

Etude du dosage des acides lactique, malique et tartrique par oxydation permanganique et sulfo-chromique, et du dosage de l'acide malique par oxydation cérique⁽¹⁾

A. — INTRODUCTION

Les acides lactique, malique et tartrique jouent un rôle important dans les industries agricoles : les acides malique et tartrique comme constituants acides naturels de nombreux fruits et de leurs dérivés, l'acide lactique comme produit de dégradation dans les phénomènes de fermentation. Ils constituent en particulier les éléments essentiels de l'équilibre physico-chimique des moûts de raisin et des vins. Leur dosage précis revêt donc une importance particulière.

Ces trois acides organiques ont respectivement pour formule :

- Acide lactique : $\text{CH}_3 \text{CHOH COOH}$ ou propanol 2 oïque 1.
- Acide malique : $\text{COOH CH}_2 \text{CHOH COOH}$ ou butanol 2 dioïque 1-4.
- Acide tartrique : $\text{COOH CHOH CHOH COOH}$ ou butane diol 2-3 dioïque 1-4.

Ce sont des acides-alcools acycliques, ou hydroxyacides acycliques. Ils possèdent donc les propriétés des acides organiques et celles des alcools.

La méthode de dosage la plus simple de ces composés chimiques est évidemment celle qui utilise les réactions de neutralisation, c'est-à-dire, l'acidimétrie. Mais il faut que les acides soient à l'état libre ; de plus, même dans ce cas, le dosage acidimétrique de l'acide lactique présente quelques difficultés.

On peut employer également l'action des oxydants ; en effet, les acides-alcools peuvent être oxydés à des stades divers suivant leur nature et suivant la force des systèmes oxydants. Les méthodes de dosage par oxydation présentent l'avantage d'être utilisables quel que soit l'état de l'acide. Elles sont représentées principalement par les systèmes suivantes :

- Permanganate en milieu acide ou en milieu alcalin,
- Bichromate de potassium en milieu sulfurique,
- Sulfate cérique en milieu sulfurique,
- Periodate.

Pour obtenir une bonne précision, on a avantage à oxyder les acides-alcools jusqu'à obtention de produits de dégradation stables, c'est-à-dire à aller jusqu'au stade ultime de l'oxydation ; ceci nécessite un excès d'oxydant agissant pendant un temps plus ou moins long. *Il faut donc utiliser des systèmes stables dans le temps et des techniques de dosage en retour.*

(1) La présente étude fait l'objet d'un diplôme d'Etudes Supérieures de Sciences Physiques présenté à la Faculté des Sciences d'Alger, le 6 mars 1958.

Dans ces conditions, l'acide lactique peut être dégradé en acide acétique, gaz carbonique et eau ; l'acide malique et l'acide tartrique peuvent être dégradés en gaz carbonique et eau.

J'ai d'abord utilisé comme oxydant le permanganate de potassium en milieu sulfurique à 30° C. Il ne s'est pas révélé suffisamment stable dans le temps. J'ai alors employé le bichromate de potassium en milieu sulfurique à 100° C. Ce système oxydant a été préconisé par différents auteurs : Taüfel et Wagner en 1925, Klaus Haussen en 1926, Semichon et Flanzy en 1932, et Puissant en 1954. Les acides lactique et tartrique sont oxydés relativement facilement, et la réaction est quantitative. L'acide malique est dégradé en CO₂ et H₂O plus difficilement.

Pour ce dernier acide, je me suis adressé à un système à potentiel plus élevé : le sulfate cérique en milieu sulfurique, en présence d'un catalyseur. La température était fixée à 100° C. La méthode a donné de bons résultats.

L'oxydimétrie par le sulfate cérique appliquée aux acides organiques a été préconisée en 1930 par Willard et Young, et, récemment, par Sharma et Mehrotra.

B. — OXYDATION DES ACIDES LACTIQUE, MALIQUE ET TARTRIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU ACIDE

I. - ETUDE DU SYSTEME OXYDANT : K MnO₄ EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE

1° POUVOIR OXYDANT DE K MnO₄ EN MILIEU ACIDE



En appliquant la relation de Nernst à la réaction (2) supposée réversible, on obtient :

$$E = E_0 - 0,0923 \text{ pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{(\text{MnO}_4^-)}{(\text{Mn}^{++})}$$

Le potentiel dépend du pH. Il augmente quand l'acidité croît. Par conséquent, la force oxydante du système augmente avec l'acidité.

$$\text{Valeur du potentiel normal: } E_0 = 1,50 \text{ volt à pH} = 0 \quad [3], [5]$$

2° LIQUEUR TITRÉE

$$\text{K MnO}_4 : M = 158$$

D'après les réactions (1) et (2) ci-dessus, on voit qu'une molécule de K MnO₄ capte cinq électrons pour se réduire. Donc, le titre de la liqueur normale en milieu acide est :

$$\frac{158}{5} \text{ g/L} = 31,6 \text{ g/L.}$$

3° INDICATEURS

a) Le permanganate lui-même, si la solution est suffisamment concentrée et si le milieu est incolore.

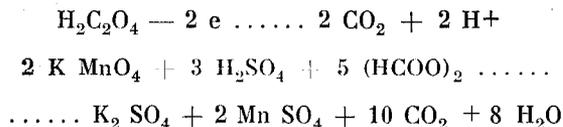
-- 5 --

b) O-Phénanthroline ferreuse.

4° ÉTALONNAGE DES SOLUTIONS

a) Avec l'acide oxalique pur $(\text{HCOO})_2$, 2 H_2O ; $M = 126,07$.

Réactions d'oxydo-réduction :

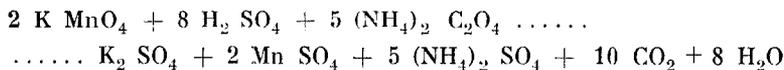


Titre de la solution normale d'acide oxalique :

$$\frac{126,07}{2} \text{ g/L} = 63,035 \text{ g/L}$$

b) Avec l'oxalate d'ammonium pur $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$, H_2O $M = 142,12$.

Réaction d'oxydo-réduction :



Titre de la solution normale d'oxalate d'ammonium :

$$\frac{142,12}{2} \text{ g/L} = 71,06 \text{ g/L}$$

5° STABILITÉ DES SOLUTIONS

La solution de permanganate décimale se conserve à l'abri de la lumière. S'il se forme un peu de bioxyde de manganèse, la décomposition s'accélère.

Les solutions plus diluées ne sont pas stables.

D'autre part, quelle que soit la concentration, la décomposition est rapide en milieu acide.

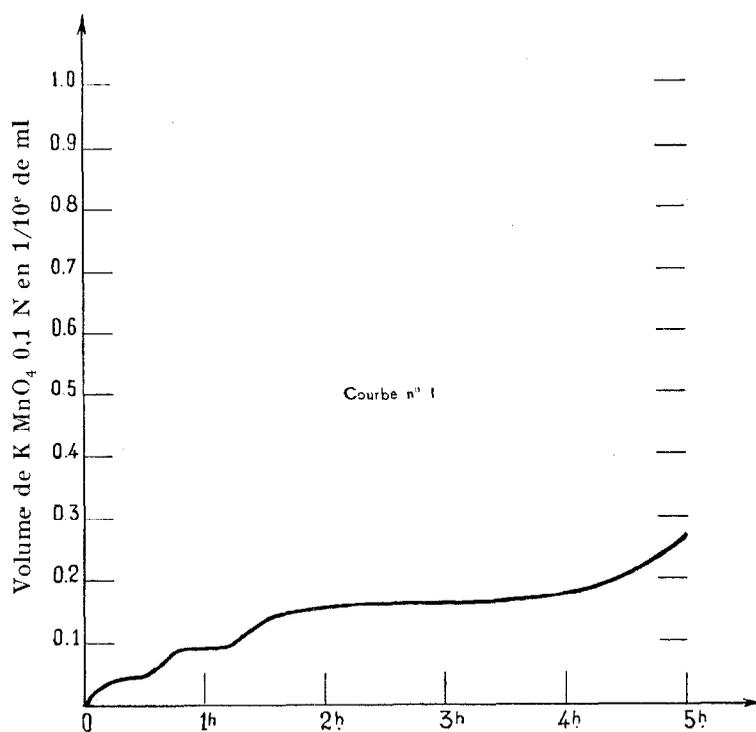
a) *Etude de la décomposition d'une solution décimale de permanganate de potassium, en milieu sulfurique 3 N, à 30° C, en fonction du temps.*

