

Macquaire, P.. - Action du sous-acétate de plomb sur les solutions de glucose, de sucre interverti, de lévulose etc. Expériences faciles dans le but de rechercher et de prévenir les erreurs occasionnées par ce réactif employé comme décolorant, dans l'examen optique de ces différentes substances

1889.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Laroze 1889-2

Prix Laroze 1889 (2)

Deux
ans antiques

5

Commissaire 1889

Memoire

déposé à l'École Supérieure de Pharmacie
pour le prix Laroze.

juin 1889.

no du BAC 142.

Commissaire

Prix Lavoisier 1889 (2)

Action du sous-acétate de plomb

Sur les solutions de glucose, de sucre inverti, de bouillie,
etc.

Expériences faites dans le but de rechercher et de
prévenir les erreurs occasionnées par ce réactif,
employé comme décolorant, dans les analyses optiques
de ces différentes substances.

P. Macquair

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

En pratiquant de nombreux dosages de glucose dans des urines de diabétiques, au moyen du saccharimètre de Laurent, j'ai remarqué que les solutions sucrées examinées dans les mêmes conditions de température

1° Après filtration simple

2° Après défécation par le sous-acétate de plomb.
ou tenant compte de la dilution

ne donnaient jamais de résultats comparables. L'urine sucrée défécée par l'acétate basique de plomb accusait constamment une teneur plus faible en glucose que cette même urine examinée après simple filtration.

Je n'ai pu avoir une série d'expériences faites comparativement avec l'eau distillée et le sous-acétate de plomb sur une urine normale optiquement inactive, puis sucrée artificiellement que cette différence dépassait de beaucoup les erreurs dues à la dilution.

L'urine de diabétique que j'avais à examiner étant relativement riche en glucose, je la soumis aux traitements suivants, dans le but de déterminer s'il existait une relation entre la quantité de glucose ainsi amulé et la quantité de réactif plombique employé.

L'urine fut donc examinée chaque jour

1° après filtration simple

2° après addition de $\frac{1}{10}$ de sous-acétate de plomb.

3° après addition de $\frac{1}{4}$ de son volume de sous-acétate

de plomb en notant la température des liqueurs au moment de l'examen.

Les résultats consignés dans le tableau suivant, montrent que les poids de glucose trouvés en moindres quantités quoiqu'une façon irrégulière avec la quantité de sous-acétate de plomb employée.

J'ai remarqué en outre que la perte en glucose augmentait d'autant plus que pour une cause quelconque, la solution sucrée et le réactif plombique restaient plus longtemps en présence.

Tableau représentant la quantité de glucose p^r 1000^e d'une

- 1^o après filtration
- 2^o après décoloration par $\frac{1}{10}$ ^e de Sous-Acétate de plomb
- 3^o après décoloration par $\frac{1}{4}$ ^e de sous-acétate, en tenant compte de la dilution.

Température des solutions	Quantité réelle de glucose p ^r 1000 ^e	Quantité de glucose après addition de $\frac{1}{4}$ ^e de réactif	Différence ou perte occasionnée par $\frac{1}{10}$ ^e de réactif.	Quantité de glucose après addition de $\frac{1}{4}$ ^e de réactif	Différence ou perte occasionnée p ^r $\frac{1}{40}$ ^e de réactif.
10°	55.05	54.21	0.84	51.80	3.16
18°	61.71	60.80	0.91	58.27	3.44
14°	64.38	63.24	1.14	62.71	1.67
18°	56.61	55.43	1.18	53. . . .	3.61
15°	61.27	60.07	1.20	58.27	3 . . .
16°	58.16	56.41	1.75	55.50	2.66
10°	60.07	60.07	2.00	50.94	2.92

Un fait analogue a été signalé en 1883 par M. Lagrange dans l'analyse des sucres de cannes contenant une certaine proportion de glucose, les solutions sucrées traitées par le Sous-acétate de plomb donnaient une perte en glucose.

