ réel et réduit la taille des cristaux environ de moitié. On observe beaucoup de brisures, produites probablement au moment où l'on a détaché le produit du cristallisoir auquel il adhérait fortement, et se présentant sous l'aspect de prismes orthorhombiques.

Essai d'identité préliminaire.- En raison de la forme cristallin





~~est donc celle du
du produit isolé, on peut songer à son identification avec le for-
que nous avons déjà rencontré -)~~
miate de baryum. On recherche donc rapidement une des réactions caractéristiques de l'acide formique.

~~Dans ce but, on dissout quelques cristaux dans l'eau. On ajoute 2 à 3 gouttes d'acide acétique, 2cc. d'azotate d'argent décinormal et l'on porte à l'ébullition; on obtient un précipité brun suivi bientôt d'un précipité d'argent réduit. Cette réduction en impose~~
(Pour confirmer cette hypothèse)
~~donc pour la présence d'acide formique. Par suite, nous doserons le baryum et rechercherons l'acide formique par les mêmes procédés que pour le mannitol et sur des quantités égales. Par là, nous aurons un moyen de comparaison rendant inutile l'emploi du formiate de baryum étalon et des solutions d'acide formique, dont le comportement est déjà connu (voir mannitol).~~

N° Dosage du baryum. - On opère exactement comme dans le cas du mannitol, sur Ogr, I5 de cristaux N°1 et Ogr, I5 de cristaux N°2 qui fournissent respectivement Ogr, I513 (N°1) et Ogr, I486 (N°2) de sulfate de baryum (théorie: Ogr, I539). Les pourcentages correspondants en baryum sont de 59grs,307 (N°1) et 58grs,249 (N°2), le chiffre théorique étant de 60grs,352.

Ces résultats, surtout pour les cristaux N°1, plus purs, qui ne diffèrent du chiffre théorique que de 1,04, permettent d'identifier les cristaux analysés au formiate de baryum.

Nous avons complété l'identification de l'acide formique en exécutant avec notre produit les réactions d'identité décrites précédemment au chapitre du mannitol. Toutes ces réactions furent positives.
[La figure 7 représente l'aspect microscopique des cristaux isolés (objectif n°7).]

Conclusions. - Le produit isolé est donc bien du formiate de baryum et l'oxydation de l'inositol par l'acide périodique conduit donc à l'acide formique, comme le faisait prévoir l'équation de la réaction basée sur la consommation de l'acide périodique et celle de permanganate.

5

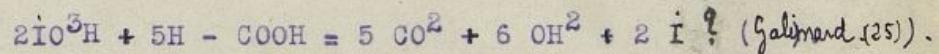
.....

Toutefois, on peut se demander si l'acide formique est l'unique produit de la réaction car, malgré les soins apportés à l'opération, le poids formiate de baryum isolé ne représente que 50 p.100 du rendement théorique. Faut-il admettre qu'une partie de l'acide formique a été détruite au cours de l'opération, comme tend à le faire croire le dégagement de gaz carbonique observé et la libération continue et Faut-il admettre qu'il y a, à côté de l'acide formique, d'autres produits agissant eux aussi sur le permanganate, concomitante d'iode que nous avons observée? En tous cas, le précipité violet signalé pourrait être constitué par du rhodizonate de baryum indiquant la formation de produits d'oxydation de la série aromatique.

Nous allons instituer quelques expériences pour tenter d'expliquer ces faits.

p.c. EVOLUTION DES SOLUTIONS D'INOSITOL OXYDÉES PAR L'ACIDE PÉRIODIQUE.