Ce sont les valeurs de l'acidité et de la température utilisées dans les dosages des acides lactique, malique et tartrique. [16]

Mode opératoire : Dans un Erlenmeyer de 200 ml, on met 20 ml de K MnO_4 0,1 N, 10 ml $\text{H}_2 \text{SO}_4$ 18 N ; on ajoute 25 ml H_2O , et on porte à l'étuve ; à la sortie de l'étuve, on ajoute 20 ml $(\text{HCOO})_2$ 0,1 N, on chauffe à 70° C le contenu de l'Erlenmeyer, et on titre l'excès de $(\text{HCOO})_2$ avec K MnO_4 0,1 N.

Temps en heures et minutes	Volume K MnO ₄ 0,1 N décomposé en ml
0 h 15 min	0,04
0 h 30	0,04
0 h 45	0,09
1 h	0,09
1 h 15	0,09
1 h 30	0,14
2 h	0,16
2 h 30	0,16
3 h	0,16
5 h	0,28
7 h	0,38

Représentation graphique



Volume de K MnO₄ 0,1 N détruit en fonction
du temps. Acidité sulfurique : 3 N ; T = 30° C.

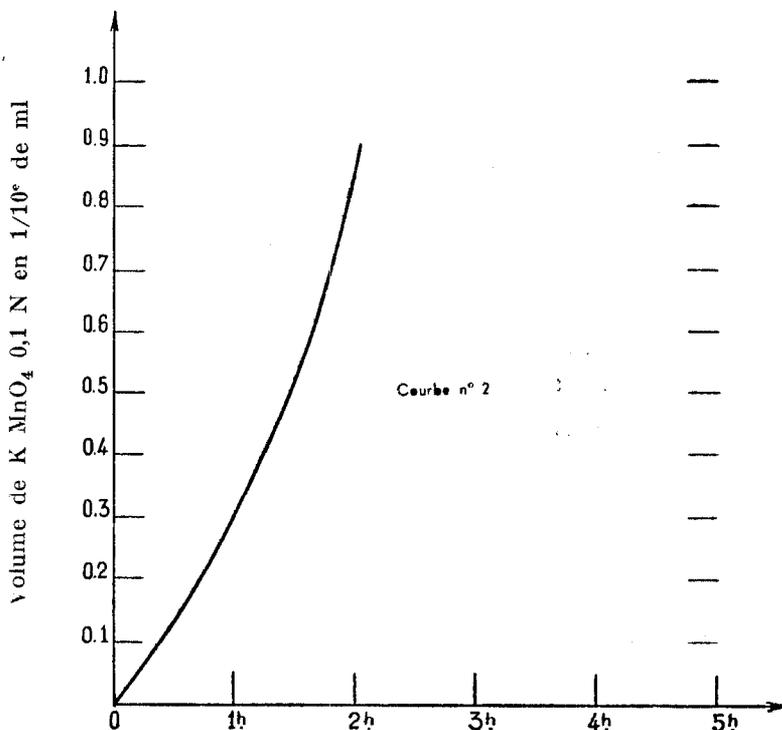
b) *Etude de la décomposition d'une solution décimolare de permanganate en milieu sulfurique 6 N, à 30° C, en fonction du temps.*

Mode opératoire : Dans un Erlenmeyer de 200 ml, on met 20 ml de K MnO₄ 0,1 N, 10 ml H₂SO₄ 18 N, on refroidit. Puis on place l'Erlenmeyer dans une étuve réglée à 30° C ; à la sortie de l'étuve, on ajoute 20 ml (HCOO)₂ 0,1 N, porte le contenu de l'Erlenmeyer à 70° C environ, et tire en retour avec une solution de K MnO₄ 0,1 N.

— 7 —

Temps en minutes	Volume K MnO ₄ 0,1 N décomposé en ml
0	0
15	0,08
30	0,14
45	0,265
60	0,34
75	0,39
90	0,54
120	0,84

Représentation graphique



Volume de K MnO₄ 0,1 N détruit en fonction du temps. Acidité sulfurique :
6 N ; T : 30° C

II. - OXYDATION DE L'ACIDE LACTIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU SULFURIQUE

1° GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE LACTIQUE [14]

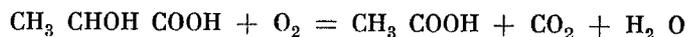
L'acide lactique, ou propanol 2 oïque 1, ou alpha-hydroxypropionique, a pour formule CH₃-CHOH-COOH. Il possède une fonction alcool secondaire et une fonction acide.

Il se présente sous l'aspect d'un liquide épais très hygroscopique.

M = 90

Constante de dissociation $k_{18} = 1,26 \cdot 10^{-4}$

L'acide lactique peut être oxydé assez facilement en acide acétique, CO₂ et H₂O, suivant la réaction :



L'acide acétique est stable ; donc, on peut considérer que l'oxydation est totale dans ces conditions.

En solution aqueuse, l'acide lactique est toujours en équilibre avec l'acide lactyllactique, $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO-CH-COOH}$, qui est un hémipolylactide.



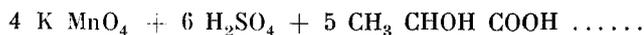
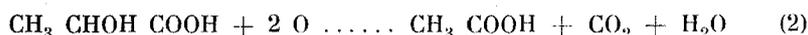
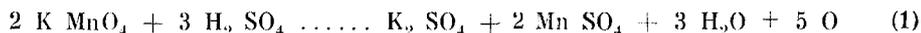
Cette particularité rend délicat le dosage acidimétrique de cet acide. Il est nécessaire d'hydrolyser l'hémipolylactide au préalable.

J'ai utilisé la méthode suivante, qui m'a donné de bons résultats : Dans un ballon de 250 ml à fond plat, on met un volume exactement mesuré de solution aqueuse contenant en moyenne 200 mg d'acide lactique, puis 20 ml de NaOH normale, représentant un excès de liqueur alcaline. On porte ensuite le ballon dans un bain-marie bouillant sous réfrigérant à reflux pendant une demi-heure. On refroidit et on titre l'excès de soude normale avec une solution normale de H_2SO_4 en présence de phénolphaléine.

On obtient ainsi l'acide lactique total contenu dans la prise d'essai.

2° PRINCIPE DE LA MÉTHODE [16]

On utilise pour oxyder l'acide lactique le permanganate de potassium en excès en milieu sulfurique 3 N, à 30° C. L'excès de permanganate est dosé avec une liqueur titrée d'acide oxalique :



d'où :

1 ml solution normale réductrice d'acide lactique correspond à 90/4 mg = 22,5 mg d'acide lactique.

1 ml solution décimale réductrice d'acide lactique correspond à 2,25 mg d'acide lactique.

1 ml solution K MnO_4 0,1 N correspond à 2,25 mg d'acide lactique.

3° DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

a) Appareillage

- Burette de Mohr de 10 ml au 1/20 de ml.
- Erlenmeyer de 200 ml.
- Etuve électrique réglée à 30° C.

b) Liqueurs utilisées

- K MnO_4 0,1 N.
- $(\text{H COO})_2$ 0,1 N.
- $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ 18 N.
- Solution d'acide lactique à 0,9801 g/L.

c) *Mode opératoire*c') *Echantillon contenant la prise d'essai d'acide lactique*

Dans un Erlenmeyer de 200 ml, mettre 20 ml $K MnO_4$ 0,1 N (capacité d'oxydation en acide lactique de : $20 \times 2,25 \text{ mg} = 45 \text{ mg}$ d'acide lactique), 10 ml H_2SO_4 18 N; refroidir; ajouter 10 ml de la solution aqueuse d'acide lactique, soit 9,801 mg d'acide lactique, puis (25 — 10) ml H_2O ; porter à l'étuve; à la sortie de l'étuve, ajouter 20 ml $(HCOO)_2$ 0,1 N; porter le contenu de l'Erlenmeyer à 70° C et titrer l'excès de $(HCOO)_2$ avec $K MnO_4$ 0,1 N.

c'') *Témoin*

Dans un Erlenmeyer de 200 ml, mettre 20 ml $K MnO_4$ 0,1 N, 10 ml H_2SO_4 18 N; refroidir; ajouter 25 ml H_2O , porter ensuite à l'étuve; à la sortie de l'étuve, ajouter 20 ml $(HCOO)_2$ 0,1 N, porter le contenu de l'Erlenmeyer à 70° C et titrer l'excès de $(HCOO)_2$ avec $K MnO_4$ 0,1 N.

4° OXYDATION DE L'ACIDE LACTIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM DÉCINORMAL EN MILIEU SULFURIQUE 3 N, EN FONCTION DU TEMPS

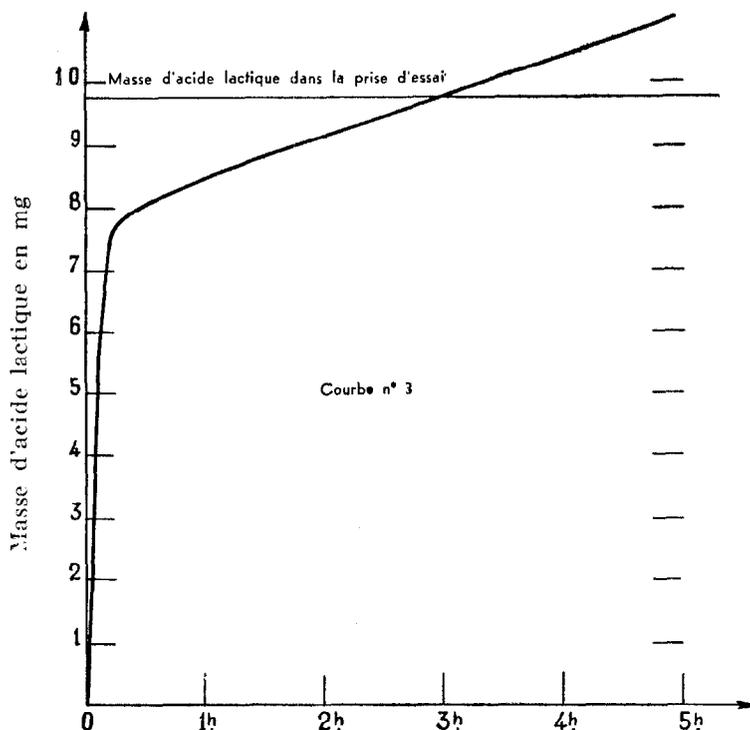
a) *Tableau indiquant les volumes de $K MnO_4$ 0,0980 N versés dans le témoin et dans les échantillons contenant l'acide lactique.*

Temps en heures et minutes	Volume $K MnO_4$ 0,0980 N versé en ml	
	Témoin	Echantillon contenant l'acide lactique
0 h 15 min	0,45	4,05
0 h 30	0,45	4,125
0 h 45	0,50	4,2
1 h	0,50	4,525
1 h 15	0,50	4,55
1 h 30	0,50	4,55
2 h	0,575	4,80
3 h	0,575	5,2
5 h	0,75	5,75

b) *Tableau indiquant la quantité d'acide lactique oxydée en fonction du temps*

Temps en heures et minutes	Masse d'acide lactique oxydée en mg
0 h 15 min	7,954
0 h 30	8,119
0 h 45	8,175
1 h	8,892
1 h 15	8,948
1 h 30	8,948
2 h	9,337
3 h	10,217
5 h	11,047

c) Représentation graphique du phénomène.



Oxydation de l'acide lactique par $K MnO_4$ 0,1 N en fonction du temps
Acidité sulfurique : 3 N ; $T = 30^\circ C$.

III. - OXYDATION DE L'ACIDE MALIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU SULFURIQUE

1° GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE MALIQUE [14]

L'acide malique, ou butanol 2 dioïque 1-4, ou acide hydroxysuccinique, a pour formule : $COOH-CH_2-CHOH-COOH$. Il possède une fonction alcool secondaire et deux fonctions acide. L'acide dl malique (acide racémique) utilisé se présente sous l'aspect d'une poudre blanche.

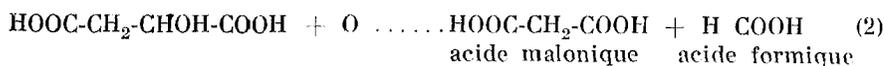
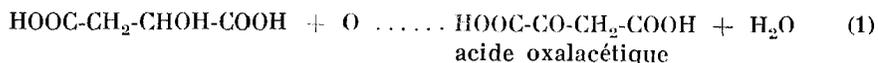
$$M = 134,1$$

Constantes de dissociation :

$$\left. \begin{array}{l} k_1 = 3,99 \cdot 10^{-4} \\ k_2 = 5,5 \cdot 10^{-6} \end{array} \right\} \text{ dl}$$

L'oxydation de l'acide malique donne des produits de dégradation différents suivant la force oxydante du système utilisé.

On peut obtenir, avec des oxydants de force croissante :

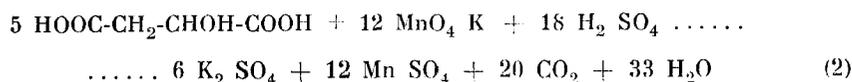
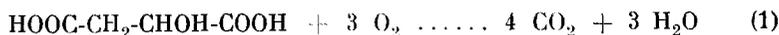


On s'est efforcé d'utiliser la réaction (3), donnant des produits d'oxydation stables

Pour effectuer les dosages, on a préparé des solutions aqueuses d'acide malique de concentration connue à partir d'acide malique dl pur. Le titre des solutions a été vérifié par acidimétrie.

2° PRINCIPE DE LA MÉTHODE [16]

On utilise pour oxyder l'acide malique, le permanganate de potassium en excès en milieu sulfurique 3 N, à 30° C. L'excès de permanganate est dosé avec une solution titrée d'acide oxalique :



d'où :

1 ml de solution normale réductrice d'acide malique correspond

$$\text{à } \frac{134,1}{12} \text{ mg} = 11,175 \text{ mg d'acide malique,}$$

1 ml de solution décimale réductrice d'acide malique correspond à 1,1175 mg d'acide malique.

1 ml de solution de K MnO_4 0,1 N correspond à 1,1175 mg d'acide malique.

3° DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

a) *Appareillage* : cf. *acide lactique*.

b) *Liqueurs utilisées*

- K MnO_4 0,1 N.
- $(\text{HCOO})_2$ 0,1 N.
- $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ 18 N.
- Solution d'acide malique à 1,0163 g/l.

c) *Mode opératoire*

c') *Echantillon contenant la prise d'essai d'acide malique*

Dans un Erlenmeyer de 200 ml, mettre 20 ml K MnO_4 0,1 N (capacité d'oxydation en acide malique de : $20 \times 1,1175 \text{ mg} = 22,350 \text{ mg}$ d'acide malique), 10 ml de H_2SO_4 18 N ; refroidir. Ajouter 5 ml de la solution aqueuse d'acide malique, soit 5,0815 mg, puis (20 - 5) ml H_2O ; porter à l'étuve. A la sortie de l'étuve, ajouter 20 ml $(\text{H COO})_2$ 0,1 N ; porter le contenu de l'Erlenmeyer à 70° C, et titrer en retour l'excès de $(\text{HCOO})_2$ avec K MnO_4 0,1 N.

c'') *Témoin*

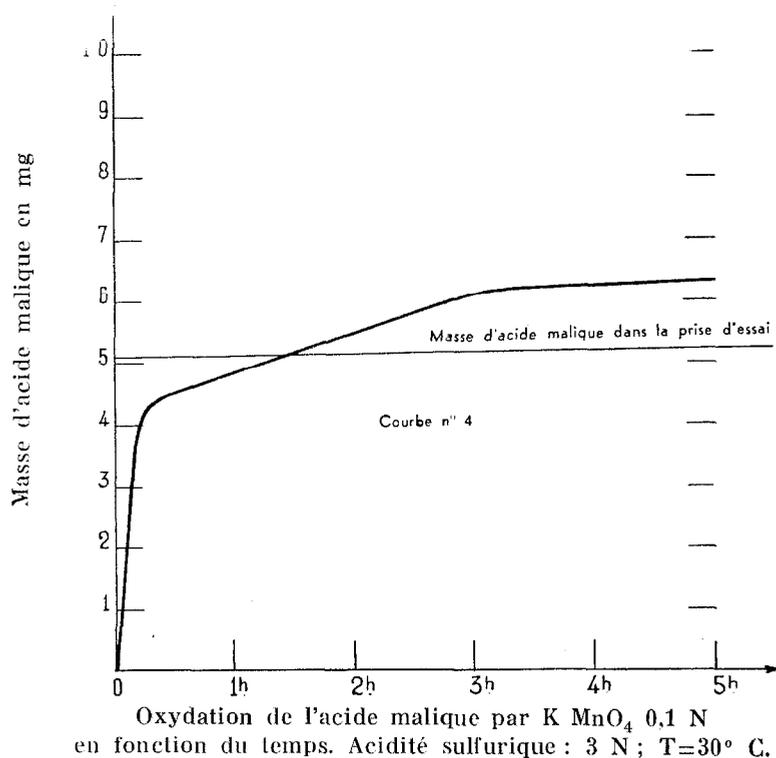
Dans un Erlenmeyer de 200 ml, mettre 20 ml K MnO_4 0,1 N, 10 ml $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ 18 N ; refroidir ; ajouter 25 ml H_2O ; porter ensuite à l'étuve ; à la sortie de l'étuve, ajouter 20 ml $(\text{H COO})_2$ 0,1 N, chauffer le contenu de l'Erlenmeyer jusqu'à 70° C et titrer en retour l'excès de $(\text{HCOO})_2$ avec K MnO_4 0,1 N.

4° OXYDATION DE L'ACIDE MALIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM DÉCINORMAL EN MILIEU SULFURIQUE 3 N, EN FONCTION DU TEMPS

a) Tableau indiquant les volumes de $K MnO_4$ 0,0980 N versés dans les témoins et dans les échantillons contenant l'acide malique

Temps en heures et minutes	Volume $K MnO_4$ 0,0980 N versés, en ml	
	Témoin	Echantillon contenant l'acide malique
0 h 15 min	0,45	4,4
0 h 30	0,45	4,75
1 h	0,50	4,85
1 h 30	0,55	5,20
2 h	0,575	5,45
2 h 30	0,575	5,60
3 h	0,575	6,20
5 h		
7 h	0,8	6,80

b) Représentation graphique du phénomène.



c) Tableau indiquant la quantité d'acide malique oxydée en fonction du temps.

Temps en heures et minutes	Masse d'acide malique oxydée en mg
0 h 15 min	4,325
0 h 30	4,709
1 h	4,763
1 h 30	5,092
2 h	5,338
2 h 30	5,503
3 h	6,160
5 h	
7 h	6,570

IV. - OXYDATION DE L'ACIDE TARTRIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU SULFURIQUE

1° GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE TARTRIQUE [14]

L'acide tartrique, ou butane diol 2-3 dioïque 1-4, ou acide dihydroxysuccinique, a pour formule : HOOC-CHOH-CHOH-COOH. Il possède 2 fonctions alcool secondaire et deux fonctions acide.

L'acide d. tartrique pur utilisé se présente sous forme de cristaux appartenant au système monoclinique.

Masse moléculaire : $M = 150,09$.

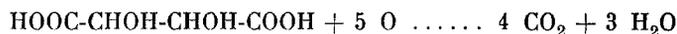
Constantes de dissociation :

$$k_1 = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ à } 25^\circ \text{ C.}$$

k_2 incertaine.

Il est très soluble dans l'eau.

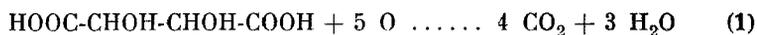
L'acide tartrique est très sensible aux agents oxydants. On peut assez facilement l'oxyder complètement en CO_2 et H_2O suivant la réaction :



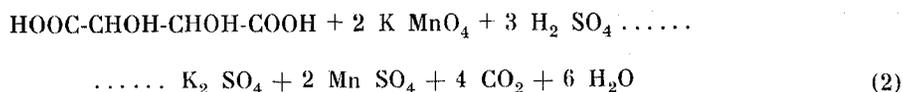
Pour effectuer les dosages, on a préparé des solutions aqueuses d'acide tartrique de concentration connue, à partir d'acide d. tartrique cristallisé pur. Le titre des solutions a été vérifié par acidimétrie.

2° PRINCIPE DE LA MÉTHODE [16]

On utilise, pour oxyder l'acide tartrique, le permanganate de potassium en excès en milieu sulfurique 3 N, à 30° C . L'excès de permanganate est dosé au moyen d'une solution titrée d'acide oxalique :



— 14 —



d'où :

1 ml de solution normale réductrice d'acide tartrique correspond à :

$$\frac{150,09}{10} \text{ mg} = 15,009 \text{ mg d'acide tartrique}$$

1 ml de solution décimale réductrice d'acide tartrique correspond à 1,5009 mg d'acide tartrique,

1 ml de solution de K MnO_4 0,1 N correspond à 1,5009 mg d'acide tartrique.

3° DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

a) *Appareillage*

Cf. acide lactique

b) *Liqueurs utilisées*

- K MnO_4 0,1 N
- $(\text{HCOO})_2$ 0,1 N
- $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ 18 N
- Solution aqueuse d'acide tartrique à 1,0124 g/L.

c) *Mode opératoire*c') *Echantillon contenant la prise d'essai d'acide tartrique*

Dans un Erlenmeyer de 200 ml, mettre 20 ml de K MnO_4 0,1 N (capacité d'oxydation en acide tartrique de : $20 \times 1,5009 \text{ mg} = 30,018 \text{ mg}$), 10 ml de $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ 18 N ; refroidir ; ajouter 10 ml de solution aqueuse d'acide tartrique, soit 10,124 mg, puis (25 — 10) ml H_2O ; porter à l'étuve. A la sortie de l'étuve, ajouter 20 ml $(\text{HCOO})_2$ 0,1 N ; porter le contenu de l'Erlenmeyer à 70° C. et titrer en retour l'excès de $(\text{HCOO})_2$ avec K MnO_4 0,1 N.