Monsieur Lagrange a fait ainsi une série d'analyses de sucres de différentes provenances, traités et non traités par le Sous acétate de plomb.

Les résultats qu'il a obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

- (1) Sur l'entraînement du glucose par le précipité plombique
note de M. P. Lagrange (Comptes Rendus T^r XCVII p. 857.

	Solutions sucrées non traitées par le sous-acétate de plomb.	Solution traitée par le sous-acétate de plomb.	Différence en glucose
Sucre Cristallisable	80,50	80,50	
Glucose	5,03	3,07	1,96
Sels	2,43	2,43	
Eau	5,98	5,98	
Matières organiques	6,06	6,06	
Sucre Cristallisable	80,00	80,00	
Glucose	3,80	2,82	0,98
Sels	0,95	0,95	
Eau	2,02	2,02	
Matières Organiques	4,23	5,21	
Sucre Cristallisable	91,00	91,00	
Glucose	4,40	3,37	1,03
Sels	0,32	0,32	
Eau	2,00	2,00	
Matières organiques	2,28	3,31	
Sucre Cristallisable	88,50	88,50	
Glucose	5,30	3,43	1,87
Sels	1,20	1,20	
Eau	4,40	4,40	
Matières organiques	0,60	2,47	
Sucre Cristallisable	80,00	80,50	
Glucose	7,10	4,45	2,65
Sels	2,97	2,97	
Eau	6,00	6,00	
Matières Organiques	3,98	6,48	

6.

Monsieur Lagrange en conclut qu'une certaine proportion de glucose était restée sur le filtre à l'état de combinaison plombique insoluble.

« Pour vérifier cette hypothèse, il prit 50 grammes de sucre d'Égypte dont l'analyse a été donnée ci-dessus; on précipita complètement la solution par le sous-acétate de plomb; après un lavage fait avec soin, le précipité fut décomposé par l'hydrogène sulfuré et après filtration, il obtint une liqueur tri-colorée en jaune fortement acide et réduisant la liqueur de Bareswil.

M^r Lagrange a retrouvé ainsi le complément du glucose, c'est-à-dire que le poids du glucose retrouvé ajouté à celui qui donnait la solution traitée par le sous-acétate de plomb représenterait exactement la proportion de glucose renfermée dans le sucre non traité. »

Peuque cette hypothèse ne soit pas en parfaite harmonie avec les propriétés chimiques du glucose pur, dont les solutions aqueuses ne précipitent pas l'acétate tribasique de plomb, néanmoins j'ai cru devoir répéter ces expériences dans les conditions suivantes:

J'ai pesé 150 grammes de glucose pur et j'ai dissous dans 600^{cc} d'eau distillée et j'ai porté la solution à l'ébullition pendant quelques instants; puis j'ai complété le volume de 1000^{cc} avec de l'eau distillée. J'ai abandonné cette dissolution au repos pendant quelques jours en ayant soin d'examiner chaque jour au Saccharimètre; après m'être ainsi assuré que son pouvoir rotatoire ne variait plus, j'en ai pesé six prises de 50^{cc} (en notant la température de la solution) et je les ai versés chacune dans un ballon jaugé de 100^{cc}.

À la première prise j'ai ajouté de l'eau distillée de façon à compléter 100^{cc} j'ai filtré cette solution bien qu'elle fût limpide, j'en ai noté la température et j'ai examiné au Saccharimètre dans un tube de 0,20^m.

La déviation en centième de sucre était de 37 divisions 5/100.

À une 2^{ème} prise de 50^{cc} j'ai ajouté 10^{cc} de sous-acétate de plomb et j'ai complété 100^{cc} avec de l'eau distillée; après avoir constaté qu'il ne se formait aucun précipité, j'ai filtré cette solution bien qu'elle fût parfaitement limpide afin d'opérer toujours

dans des conditions identiques. Examine dans un tube de 0,20 cm la déviation d'un faisceau de 32 divisions 7/10.