Faut-il attribuer la libération importante d'iode et de gaz carbonique, au cours de l'oxydation de l'inositol par l'acide périodique en excès et l'abaissement du rendement en formiate de baryum, au fait bien connu, que l'acide iodique réagit sur l'acide formique à froid, en présence de l'acide sulfurique, ou à chaud, en solution aqueuse concentrée, pour donner de l'iode et du gaz carbonique selon l'équation:



S'il y a corrélation entre les faits observés et la réaction signalée, la perte en acide formique constatée se trouverait expliquée, mais on pourra se demander pourquoi nous n'avons pas observé la même libération d'iode et de gaz carbonique avec les autres polyalcohols, excepté avec le mannitol en solution concentrée (voir page 146) ? On pourrait difficilement invoquer une différence de concentration, puisque l'inositol a donné lieu à une libération d'iode en solution très ...

diluée, ou bien encore attribuer au formol un rôle de tampon empêchant le phénomène, puisque dans le cas du mannitol, il se forme aussi du formol qui est absent dans le cas de l'inositol.

Remarquons qu'en l'absence d'un excès d'acide sulfurique, si l'on s'en tient aux conditions indiquées, la réaction n'aurait pas dû se produire. On s'était bien proposé d'opérer ainsi, mais malgré les précautions employées, la saturation théorique du periodate de baryum par l'acide sulfurique n'a pu être obtenue.

Il y a donc lieu, dans une première série d'expériences, de réaliser d'abord un milieu identique à la constitution théorique de la solution d'inositol oxydée, moins l'acide périodique. Un autre essai sera effectué sans acide sulfurique et un troisième, en fonction du temps, avec l'acide sulfurique et formol, pour s'assurer du rôle joué par cet aldéhyde. Le dosage de l'iode libéré fera connaître la quantité d'acide formique décomposé.

Dans une seconde série d'expériences, on reconstituera le milieu initial avec l'acide périodique auquel on peut attribuer une influence. L'un des essais sera effectué sans acide sulfurique et le troisième, avec acide sulfurique et formol, en fonction du temps. Le dosage de l'iode libéré fera connaître la quantité d'acide formique détruit.

Nous serons alors en mesure de répondre aux questions suivantes:

1°) L'acide iodique agit-il sur l'acide formique, dans les conditions où nous nous sommes placés, pour l'oxyder l'inositol par l'acide périodique?

2°) Dans l'affirmative, l'acide périodique intervient-il dans ces conditions pour activer la réaction de l'acide iodique sur l'acide formique?

3°) Le formol a-t-il une action empêchante sur la réduction des acides iodique et périodique par l'acide formique?

Remarquons, d'ailleurs, dans nos expériences d'oxydation de l'inositol, le chiffre calculé et le chiffre expérimental d'acide périodique consommé après oxydation totale coïncident presque; il est donc peu probable que l'acide périodique ait une action sur l'acide formique.

Nous allons donc déterminer la composition de la solution après l'action de l'acide périodique sur l'inositol dans les conditions du mélange de la page 181. Tous dosages et calculs effectués, le mélange correspondait à la composition suivante:

Solution normale d'acide sulfurique 9cc,40

Acide périodique IO_4^{H} 0gr,434 (correspondant à l'action de 6cc,8 d'acide sulfurique normal sur 0gr,665 de periodate trisodique).

Acide iodique IO_3^{H} 3grs,354 (soit 3grs,43 d'un anhydride iodique à un titre ^{voisin} environ de 99 p.100.).

Acide formique 0gr,744 (soit 35cc,4 d'une solution à 22grs,294 p.1000.).

1^e série d'expériences (sans acide périodique). - En plus des composés ci-dessus, on ajoute à certains essais 5cc. d'une solution de formol à 2grs,846 p.1000., soit 0gr,142 de formol. Les divers mélanges sont constitués comme suit:

fact 15 R
Solution normale d'acide sulfurique...9cc,40 0 9cc40

" d'acide formique environ N/2.. 35cc,4 35cc34 35cc4

Anhydride iodique à 99 p.100 3grs,43 3grs43 3grs43

Solution de formol environ N/10 0 0 5cc.