c'') *Témoin*

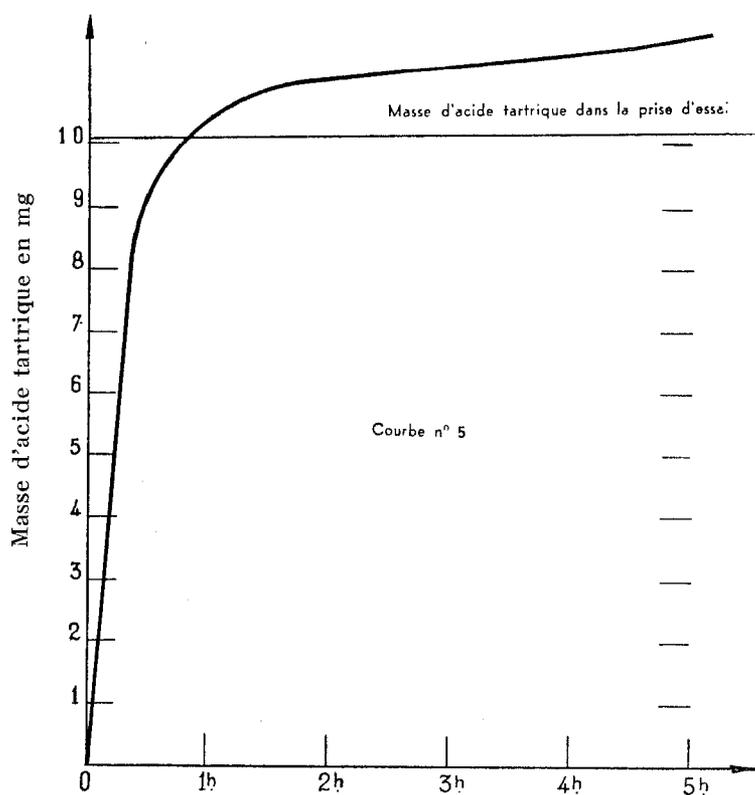
Dans un Erlenmeyer de 200 ml, mettre 20 ml de K MnO_4 0,1 N, 10 ml $\text{H}_2 \text{ SO}_4$ 18 N ; refroidir ; ajouter 25 ml H_2O ; porter ensuite à l'étuve ; à la sortie de l'étuve, ajouter 20 ml $(\text{HCOO})_2$ 0,1 N. Chauffer le contenu de l'Erlenmeyer jusqu'à 70° C. et titrer en retour l'excès de $(\text{HCOO})_2$ avec K MnO_4 0,1 N.

4° OXYDATION DE L'ACIDE TARTRIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM DÉCIMAL, EN MILIEU SULFURIQUE 3 N, EN FONCTION DU TEMPS

a) Tableau indiquant les volumes de $K MnO_4$ 0,0980 N versés dans les témoins et dans les échantillons contenant l'acide tartrique.

Temps en heures et minutes	Volume $K MnO_4$ 0,0980 N versé en ml	
	Témoin	Echantillon contenant l'acide tartrique
0 h 15 min	0,45	4,5
0 h 30	0,45	6,7
1 h	0,50	7,6
1 h 30	0,55	8,0
2 h	0,575	8,1
2 h 30	0,575	8,15
3 h	0,575	8,2
5 h	0,70	8,7

b) Représentation graphique du phénomène.



Oxydation de l'acide tartrique par $K MnO_4$ 0,1 N
en fonction du temps. Acidité sulfurique : 3 N ; $T=30^\circ C$.

c) Tableau indiquant la quantité d'acide tartrique oxydée en fonction du temps

Temps en heures et minutes	Masse d'acide tartrique oxydée en mg
0 h 15 min	5,953
0 h 30	9,193
1 h	10,443
1 h 30	10,958
2 h	11,068
2 h 30	11,141
3 h	11,215
5 h	11,767

V. - CONCLUSIONS

Il ressort de ces expériences que :

1° La solution décimale de permanganate de potassium n'est pas stable en milieu sulfurique 3 N [11].

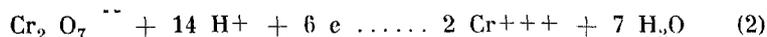
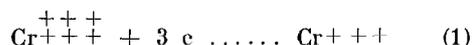
2° L'utilisation du permanganate de potassium décimale en milieu sulfurique 3 N à 30° C pour oxyder quantitativement les acides lactique, malique et tartrique ne permet pas d'obtenir un dosage suffisamment précis.

C. — OXYDATION DES ACIDES LACTIQUE, MALIQUE ET TARTRIQUE PAR LE BICHROMATE DE POTASSIUM EN MILIEU SULFURIQUE.

I. - ETUDE DU SYSTEME OXYDANT : $K_2 Cr_2 O_7$ EN MILIEU SULFURIQUE [3]

1° POUVOIR OXYDANT DU SYSTEME

On a les réactions d'oxydo-réduction suivantes :



En appliquant la formule de Nernst à la réaction (2) supposée réversible, on obtient :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{6} \log (H^+)^{14} + \frac{0,058}{6} \log \frac{(Cr_2 O_7^{--})}{(Cr^{+++})^2}$$

Le potentiel dépend du pH. Il augmente quand l'acidité croît. Par conséquent, la force oxydante du système augmente avec l'acidité.

valeur du potentiel normal :

$$E_0 = 1,3 \text{ volt à } pH = 0$$

2° LIQUEUR TITRÉE



D'après la réaction (2) ci-dessus, on voit qu'une molécule de $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ peut capter 6 électrons pour se réduire.

Donc, le titre de la liqueur normale est :

$$\frac{294,21}{6} \text{ g/L} = 49,035 \text{ g/L.}$$

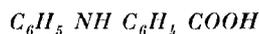
On prépare commodément les solutions titrées de $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ en pesant les masses de sel pur correspondantes. Ces solutions peuvent servir d'étalon dans différents dosages.

3° INDICATEURS

a) *Acide diphénylamine p-sulfonique*

Il vire de l'incolore au violet par oxydation. Potentiel de virage : 0,84 volt à pH 0.

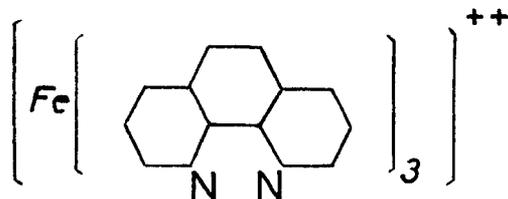
b) *Acide N-Phénylanthranilique ou acide O-Anilinobenzoïque,*



Il vire de l'incolore au violet par oxydation. Potentiel de virage : 1,08 volt à pH 0.

c) *Orthophénanthroline ferreuse, ou « Ferroïne »* $\text{C}_{12} \text{H}_8 \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$

L'orthophénanthroline donne avec les sels ferreux une coloration rouge très sensible due à la formation de l'ion complexe :

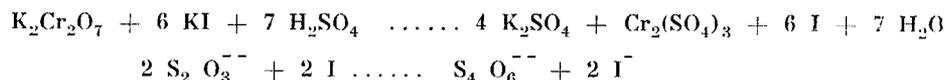


Ce complexe est un excellent indicateur d'oxydo-réduction : la forme réduite est rouge, la forme oxydée bleu pâle.

Potentiel de virage : environ 1 volt à pH 0.

4° DOSAGE DU BICHROMATE DE POTASSIUM EN EXCÈS DANS LA MÉTHODE DITE « EN RETOUR »

a) *Thiosulfate de sodium et iodure de potassium en milieu sulfurique dilué*



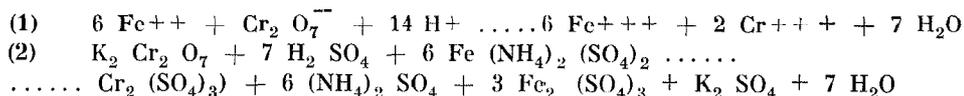
On titre l'iode libéré stoechiométriquement par la bichromate de potassium, au moyen d'une solution titrée de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ en présence d'empois d'amidon.

Inconvénients :

— Instabilité de la solution titrée de $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$, qui nécessite un étalonnage fréquent avec une solution titrée de $\text{H}_2 \text{SO}_4$ agissant sur un mélange d'iodure et d'iodate.