A une troisième prise de 50cc j'ai ajouté 20cc de sous-acétate de plomb, le mélange est resté clair, j'ai complété le volume de 100cc avec de l'eau distillée.

Cette solution filtrée m'a donné dans un tube de 0,20 cm 32 divisions 7/10.

J'ai conclu de ces essais :

- 1° Que le sous-acétate de plomb ne donnait aucun précipité insoluble avec la solution de glucose dans les conditions de l'expérience.
- 2° Que bien que le mélange des solutions de glucose et de sous-acétate de plomb, soit resté parfaitement limpide, la déviation a légèrement varié par l'action du réactif.

Enfin, dans le but de voir, si les matières organiques optiquement inactives, mais susceptibles d'être précipitées par le sous-acétate de plomb, ne favoriseraient point l'entraînement du glucose, j'ai additionné la 4^{ème} prise de solution avec d'urine fraîche optiquement inactive, de façon à compléter le volume de 100cc.

Examinée dans un tube de 0,20 cm, cette solution d'urine de 33 divisions 5/10.

A la 5^{ème} prise de 50cc j'ai ajouté 10cc de sous-acétate de plomb, puis j'ai complété 100cc avec de l'urine, j'ai filtré rapidement et la solution examinée dans un tube de 0,20 cm accusait une déviation de 32 divisions 5/10.

Enfin, à la sixième prise de 50cc j'ai ajouté 20cc de sous-acétate de plomb, j'ai complété le volume de 100cc avec de l'urine.

La solution filtrée, examinée dans un tube de 0,20 cm accusait une déviation de 32 divisions 1/10.

Toutes ces opérations, mélange, filtrations et examens optiques des liqueurs ont été effectués aussi rapidement que possible.

De plus la température n'a varié que de 11°5 à 12°.

Tableau résumant les expériences ci-dessus.

Temp ^{°C}	Volume de la solution de glucose	Volume de s. acétate de plomb	Eau	Déviation en cent. de 10 cm	Temp ^{°C}	Volume de la solution de glucose	Volume de s. acétate de plomb	Urine mat.	Déviation en centim.
11° 5	50cc	...	q.s. 100cc	33.5	11° 5	50cc	...	q.s. 100cc	33.5
11° 5	50cc	10cc	q.s. 100cc	32.7	12°	50cc	10cc	q.s. 100cc	32.5
11° 5	50cc	20cc	q.s. 100cc	32.7	12°	50cc	20cc	q.s. 100cc	32.1

Bien que la différence entre les résultats de ces deux séries d'expériences, ne soient que de quelques dixièmes de division; néanmoins j'ai cru devoir rechercher dans le précipité plombique, la combinaison insoluble signalée par M^r Lafrange.

J'ai lavé les précipités jusqu'à ce que les eaux de lavages ne fussent plus la liqueur de Fehling. Le résidu insoluble fut dilué dans une petite quantité d'eau distillée et traité par l'hydrogène sulfuré jusqu'à complète transformation du plomb en sulfure.

La liqueur filtrée, exposée au bain-marie, neutralisée par la potasse étendue, n'a pas redonné ^{à la liqueur de Fehling diluée} la liqueur de Fehling diluée.

Les expériences précédentes m'ont permis de conclure qu'une solution de glucose pour acétate de sous-acétate de plomb en excès, ne donnait lieu à aucune combinaison insoluble à froid, même en présence de matières organiques. †

Dès lors, pour expliquer les différences constatées, dans l'analyse des sucrés sucrés, et des sucrés du commerce, j'ai dû chercher une autre cause.

J'ai pensé que le sous-acétate de plomb bien qu'il se forme à froid, avec les solutions de glucose pour aucun composé insoluble; pourrait modifier le pouvoir rotatoire de cette substance.