Eau distillée q.s. pour 50cc 50cc,50cc.
(1) (2) (3)

On effectue un mélange pour les essais I et 2 et trois pour l'essai 3.

Après 21 heures de contact, on constate que tous les essais sont assez fortement colorés par de l'iode libéré, d'une façon sensiblement

égale, comme dans le cas de la présence d'inositol. On n'observe pas de dégagement gazeux en débouchant les flacons, le gaz carbonique produit sans doute en faible abondance demeurant en solution.

Au bout de près de 48 heures, la coloration de tous les liquides s'est accentuée et l'on constate l'apparition de cristaux aiguisés d'iode. En agitant, de fines bulles de gaz carbonique se dégagent.

69 heures après le début de l'expérience, la libération de l'iode et du gaz carbonique est cependant loin d'atteindre l'importance de celle constatée au bout de 24 heures avec l'inositol.

En dosant l'iode dans les essais, à divers stades de la réaction on a pu juger de la quantité d'acide formique détruit.

Val Dosage de l'acide formique détruit par évaluation de l'iode libéré. - Les observations qui précèdent indiquent que la réaction étudiée par GALIMARD s'effectue dans tous les cas considérés, on déduit de l'équation donnée par cet auteur, (voir page 184), qu'à une libération de 2 atomes d'iode, correspond une consommation de 5 molécules d'acide formique.

Par suite, à Icc. d'iode décinormal ou Icc. d'hyposulfite de sodium décinormal, correspond 0gr,0II5 d'acide formique.

L'iode libéré ne peut être dosé directement au moyen de l'hyposulfite, par suite de la présence de l'acide iodique.

On peut alors avoir recours à l'un des procédés suivants:

1°) Entrainement de l'iode par l'action combinée d'un courant d'air et du vide, dans une série de trois flacons laveurs à solution d'iodure de potassium à 20 p.100 : l'opération est régulière mais longue.

2°) Entrainement de l'iode par un courant d'air, et dosage de l'acide iodique restant; par différence avec l'acide iodique introduit, on en déduit l'acide iodique disparu et, par suite, l'acide ...

formique oxydé.

3°) Extraction chloroformique de l'iode: c'est à ce procédé que nous nous sommes arrêtés. Les liquides à épuiser sont agités avec du chloroforme dans une ampoule à décantation. On remplace le chloroforme chargé d'iode par du chloroforme neuf jusqu'à ce que ce dernier et la solution à épuiser soient devenus incolores. On réunit les solutions de chloroformiques provenant d'un même liquide, puis on titre l'iode à l'hyposulfite décinormal.

Les résultats des dosages sont consignés page 189.

Avant d'en tirer des conclusions, nous ~~effectuerons~~^{relaterons} la seconde série d'expériences. Réalisées en présence de l'excès d'acide périodique qui existait après l'oxydation de l'inositol, elles indiqueront si cet acide joue un rôle dans la destruction de l'acide formique.

2^{me} série d'expériences (avec acide périodique). - Tenant compte de la composition exacte de la solution après l'oxydation de l'inositol indiquée page 186, et d'après les calculs et considérations antérieurs, on constitue les mélanges I et 2 suivants et en double, le mélange N°3, plus un témoin sans formol, ni acide formique ~~comme suit:~~

	I°	2°	3°	4°
Solution normale d'acide sulfurique. 9cc40+6cc80=16cc20..	6cc80..	16cc20..	16cc20	
" d'acide formique environ N/2.....	33cc4...	33cc4...	33cc4...	0
Anhydride iodique à 99 p.100.....	3gr43..	3gr43..	3gr43..	3gr43
Solution de formol N/10 (environ)	0.....	0.....	5cc....	0
Periodate trisodique.....	Ogr665.	Ogr665.	Ogr665.	Ogr665
Eau distillée	0.....	q.s.p..	0.....	q.s.p..
		50cc...		50cc..

ayant la même composition que les solutions complètement
Evolution des solutions d'inositol oxydées par l'acide périodique

Tableau I. Sans tenir compte de l'excès d'acide périodique.