— La libération de l'iode par le bichromate dépend du pH ; en milieu très acide, la réaction n'est plus quantitative [4].

b) Sels ferreux

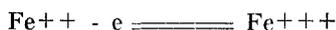


On utilise l'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur de fin de réaction en milieu sulfurique (4 N à 11 N).

b') Calcul du potentiel du système en quelques points particuliers de la courbe de titrage, pour une acidité sulfurique 4 N

On a en présence deux systèmes rédox :

1° Le système :



indépendant du pH ;

$$E_1 = E_{01} + 0,06 \log \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} = 0,74 \text{ v} + 0,06 \log \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})}$$

2° Le système :



$$E_2 = E_{02} + \frac{0,06}{6} \log (\text{H}^+)^{14} + \frac{0,06}{6} \log \frac{(\text{Cr}_2 \text{ O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2}$$

$$= 1,3 \text{ v} + \frac{0,06}{6} \log (\text{H}^+)^{14} + \frac{0,06}{6} \log \frac{(\text{Cr}_2 \text{ O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2}$$

— Potentiel au point équivalent : E

Par définition, on a en ce point :

$$E = E_{01} + 0,06 \log \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} =$$

$$E_{02} + \frac{0,06}{6} \log (\text{H}^+)^{14} + \frac{0,06}{6} \log \frac{(\text{Cr}_2 \text{ O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2}$$

$$2 E = E_{01} + E_{02} + \frac{0,06}{6} \log (\text{H}^+)^{14} + 0,06 \log \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} + \frac{0,06}{6} \log \frac{(\text{Cr}_2 \text{ O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2}$$

$$2 E = E_{01} + E_{02} + \frac{0,06}{6} \log (\text{H}^+)^{14} + 0,06 \left[\log \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} + \frac{1}{6} \log \frac{(\text{Cr}_2 \text{ O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2} \right]$$

$$2 E = E_{01} + E_{02} + \frac{0,06}{6} \log (\text{H}^+)^{14} + 0,06 \log \left[\frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} \cdot \sqrt[6]{\frac{(\text{Cr}_2 \text{ O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2}} \right]$$

D'autre part :

$$\frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} \cdot \sqrt[6]{\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2}} = 1$$

D'où :

$$E = \frac{E_{01} + E_{02}}{2} + \frac{0,06}{12} \log (\text{H}^+)^{14}$$

$$E = 1,08 \text{ v}$$

— Potentiel obtenu pour 99 % de $\text{Cr}_2 \text{O}_7$ ajouté, soit $\frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} = 100$

On se trouve dans la zone située un peu avant le point équivalent ; par conséquent, le potentiel est donné par la formule correspondant au système du fer :

$$E = E_{01} + 0,06 \log \frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} = 0,74 \text{ v} + 0,06 \log 100 = 0,86 \text{ v}$$

— Potentiel obtenu pour 99,8 % de $\text{Cr}_2 \text{O}_7$ ajouté, soit $\frac{(\text{Fe}^{+++})}{(\text{Fe}^{++})} = 500$

$$E = 0,74 \text{ v} + 0,06 \log 500 = 0,90 \text{ v}$$

— Potentiel obtenu pour 100,2 % de $\text{Cr}_2 \text{O}_7$ ajouté, soit $\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2} = \frac{2}{10^6}$

On se trouve dans la zone située un peu après le point équivalent, par conséquent le potentiel est donné par la formule correspondant au système du bichromate

$$E = E_{02} + \frac{0,06}{6} \log \frac{(\text{Cr}_2 \text{O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2} + \frac{0,06}{6} \log (\text{H}^+)^{14}$$

$$E = 1,3 \text{ v} - \frac{0,06}{6} \log 5 \cdot 10^5 + \frac{0,06}{6} \log 4^{14} = 1,32 \text{ v}$$

— Potentiel obtenu pour 101 % de $\text{Cr}_2 \text{O}_7$ ajouté, soit $\frac{(\text{Cr}_2 \text{O}_7^{--})}{(\text{Cr}^{+++})^2} = \frac{1}{10^4}$

$$E = 1,3 \text{ v} - \frac{0,06}{6} \log 10^4 + \frac{0,06}{6} \log 4^{14} = 1,34 \text{ v}$$

b") Conclusions

On sait que le potentiel de virage de l'O-Phénanthroline ferreuse en milieu H_2SO_4 4 N est voisin de 1 volt. Par conséquent, cet indicateur conviendra parfaitement et on pourra théoriquement obtenir une précision de 0,2 % dans le titrage. L'indicateur conviendra a fortiori en milieu sulfurique plus concentré [1] [3].

Avantages de cette méthode :

Le bichromate de potassium est très stable en milieu sulfurique. Le virage de l'indicateur est très net. On peut donc obtenir une excellente précision.

Inconvénient :

La solution ferreuse est instable. Il faut la titrer chaque jour.

5° STABILITÉ DES SOLUTIONS DE BICHROMATE DE POTASSIUM

On a étudié la stabilité des mélanges sulfo-chromiques utilisés dans les conditions des dosages, c'est-à-dire $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N à 100° C, en fonction du temps et de la concentration en acide sulfurique.

a) *Mode opératoire*a') *Témoin*

Dans un Erlenmeyer de 200 ml, on met 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N, n ml H_2SO_4 $d = 1,83$; on refroidit ; puis on ajoute 20 ml H_2O ; on titre ensuite avec une solution de sel de Mohr en présence d'O-Phénanthroline ferreuse.

a'') *Echantillon porté à 100° C*

Dans un ballon à fond plat de 250 ml, on met 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N, n ml H_2SO_4 $d = 1,83$; on refroidit ; puis on ajoute 20 ml eau ; on porte le ballon dans un bain-marie à 100° C, sous réfrigérant à reflux, pendant le temps t. On refroidit le contenu du ballon et on titre avec la solution de sel de Mohr en présence d'O-Phénanthroline ferreuse.

b) *Etude de la stabilité de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N en milieu sulfurique 4 N, à 100° C, en fonction du temps*

Durée de l'oxydation en heures	Volume $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N détruit en ml
0	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0

c) *Etude de la stabilité de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N en milieu sulfurique 7 N, à 100° C, en fonction du temps*

Durée de l'oxydation en heures	Volume $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N détruit en ml
0	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0

d) Etude de la stabilité de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N en milieu sulfurique 11 N, à 100° C, en fonction du temps

Durée de l'oxydation en heures	Volume $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N détruit en ml
0	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0

e) Etude de la stabilité de $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N en milieu sulfurique 22 N, à 100° C, en fonction du temps

Durée de l'oxydation en heures	Volume $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N détruit en ml
0	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0

f) Conclusion

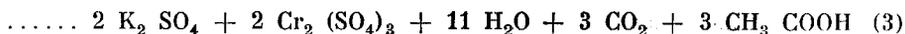
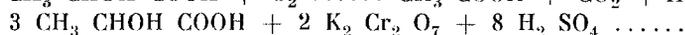
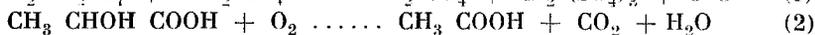
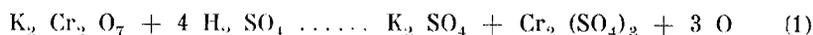
La solution de bichromate de potassium 0,1 N est parfaitement stable dans les conditions de température et d'acidité réalisées lors du dosage.

II. - DOSAGE DE L'ACIDE LACTIQUE PAR OXYDATION SULFO-CHROMIQUE [6] [17]

1° PRINCIPE DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

On utilise pour oxyder l'acide lactique le bichromate de potassium 0,1 N en excès, en milieu sulfurique 4 N, à 100° C. L'excès de bichromate de potassium est dosé au moyen d'une solution titrée de sel de Mohr en présence d'O-Phénanthroline ferreuse comme indicateur de fin de réaction.