Dans le but de vérifier cette hypothèse; j'ai préparé une solution de glucose pour dans l'eau distillée; j'en ai fait bouillir, et je me suis assuré par plusieurs essais faits à quelques jours d'intervalle, que son pouvoir rotatoire ne variait plus.

Examinée dans un tube de 0,20^m elle donnait de 50 divisions $\frac{1}{100^{\text{m}}}$

J'ai prélevé 100^{cc} de cette solution sucrée et j'ai ajouté 200^{cc} de sous-acétate de plomb, le tout fut versé dans un flacon bien sec et agité, je remplis de ce mélange un tube de 0,20^m la division était de 17,5 divisions, ce tube fut bouché et conservé.

A 100^{cc} autres cc de cette même solution sucrée; j'ai ajouté 100^{cc} de sous-acétate de plomb. Le mélange, examiné dans un tube de 0,20^m donnait de 25 divisions $\frac{1}{100^{\text{m}}}$

Enfin à 200^{cc} de solution sucrée, j'ai ajouté 100^{cc} de sous-acétate de plomb. Le mélange examiné comme précédemment dans un tube de 0,20^m a donné 33 divisions $\frac{1}{100^{\text{m}}}$

Les trois tubes ont été conservés et examinés chaque jour

Le reste des mélanges a été contenu également dans des flacons bien bouchés et fermés à l'éméri.

L'addition de ces différentes proportions de sous-acétate de plomb aux liqueurs sucrées n'a provoqué aucun précipité ni même fait naître aucun trouble.

Mais après quelques heures à peine de contact les solutions sucrées commencent à se colorer avec une intensité variable du mélange contenant le plus de plomb à celui qui en contenait le moins.

Cette coloration s'est accentuée chaque jour de plus en plus et toujours dans l'ordre de concentration des liqueurs en sous-acétate. Et cela sans cesse d'être parfaitement limpide et sans provoquer le plus léger précipité.

Les solutions des tubes bien qu'à l'abri de la lumière ont suivi les mêmes variations.

Le pouvoir de déviation a diminué d'une façon constante à partir du moment de leur mélange.

En désignant par le N° 1 le mélange contenant 2 parties de sous-acétate de plomb pour 1 partie de solution sucrée; par le N° 2 le mélange à parties égales de solution sucrée et de sous-acétate; par le N° 3 le mélange formé de 2 parties de solution sucrée et de 1 partie de sous-acétate.

Voici quelles ont été les variations de pouvoir rotatoire pendant les quelques jours qui ont suivi leur préparation.

Tableau représentant les modifications apportées au pouvoir rotatoire des solutions de glucose N° 1, 2, 3 du 1^{er} au trentième jour.

Mélange	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N° 1 S-acét de plomb 2 part Solut ^o sucrée 1 part	17.2	15.8	13.7	12.5	11.3	10.3	9.3	9.3	8.3	7.5
N° 2 S-acét de plomb 1 p. Solut. sucrée 1 p.	25.3	23.7	21.6	19.9	18.9	17.	16.	16.	15.2	15.
N° 3 S-acét de plomb 1 p. Solut de glucose 2 p.	33.1	31.8	30.2	29.1	29.1	26.3	26.3	26.	25.2	25.

	12	14	15	18	19	20	23	24	27	28	29	30
N° 1	7.8	7.5	7.3	6.8	6.8	6.6	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.4
N° 2	14.3	13.5	12.7	12.	11.4	10.7	10.6	10.3	9.9	9.9	9.9	9.9
N° 3	24.3	23.3	23.	22.1	22.	21.3	21.	21.	20.5	20.5	20.1	20.

En prenant pour ordonnée la déviation imprimée au plan de polarisation par le mélange des solutions sucrées et de Sous-acétate de plomb. (déviation exprimée en degrés saccharimétriques) et pour abscisses les jours pendant lesquels ces mélanges sont restés en contact.

