

9. Méthode de précision pour le dosage pondéral de petites quantités d'alcool en toxicologie par le mélange sulfo-chromique

par Auguste Rapin.

(17. XII. 38.)

Le dosage de l'alcool ne présente aucune difficulté si sa concentration n'est pas inférieure à 0,05 %. Par contre, si l'on est en présence de concentrations beaucoup plus faibles, ce qui est généralement le cas dans les expertises médico-légales, l'on est réduit à l'utilisation des seules méthodes de *Nicloux*¹⁾ ou de *Landsberg*²⁾ qui reposent toutes deux sur l'oxydation de l'alcool par le mélange sulfo-chromique et la détermination de l'excès de bichromate par colorimétrie ou iodométrie.

En traitant une solution d'alcool éthylique par un mélange de bichromate et d'acide sulfurique en vase ouvert, il se forme à côté de l'acide acétique une certaine quantité d'aldéhyde acétique qui échappe à l'oxydation totale grâce à son point d'ébullition de 21° (l'odorat ne s'y trompe pas). L'oxydation de l'alcool en acide acétique est donc incomplète et la quantité de bichromate non réduit en ions de chrome trivalent peut varier et est une cause d'erreur appréciable.

Du point de vue valeur absolue de la quantité que l'on trouve dans le sang par exemple, cette erreur serait négligeable, à condition qu'elle fut constante et comparable d'un laboratoire à l'autre. Malheureusement, comme j'ai pu le constater, les méthodes de *Nicloux* ou de *Landsberg* n'offrent pas cette garantie, puisqu'en provoquant la réaction par échauffement du mélange alcool-bichromate par l'acide sulfurique concentré, en récipient ouvert, il y a une perte variable en aldéhyde acétique et probablement aussi en alcool. Même en dosant l'excès de bichromate par iodométrie, l'erreur commise peut atteindre jusqu'à 30 % du poids réel de l'alcool. Le chimiste obligé de pratiquer ce dosage n'a donc pas la sécurité que lui fournissent les méthodes physiques, gravimétriques ou volumétriques. Comme il lui est pratiquement impossible de garantir, à cause de la méthode, que le chiffre trouvé correspond à une valeur absolue exacte, la conclusion que l'on peut en tirer est dès lors discutable.

Deux auteurs, *Bourcart*³⁾ et *Kuriloff*⁴⁾, avaient fait toute une série d'essais d'oxydation de l'alcool en tubes fermés au caoutchouc

¹⁾ *M. Nicloux*, C. r. Soc. de Biol. [10] **3**, 841 (1896).

²⁾ *G. Landsberg*, Z. physiol. Ch. **41**, 505 (1904).

³⁾ *Bourcart*, Z. anal. Ch. **29**, 609 (1890).

⁴⁾ *Kuriloff*, B. **30**, 741 (1897).

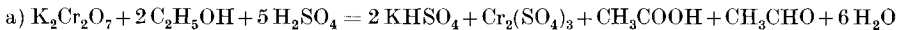
ou scellés avec des solutions de bichromate de concentrations variables, qu'ils chauffaient plusieurs heures. Les résultats qu'ils avaient obtenus étaient, comme ils le reconnaissaient eux-mêmes, décevants. C'est la raison pour laquelle je me suis décidé à reprendre la question expérimentale à son début, afin de pouvoir mettre au point un procédé de dosage présentant toutes les garanties d'exactitude.

L'appareillage utilisé se compose d'un matras muni d'un réfrigérant ascendant, dans lequel on introduit une solution de bichromate de potassium puriss. à 49 gr. par litre, à laquelle on ajoute au moment de l'emploi une quantité équivalente d'acide sulfurique à 20 %. La solution d'alcool utilisée, dosée par détermination du poids spécifique à 15°, est introduite à froid, puis le mélange chauffé peu à peu sur un bain-marie jusqu'à réaction. Malgré la réfrigération des vapeurs, j'ai fait les constatations suivantes :

1) A la pression ordinaire, il se forme toujours une quantité variable d'aldéhyde acétique, suivant la rapidité de l'échauffement et la concentration en alcool du mélange.

2) L'aldéhyde acétique préformé échappe à l'oxydation plus complète malgré les précautions prises pour sa condensation.

3) Sous pression réduite (pompe à eau), la réaction peut même quelque fois s'effectuer quantitativement suivant l'équation :



L'aldéhyde acétique a été aspiré dans une solution titrée d'oxyde d'argent ammoniacal dont l'excès non réduit a été dosé par la méthode de *Volhard*.

4) En vase clos, donc sous faible pression à la température du bain-marie à l'ébullition, l'oxydation de l'alcool en acide acétique est complète et doit s'exprimer par l'équation :



Ces constatations expérimentales confirment la perte en aldéhyde acétique qui se produit en pratiquant le dosage par la méthode de *Nicloux* ou de *Landsberg*. L'adjonction, en vase ouvert, d'acide sulfurique concentré pour échauffer le mélange alcool-bichromate fausse le dosage dès le début, quelle que soit la méthode d'appréciation du bichromate réduit en ions de chrome trivalent.

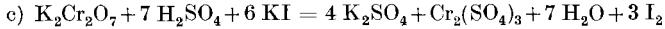
L'oxydation de l'alcool doit, pour cette raison, se pratiquer en vase clos si l'on veut éviter une perte et obtenir la précision du dosage.

Pour faciliter l'opération, j'ai fait construire, par *Auer & Cie.* à Zurich, des ballons de 50 cm³ à long col, en verre épais (voir fig. 1 ci-dessous) dont on obtient la fermeture hermétique par une rondelle en verre que l'on maintient en place par un chapeau métallique à vis.