On a les réaction d'oxydo-réduction suivantes :



D'où :

1 ml de solution normale réductrice d'acide lactique correspond
à $\frac{90}{4}$ mg = 22,5 mg d'acide lactique.

1 ml de solution décimale réductrice d'acide lactique correspond
à 2,25 mg d'acide lactique,

1 ml de solution de $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N correspond à 2,25 mg d'acide lactique.

L'acide lactique est oxydé en acide acétique, gaz carbonique et eau. Etant donné qu'il se forme des composés volatils au cours de la réaction (acétaldéhyde), il est indispensable d'opérer sous réfrigérant à reflux.

2° DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

a) Appareillage

- Burette de Mohr de 10 ml graduée en 1/20 de ml ;
- Réfrigérant à reflux (cf. schéma) ;
- Bain-marie à 100° C (cf. schéma) ;
- Erlenmeyer de 200 ml.

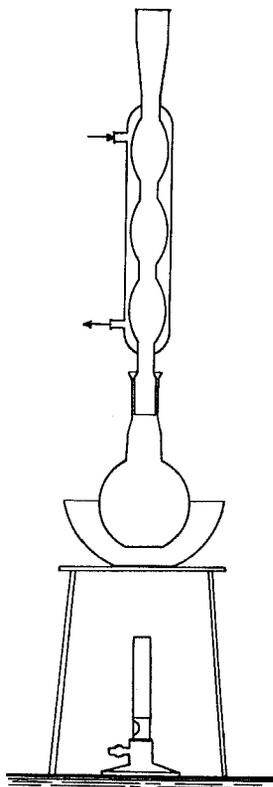


Schéma de l'appareil

b) Liqueurs utilisées

- $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N, soit 4,9035 g/L : cette liqueur est utilisée comme étalon ;

- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,1 N, soit 39,2 g/L ; la solution, instable, doit être titrée quotidiennement avec la liqueur de bichromate de potassium ;
- Orthophénanthroline ferreuse, solution 0,025 M ; pour 100 ml d'eau, 0,7 g de $\text{Fe} \text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, et 1,5 g d'orthophénanthroline ; la solution rouge intense est parfaitement stable ;
- Acide lactique : solutions titrées acidimétriquement.

c) Mode opératoire

c') Echantillon contenant l'acide lactique

Dans un ballon à fond plat de 250 ml mettre 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N, (capacité d'oxydation en acide lactique : $10 \times 2,25 \text{ mg} = 22,5 \text{ mg}$), 5 ml H_2SO_4 $d = 1,83$; refroidir ; ajouter la prise d'essai d'acide lactique, soient n ml, puis $(20 - n)$ ml H_2O ; oxyder ensuite pendant 1 heure au bain-marie à 100°C sous réfrigérant à reflux ; refroidir, puis doser l'excès de bichromate de potassium avec une solution de sel de Mohr étalonnée, en présence d'O-Phénanthroline ferreuse.

c'') Etalonnage de la solution de sel de Mohr

Dans un Erlenmeyer de 200 ml, mettre 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N, 5 ml H_2SO_4 $d = 1,83$; refroidir ; ajouter 20 ml H_2O et verser la solution de sel de Mohr approximativement 0,1 N jusqu'au virage de l'O-Phénanthroline ferreuse du gris-bleu au rouge.

3° TABLEAUX DE LECTURES · CALCULS ET RÉSULTATS

a) Calcul

Soient :

— v' ml de sel de Mohr versés pour titrer l'excès de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N dans l'échantillon contenant l'acide lactique ;

— v ml de sel de Mohr versés dans 10 ml $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ 0,1 N au cours de l'étalonnage.

La masse m d'acide lactique contenu dans la prise d'essai est :

$$m = (v - v') \cdot \frac{10}{v} \cdot 2,25 \text{ mg}$$

b) Oxydation de l'acide lactique en fonction du temps

Prise d'essai constante d'acide lactique.

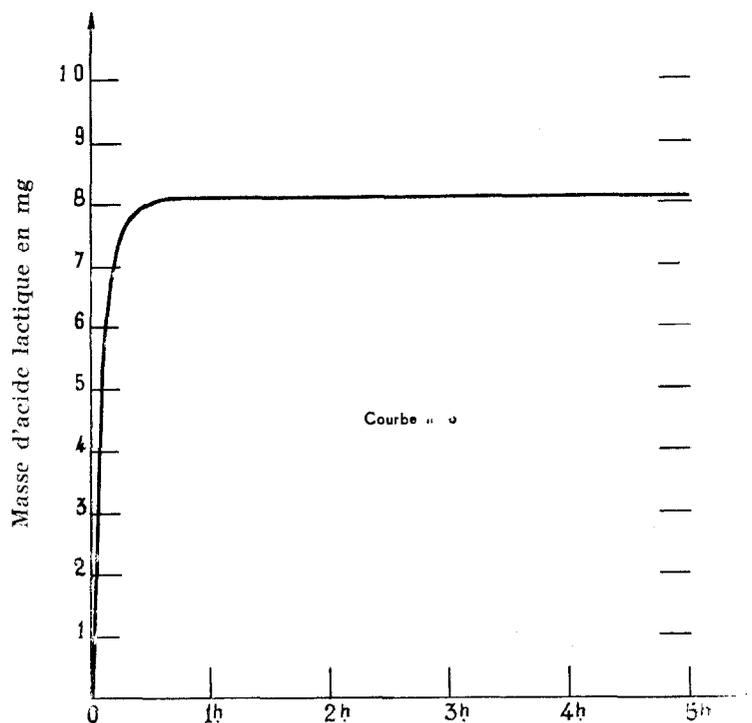
Représentation graphique : cf. courbe n° 6

Durée de l'oxydation en heures et minutes	Masse d'acide lactique dans la prise d'essai, en mg	Masse d'acide lactique trouvée, en mg
0 h 15 min	8,112	7,773
0 h 30	8,112	8,12
1 h	8,112	8,110
3 h	8,112	8,110
5 h	8,112	8,05

c) Vérification de la méthode

Prise d'essai d'acide lactique variable ; durée de l'oxydation constante : 1 heure.

Masse d'acide lactique dans la prise, d'essai, en mg	Volume de sel de Mohr versé, en mg		Masse d'acide lactique trouvée, en mg
	Etalonnage	Acide lactique	
4,04	10,3	8,475	3,986
6,06	10,3	7,58	5,941
8,08	10,3	6,6	8,082
10,1	10,3	5,775	9,884
2,02	10,3	9,35	2,075
4,90	10,875	8,55	4,810
4,90	10,875	8,55	4,810
4,90	10,875	8,50	4,913
9,801	10,875	6,175	9,724
9,801	10,90	6,025	10,063



Oxydation sulfo-chromique de l'acide lactique en fonction du temps.
Acidité sulfurique : 4 N ; T = 100° C. Masse d'acide lactique dans la prise d'essai : 8,112 mg

5° CONCLUSIONS

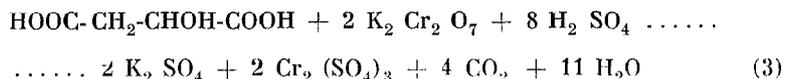
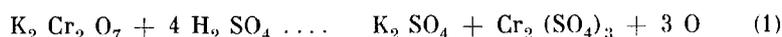
Le dosage de l'acide lactique par oxydation sulfo-chromique ($K_2 Cr_2 O_7$, 0,1 N - Acidité sulfurique 4 N, à 100° C) sous réfrigérant à reflux, donne de bons résultats. L'erreur relative moyenne sur le résultat est de 1,5 %.