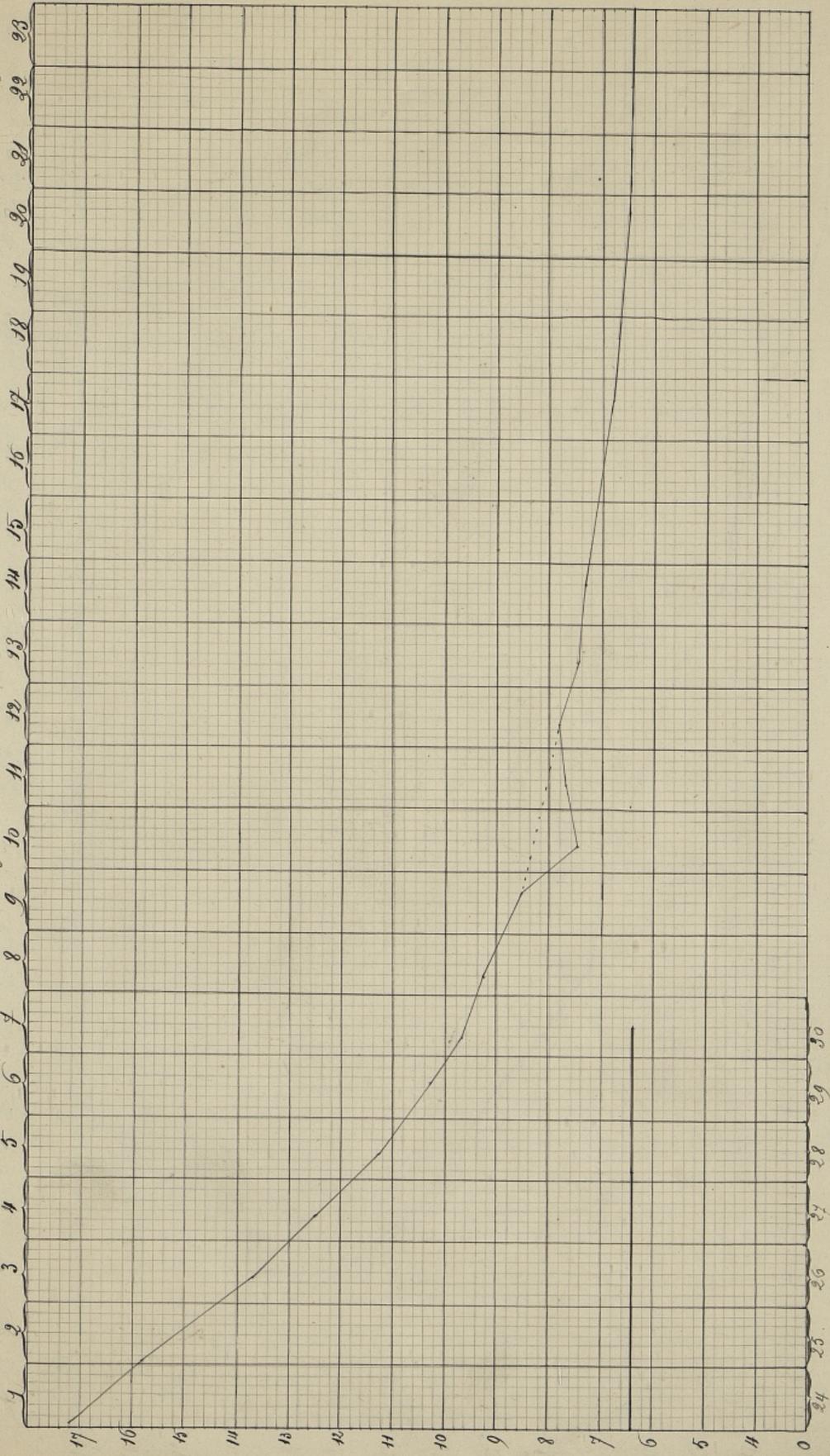
J'ai établi les courbes suivantes qui montrent nettement l'extinction progressive du pouvoir rotatoire du glucose sous l'influence de ce réactif.