Fig. 1.

La réaction b, citée précédemment, et la réaction c :



permettent de calculer les équivalents gr. nécessaires à la préparation des liqueurs normalisées et de constater par le calcul que la solution de bichromate de potassium puriss. à 49 gr. par litre correspond à la solution normale d'iode dont 1 cm³ d'après la réaction b correspond à 0,0115 gr. d'alcool éthylique.

Mode opératoire :

Introduire dans le ballon spécial une quantité exactement mesurée de bichromate de potassium normalisé, une quantité égale d'acide sulfurique à 20 %, puis un volume déterminé de la solution alcoolique à doser dont on aura, par un essai qualitatif, déterminé la concentration approximative, de façon à être en présence d'un excès de bichromate lorsque la réaction est terminée. Préparer un témoin, ne contenant que les réactifs, qui servira au contrôle de la solution titrée de bichromate.

Fermer les ballons après avoir eu soin de vaseliner légèrement les bords du col, pour que les rondelles soient bien adhérentes, et les introduire dans un bain-marie peu profond de façon à ce que seules les boules soient immergées. Chauffer lentement et maintenir à l'ébullition pendant 10 minutes.

Laisser refroidir, transvaser le contenu des ballons et l'eau de rinçage dans deux béchers. Ajouter quantum satis d'une solution concentrée d'iodure de potassium puriss. de façon à maintenir en solution tout l'iode libéré par l'excès de bichromate.

Titrer avec une solution 0,1-n. de thiosulfate de sodium jusqu'à virage net et en cas de dépassement déterminer l'excès de thiosulfate avec une solution d'iode au dixième normale en présence d'amidon.

L'utilisation de la micro-burette est obligatoire pour la détermination exacte des fractions.

Exemple 1 : La densité à 15° de la solution d'alcool était de 0,9988 correspondant d'après les tables à 0,64 gr. % d'alcool absolu.

Utilisé : 1 cm³ de la solution de bichromate à 49 gr. par litre
 1 cm³ de la solution d'acide sulfurique à 20 %
 1 cm³ de la solution alcoolique (0,0064 gr.)

Il a fallu pour titrer l'excès de bichromate après chauffage de 10' au bain-marie :

4,35 cm³ de thiosulfate de sodium 0,1-n.

Le témoin a absorbé :

9,85 cm³ de thiosulfate de sodium 0,1-n.

9,85 — 4,35 = 5,5 soit 0,55 cm³ de la solution de bichromate à 49 gr. par litre.

0,55 × 0,0115 = 0,006325 gr. d'alcool absolu.

Lorsque la dilution de l'alcool est encore plus grande et que l'on est obligé, comme c'est généralement le cas pour le dosage de l'alcool dans le sang ou les organes, de prendre 10 cm³ au moins du liquide distillé, il faut augmenter la proportion de bichromate

de potassium et d'acide sulfurique de façon à ne pas avoir un réactif oxydant exagérément dilué qui réagirait mal. Dans ces cas là, l'iode mis en liberté au moment du dosage par l'excès de bichromate, nécessite l'emploi d'une macro-burette puis d'une micro-burette pour la détermination exacte de la fraction.

Exemple 2: La densité à 15° de la solution d'alcool était de 0,99858 correspondant d'après les tables à 0,74 gr. % d'alcool absolu.

Utilisé: 2 cm³ de la solution de bichromate à 49 gr. par litre
2 cm³ de la solution d'acide sulfurique à 20%
0,1 cm³ de la solution alcoolique (0,00074 gr.)
10 cm³ d'eau

Il a fallu pour titrer l'excès de bichromate après 10' de chauffage au bain-marie:

19,16 cm³ de thiosulfate 0,1-n.

Le témoin a absorbé:

19,85 cm³ de thiosulfate 0,1-n.

19,85 — 19,16 = 0,64 cm³ de thiosulfate 0,1-n.

0,064 × 0,0115 = 0,000736 gr. d'alcool absolu.

Les dosages effectués par cette méthode ont donné des résultats d'une concordance absolue. L'oxydation de l'alcool en tubes fermés est donc obligatoire si l'on veut obtenir des résultats exacts et comparables d'un laboratoire à l'autre.

Cette méthode permet aussi de doser d'une façon précise l'alcool méthylique en solution aqueuse très diluée, 1 cm³ de bichromate à 49 gr. par litre correspondant à 0,008 gr. d'alcool méthylique.

Laboratoire privé de chimie, Lausanne.

10. Cholansäurederivate mit Substituenten in 11- und 12-Stellung

(2. Mitteilung)¹⁾

von J. Barnett²⁾ und T. Reichstein.

(20. XII. 38.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde u. a. die katalytische Reduktion des Monoxims des 11,12-Diketo-cholansäure-methylesters (I) beschrieben, die zu einem Lactam vom Smp. 320° korr. führte, dem die Formel (III) zugeschrieben wurde³⁾. Die inzwischen vorgenom-

¹⁾ 1. Mitteilung, Helv. **21**, 926 (1938).

²⁾ Ich danke der N.V. *Organon*, Oss, Holland, für ein Stipendium, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

³⁾ Es ist möglich, dass in dieser und in allen anderen Formeln die in 11- und 12-Stellung befindlichen Substituenten zu vertauschen sind. Da das ursprüngliche Ziel der Arbeit, nämlich die reduktive Entfernung des Sauerstoffs oder Stickstoffs bisher nicht erreicht werden konnte, so musste auch die definitive Abklärung dieses Punktes noch unerledigt bleiben. Die bisherigen Resultate werden bekanntgegeben, da die Arbeit aus äusseren Gründen abgebrochen werden musste.