Différences de composition des essais.	Cm3 d'iode décinormal libérés.	Grammes d'acide formique dosés ou détruits.	Pourcentage d'acide formique détruit.	Durée de l'expérience en heures.
pas de formol;				
acide sulfurique en excès.	5,48	0,0630	8,741	
ni formol, ni acide sulfurique.	6,80	0,0782	15,511	69
avec formol et acide sulfurique.	7,67	0,0882	II,856	
	II,92	0,1370	18,425	120

Tableau 2.- En tenant compte de l'excès d'acide périodique.

5	6	6 1/2	6	6
pas de formol;				
acide sulfurique en excès.	5,40	0,0621	8,347	
ni formol, ni acide sulfurique en excès.	5,92	0,0680	9,151	48
avec formol et acide sulfurique en excès.	4,24	0,0487	6,554	
	10,65	0,1224	16,462	II7

Nota:- Chaque expérience contient Ogr,744 d'acide périodique.

Après 40 minutes de contact, on n'observe pas de modification.

Après 21 heures, tous les mélanges, témoin excepté, sont à peu près également colorés par l'iode libéré. On n'observe pas encore de dégagement de gaz carbonique.

Au bout de 48 heures, la coloration des essais a augmenté et s'accompagne de la formation de fins cristaux aiguillés d'iode. Par agitation, des bulles gazeuses se dégagent. On dose alors l'iode libéré dans tous les essais, après extraction au chloroforme, excepté par l'un des essais 3 qu'on titre après 117 heures: sa coloration alors a augmenté; le gaz carbonique se dégage nettement et en abondance, surtout quand on agite ou débouche le flacon. Le témoin n'a pas varié ($T = + 24^\circ$).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau de la page 189.

Jo

Conclusions. - Les faits qui précédent montrent que:

1°) L'acide périodique est réduit ^{lentement} à froid par l'acide formique, en l'absence d'acide sulfurique, dans les conditions de l'expérience, avec production d'iode et de gaz carbonique. La réaction croît avec le temps.

La destruction de l'acide formique est bien le fait de son oxydation par l'acide iodique, puisqu'un témoin, contenant les acides iodique, périodique et sulfurique, ne donne lieu à aucune libération d'iode et de gaz carbonique.

2°) L'acide périodique semble sans influence sur l'acide formique.

3°) La présence de formol à la concentration employée, n'empêche pas l'action de l'acide iodique sur l'acide formique.

La quantité d'acide formique ^{restant} détruit s'accorde avec la quantité d'acide formique trouvé par dosage au moyen du permanganate, mais elle est loin de cadrer avec le rendement observé (50 p.100 environ),

lorsqu'après réaction nous avons extrait l'acide formique à l'état de formiate de baryum.

RESUME ET CONCLUSIONS.

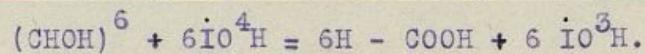
L'oxydation de l'inositol, par l'acide périodique en excès, vient d'être étudiée au double point de vue de la détermination de l'oxygène consommé et des produits formés sous cette influence.

La consommation en oxygène a été mesurée au moyen du mélange acide sulfurique-iodure et de l'acide arsénieux, qui ont montré, qu'en solution diluée ou concentrée, on parvient à fixer 6 atomes d'oxygène provenant de 6 molécules d'acide périodique, par molécule d'inositol, après 16 à 20 heures de contact, à condition de faire intervenir un excès suffisant d'acide périodique.- Cette oxydation s'accompagne régulièrement d'une libération d'iode et de gaz carbonique.