La première courbe correspond à la solution N° 1 contenant une partie de solution sucrée pour deux parties de Sous-acétate de plomb.

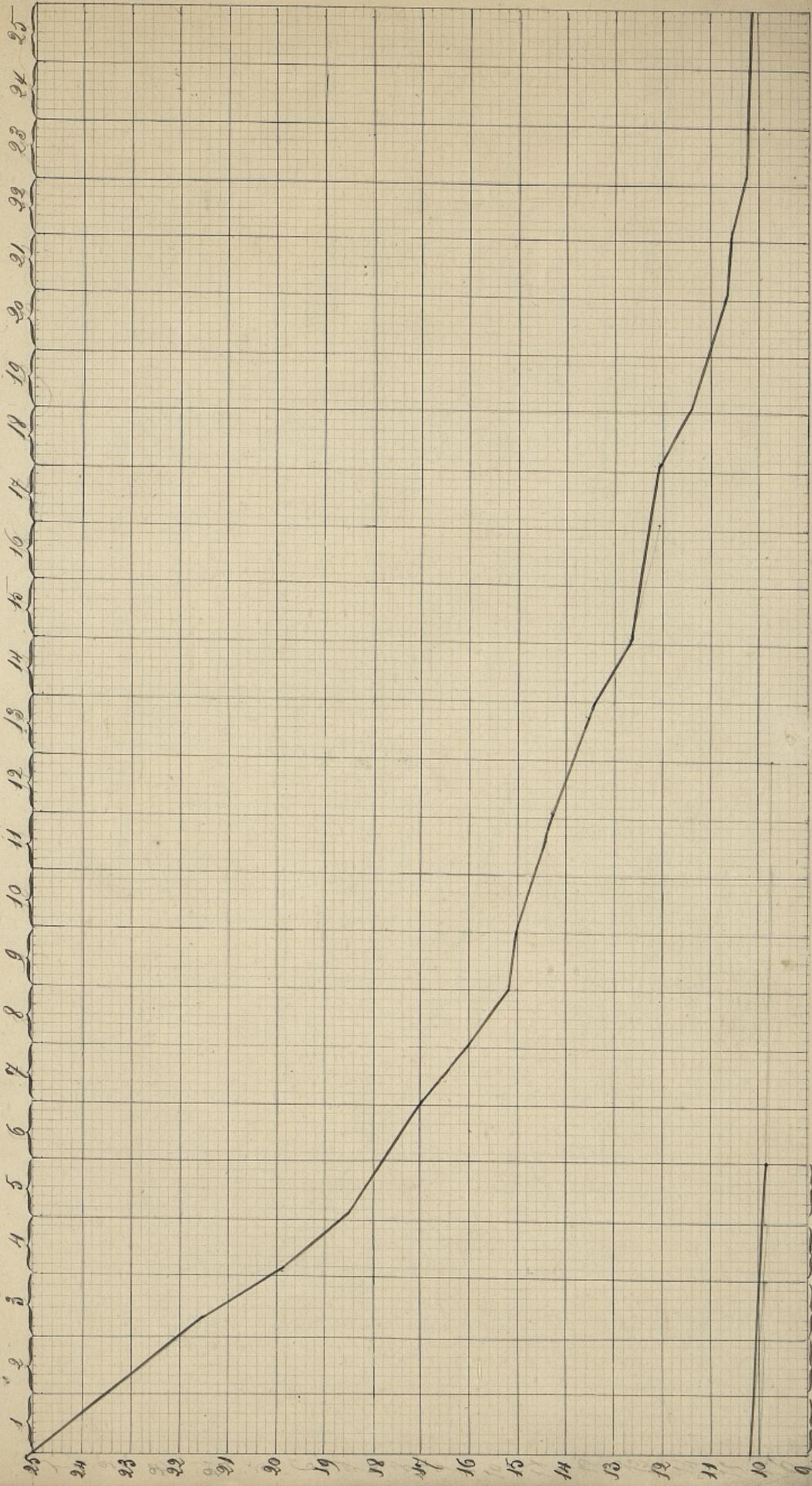
La seconde courbe correspond à la solution N° 2 contenant deux parties égales de solution sucrée et de Sous-acétate de plomb.