On a constaté que les produits d'oxydation de l'inositol ne précipitent pas par le dimédon, mais retardent la précipitation et le rendement en méthylénediméthane quand on ajoute du formol; ils réduisent faiblement le réactif de NESSLER. Par conséquent, ils ne contiennent pas de formol, mais seulement une faible quantité de produits réducteurs. Leur isolement à l'état de sel de baryum soluble a conduit à la caractérisation de l'acide formique, avec un rendement d'environ 50 p.100, dû probablement au moins en partie à des pertes inévitables dues à la multiplicité et à la difficulté des opérations. Cet acide formique est accompagné de produits indéterminés, en faible quantité.- Son dosage, par le permanganate, indiquera en effet la production de près de 6 molécules d'acide formique, avec un rendement de 91,2 à 98,4 p.100. Cette perte d'environ 10 p.100 pourrait s'expliquer par une destruction partielle de l'acide formique par l'acide iodique, comme des expériences directes nous l'ont montré. Mais ces mêmes expériences directes laissent ouvertes la question....

de savoir pourquoi, tandis que le dosage au permanganate nous indique un rendement de 90 p.100, nous ne pouvons isoler à l'état de formiate de baryum qu'environ 50 p.100 de l'acide formique prévu, surtout si l'on remarque que, dans le cas du mannitol, l'isolement de l'acide formique à l'état de formiate de baryum nous avait donné un rendement de 80 p.100.

L'oxydation d'une molécule d'inositol nécessitant 6 molécules d'acide périodique et ayant pour résultat la formation de 6 molécules d'acide formique, sera exprimée par l'équation:



C'est là la réaction principale qui s'accompagne de réactions secondaires de faible alcool primaire, seule génératrice de formol, cette réaction rentre dans le cadre général défini par MALAPRADE pour les polyalcools de la série grasse étudiée par cet auteur, avec cette particularité que le nombre d'atomes d'oxygène fixé égale le nombre d'atomes de carbone; l'inositol s'en détache par une résistance plus marquée à l'oxydation; probablement en raison de sa structure cyclique, le moyau n'est entièrement disloqué qu'au bout de 16 à 20 heures.

RESUME DES CHAPITRES I ET 2.

Nous avons résumé, dans le tableau suivant, les principaux résultats obtenus avec les polyalcools, en y ajoutant, à titre comparatif, les chiffres donnés par MALAPRADE:

Polyal-	Atoms d'oxygène con-	Molécules de formol pro-	Molécules d'acide for-
cool	sommés par une molécule de polyalcool.	duites par une molécule de polyalcool.	que produites par une molécule de polyalcool.
étu-	détermina-	détermi-	détermina-
diés.	tions ! de personnel-	déterminations ina-	tions ! de personnelles.
	MALAPRADE. les.	tions ! (moyennes).	tions ! (moyennes).
	(moyennes).	MALA-	MALAPRADE ! (moyennes).
		!PRADE. ! ie !don.	métrimé- manga-
			!nate.
Glycol	0,995 1,01 (10^4 H)	0,973 I,94	I,718 I,662 0 0
Glycé-	2,00	I,94	0,97
rol.	2,00 (10^4 H)		
Erythr-	4 3,01 5	5 3 3 3	5 5
itol.	2,99 3,00 (10^4 H)	I,95	I,92
Adoni-	3,95		
tol.			
Dulci-	4,79	I,89 I,81	
tol.			
Manni-	4,96	4,83	
tol.	5,00 5,00 (10^4 H)	I,93 I,97 I,71	3,95 4,12
Volémi-		I,33	
tol.	5,91	à I,75 3,54	
Inosi-	6,00	Néant. Traces de produits réduct-	5,73
tol.		eurs.	

J

Nous pouvons donc dire, avec MALAPRADE, que sous l'influence de l'acide périodique en excès:

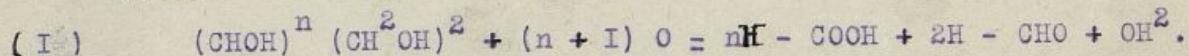
1°) Les polyalcools de la série grasse, de C² à C⁷, fixent autant d'atomes d'oxygène par molécule, qu'ils renferment d'atomes de carbone moins un.-

L'inositol, polyalcool cyclique, se distingue des précédents, par son aptitude à fixer autant d'atomes d'oxygène qu'il possède d'atomes de carbone.

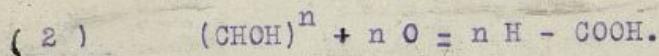
2°) Chaque fonction alcool secondaire absorbe 1 atome d'oxygène pour donner une molécule d'acide formique.-

3°) Chaque fonction alcool primaire fournit une molécule de formol.-

La formule générale de la réaction de MALAPRADE peut donc s'écrire:



Dans le cas de l'inositol qui ne contient pas de fonction alcool primaire, on a donc:



On voit, par conséquent, que dans ce dernier cas, tout l'oxygène est fixé par la molécule de polyol, tandis que dans l'équation (I), un des atomes d'oxygène agit comme deshydrogénant et passe à l'état d'eau.

Il faut cependant ici faire une restriction, car, si l'emploi du démédon peut que le rendement en formol, n'est pas très éloigné de 2 molécules, il est toujours inférieur au résultat indiqué par la méthode mercurimétrique, impliquant l'existence de produits réducteurs autres que le formol. Le fait est encore plus sensible dans le cas du volémitol: en effet, si ce polyalcool fixe bien 6 atomes d'oxygène et donne près de 2 molécules de formol ^{lors} qu'on utilise..

J

le dimédon pour son dosage, on obtient des chiffres extrêmement variés par l'emploi du réactif mercuriel. Cette constatation paraît attribuable à l'accumulation des fonctions alcool dans cette chaîne carbonée.

L'équation de MALAPRADE n'exprime donc que la réaction dominante de l'oxydation qui s'accompagne de réactions parasites, dont l'intensité varie avec le polyalcool considéré. Elle nécessite, pour être achevée à la température ordinaire (16-20°), une durée de contact qui varie de 1 heure (dulcitol, volémitol), à 1h.30 (mannitol) et même 16 à 20 heures (inositol).

RESUME ET CONCLUSIONS.

Dans la première partie de ce travail, nous avons établi une technique permettant de doser, en présence d'acide périodique et d'acide iodique, le formol et l'acide iodique, le formol et l'acide formique. Ce résultat est obtenu en dosant d'une part la somme formol et acide formique par manganimétrie en milieu alcalin à l'aide de certains artifices permettant d'éviter l'action perturbatrice des acides périodique et iodique et d'autre part le formol soit par mercurimétrie à l'aide d'une technique particulière, soit par précipitation en utilisant le dimédon.

Dans la deuxième partie, nous donnons un procédé de précipitation du périodate trisodique et du périodate de baryum et, dans le but d'obtenir l'inositol à l'état de pureté, nous avons fait une longue étude de l'hydrolyse de la phytine par l'acide sulfurique.

► Dans la troisième partie, nous avons repris les expériences de MALAPRADE sur le mannitol et le glycol et nous avons apporté la démonstration de la présence dans ces produits d'attaque du mannitol en isolant cet acide à l'état de formiate de baryum cristallisé. Nous avons étendu cette réaction au dulcitol, au volumitol et enfin à l'inositol, polyol cyclique qui est détruit, comme le prévoit la théorie, (mais plus lentement que les autres polyols) en donnant exclusivement de l'acide formique, isolé également à l'état de formiate de baryum.

TABLE DES MATIERES.