Enfin la troisième courbe correspond à la solution N° 3 contenant deux parties de solution sucrée pour une partie de Sous-acétate de plomb.

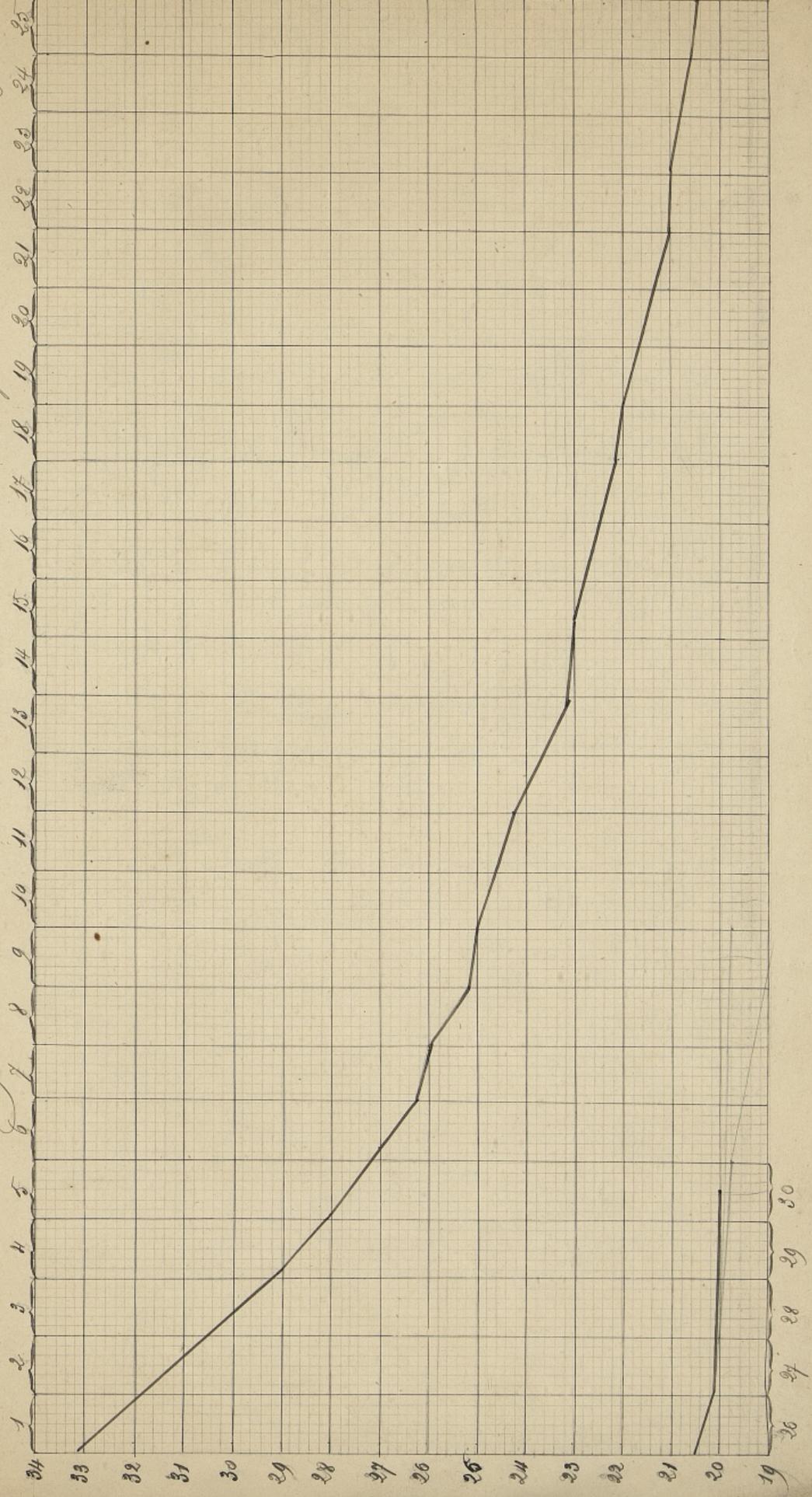
Courbe montrant l'affaiblissement progressif du pouvoir rotatoire du mélange N°1 du fer au 30ème jour.



Curve montrant l'affaiblissement progressif du pouvoir rotatoire du mélange n° 2 au 1^{er} au 30^{ème} jour



3
Courbe montrant l'affaiblissement du pouvoir rotatoire du mélange 1° 3 d. 1^{re} au 20^{me} jour



Afin de mieux apprécier l'action du Sous-acétate de plomb sur les solutions sucrées, j'ai traduit en glucose les pectes éprouvés par les solutions précédentes, à partir du moment de leur mélange avec le reactif.

Le mélange N° 1, qui déviait de 17 degrés 2/100 contenait donc (après correction) 114 grammes 55 de glucose par litre, au début il n'en accusait plus que 49 gr. 95 le dixième jour, 43 grammes 26, le 20^{ème} jour, et 41.729 le 32^{ème} jour.

Le mélange N° 2 qui contenait au début 112 gr. 23 de glucose n'en accusait plus que 66 gr. 60 le dixième jour, et 36 gr. 40 le 32^{ème} jour.

Enfin le mélange N° 3, contenant au début 110 gr. 22 de glucose, n'en accusait plus que 83 gr. 25 le dixième jour, et 65.793 le 32^{ème} jour.

L'état suivant permet de suivre facilement l'affaiblissement progressif de ces trois mélanges sucrés.

Tableau des pertes éprouvées en glucose par les solutions N^o 1, 2, 3.
du 1^{er} au 32 jours.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	14
Mélange N ^o 1.	114.55	105.22	91.23	82.25	75.25	62.59	64.60	61.83	57.27	49.95	49.95
d ^o 2	112.23	105.02	95.90	88.35	82.14	77.70	75.48	71.94	67.48	66.60	63.49
d ^o 3	110.22	104.22	100.55	95.90	93.24	89.91	87.57	86.52	83.90	83.21	80.91

	15	17	18	19	21	22	23	26	27	28	32
Mélange N ^o 1.	42.61	45.28	45.28	45.28	43.95	43.26	43.26	42.62	42.62	42.62	41.29
d ^o 2	52.64	56.32	53.20	50.41	47.50	47.06	45.73	43.59	43.99	43.99	36.40
d ^o 3.	77.10	75.59	73.59	73.26	70.92	69.93	69.93	68.26	65.93	65.62	65.93

De l'ensemble de ces faits j'ai conclu :

- 1^o — Que le glucose, en solution aqueuse ne forme pas de combinaison insoluble, même en présence de matières organiques, avec le sous-acétate de plomb employé en excès comme décolorant.
- 2^o — Que le sous-acétate de plomb bien qu'il soit optiquement inactif ajouté en excès aux solutions de glucose, modifie leur pouvoir rotatoire.
- 3^o — Que cette modification des solutions de glucose se manifeste dès la température ordinaire, par la coloration des liqueurs et l'affaiblissement des propriétés optiques des solutions sucrées.
- 4^o — Enfin que ces phénomènes augmentent avec le temps.

G. Mauguier