<u>PREMIERE PARTIE.- Dosage d'un mélange de formol et d'acide formique en présence d'acide périodique et d'acide iodique.....</u>	41
<u>A) Dosage de la somme formol + acide formique en présence d'acide iodique.....</u>	42
<u>1°) Cas de solutions aqueuses pures de formol et d'acide formique</u>	42
<u>Méthode au chlorure mercurique.....</u>	42
<u>Méthode manganimétrique.....</u>	43
<u>Résumé.....</u>	48
<u>2°) Cas de solutions aqueuses pures de formol et d'acide formique en présence d'acide iodique. Application de la méthode manganimétrique.....</u>	49
<u>Application de la technique de séparation et de dosage du mélange d'oxydes suroxygénés, provenant de l'action du sulfate de manganèse en excès sur le permanganate de potassium.....</u>	50
<u>3°) Application de la méthode manganimétrique en présence d'acide iodique et d'acide périodique.....</u>	58
<u>Elimination de l'acide périodique par le carbonate de manganèse. Vérification. Mode opératoire. Calcul du résultat théorique. Conclusion.....</u>	59
<u>Résumé et conclusions du chapitre 1 de la première partie. Remarques très importantes.....</u>	63
<u>Dosage du formol.....</u>	66
<u>1°) Méthode mercurimétrique.....</u>	66
<u>I) Application à une solution aqueuse de formol ou d'acide formique.....</u>	68
<u>Vérification sur le formol seul.....</u>	68
<u>II) Cas de solutions contenant de l'acide iodique.....</u>	69
<u>III) Cas de solutions contenant de l'acide iodique et de l'acide périodique</u>	70
<u>2°) Méthode au dimédon.....</u>	70
<u>Conclusions.....</u>	80
<u>Résumé et conclusions du chapitre 2.....</u>	81

<u>Chapitre III. Technique de dosage de l'acide périodique, du formol et de l'acide formique, après action d'un excès d'acide périodique sur un polyalcool.</u>	82
<u>Ière phase. Dosage de l'acide périodique</u>	82
Méthode à l'acide sulfurique-iodure	83
" " arsénieux	84
<u>2ème phase. Dosage du formol</u>	86
Dosage mercurimétrique	86
" " au dimédon	89
<u>3ème phase. Dosage de l'acide formique</u>	89

◦◦◦

DEUXIEME PARTIE.

MATIERES PREMIERES UTILISEES.

<u>Acide périodique</u>	96
A) <u>Periodate de sodium</u>	97
Préparation de periodate de sodium basique $\text{IO}_6\text{Na}_3\text{H}_2$ par oxydation de l'iodure de sodium en milieu alcalin par l'hypobromite de sodium	97
Analyses	99
B) <u>Périodate de baryum</u>	104
Préparation	104
Analyse	106
<u>Inositol</u>	111
A) <u>Analyse de la phytine</u>	114
B) <u>Etude de l'hydrolyse de la phytine par l'acide sulfurique dilué</u>	115
<u>Dosage de l'inositol</u>	116
<u>Dosage du phosphore</u>	120
C) <u>Préparation de l'inositol pur</u>	127

TROISIEME PARTIE.VERIFICATION ET EXTENSION DE LA REACTION DE MALAPRADE.

<u>Chapitre I . Vérification de la réaction de MALAPRADE sur le mannitol</u>	131
<u>Isolement et caractérisation de l'acide formique. Principe.....</u>	144
<u>Résumé et conclusions.....</u>	154
<u>Chapitre II. Vérification et extension de la réaction de MALAPRADE à d'autres polyalcools.....</u>	156
<u>Principes généraux.....</u>	156
<u>Glycol.....</u>	158
<u>Conclusions.....</u>	161
<u>Extension de la réaction de Malaprade.....</u>	162
<u>Dulcitol.....</u>	162
<u>Conclusions.....</u>	164
<u>Volémitol.....</u>	164
<u>Conclusions.....</u>	167
<u>Inositol.....</u>	167
<u>Isolement et caractérisation de l'acide formique.....</u>	181
<u>Evolution des solutions d'inositol oxydées par l'acide périodique..</u>	184
<u>Résumé et conclusions.....</u>	191
<u>Résumé des chapitres I et II.....</u>	192