III. - ESSAI DE DOSAGE DE L'ACIDE MALIQUE PAR OXYDATION SULFO-CHROMIQUE [17]

1° PRINCIPE DE LA MÉTHODE

On utilise pour oxyder l'acide malique le bichromate de potassium 0,1 N en excès, en milieu sulfurique et à chaud. L'excès du bichromate est dosé avec une solution de sel de Mohr en présence d'Orthophénanthroline ferreuse.

On a les réaction d'oxydo-réduction suivantes :



D'où :

1 ml de solution normale réductrice d'acide malique correspond à $\frac{134.1}{12}$ mg = 11,175 mg d'acide malique ;

1 ml de solution décimale réductrice d'acide malique correspond à 1,1175 mg d'acide malique ;

1 ml de solution $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N correspond à 1,1175 mg d'acide malique.

Pour éviter la perte de composés volatils (acide formique) se formant au cours de la réaction, il est indispensable d'opérer sous réfrigérant à reflux.

On a étudié l'oxydation de l'acide malique en fonction du temps et de l'acidité sulfurique, à 100° C et à 110° C.

2° DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

a) Appareillage

Cf. dosage de l'acide lactique par oxydation sulfo-chromique.

b) Liqueurs utilisées

- $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N ;
- $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ 0,1 N ;
- Orthophénanthroline ferreuse 0,025 M ;
- Acide malique : solutions titrées acidimétriquement.

c) Mode opératoire

c') Echantillon contenant l'acide malique

Dans un ballon à fond plat de 250 ml, mettre 20 ml $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N (capacité d'oxydation en acide malique : $20 \times 1,1175$ mg = 22,350 mg d'acide malique),

n ml H_2SO_4 $d = 1,83$ (n prenant successivement les valeurs : 5 ml - 10 ml - 20 ml) ; refroidir ; ajouter la prise d'essai d'acide malique, soient n ml, puis $(20 - n)$ ml H_2O ; oxyder ensuite pendant le temps donné au bain-marie à la température fixée sous réfrigérant à reflux ; refroidir, puis doser l'excès de bichromate de potassium avec une solution de sel de Mohr étalonnée, en présence d'O-Phénanthroline ferreuse.

c") *Etalonnage de la solution de sel de Mohr*

Cf. supra.

3° TABLEAUX DE LECTURES - CALCULS ET RÉSULTATS

a) *Calcul*

Soient :

— v' ml de sel de Mohr versés pour titrer l'excès de $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N dans l'échantillon contenant l'acide malique ;

— v ml de sel de Mohr versés dans 20 ml $K_2 Cr_2 O_7$ au cours de l'étalonnage.

La masse d'acide malique, m , contenue dans la prise d'essai, est :

$$m = (v - v') \cdot \frac{20}{v} \cdot 1,1175 \text{ mg}$$

b) *Oxydation de l'acide malique en fonction du temps, de la température et de l'acidité sulfurique*

Pour chaque série de dosages, on fixe les valeurs de la température et de l'acidité sulfurique, et on fait varier la durée de l'oxydation. La prise d'essai d'acide malique est constante.

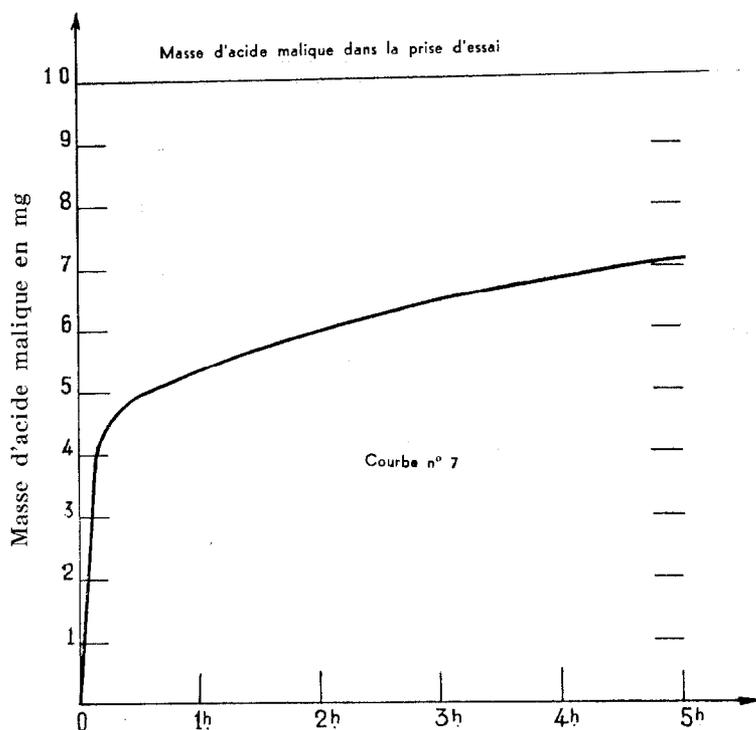
b') $T^\circ C = 100$ (bain-marie : eau bouillante)

— ACIDITE SULFURIQUE 4 N

Prise d'essai d'acide malique : 10 ml d'une solution à 1 g/L, soit 10 mg d'acide malique.

Représentation graphique : cf. courbe n° 7

Durée de l'oxydation en heures et minutes	Masse d'acide malique dans la prise d'essai, en mg	Masse d'acide malique trouvée, en mg
0 h 15 min	10	4,702
0 h 30	10	4,966
1 h	10	5,481
2 h	10	6,008
3 h	10	6,536
5 h	10	7,013



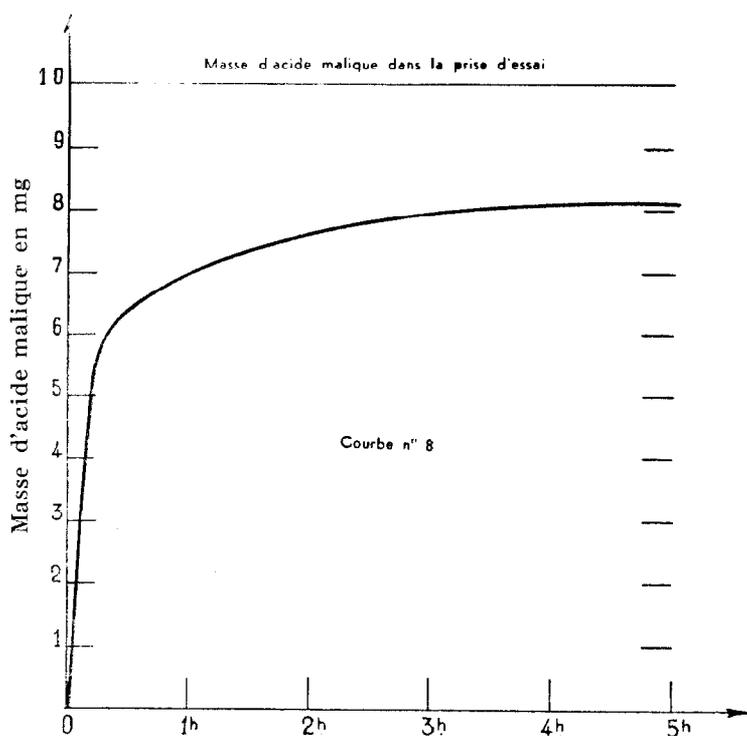
Oxydation sulfo-chromique de l'acide malique en fonction du temps.
Acidité sulfurique : 4 N ; T = 100° C.

— ACIDITE SULFURIQUE 7 N

Prise d'essai d'acide malique : 10 ml d'une solution à 1 g/L, soit 10 mg d'acide malique.

Représentation graphique : cf. courbe n° 8

Durée de l'oxydation en heures et minutes	Masse d'acide malique dans la prise d'essai, en mg	Masse d'acide malique trouvée, en mg
0 h 15 min	10	6,071
0 h 30	10	6,647
1 h	10	6,961
2 h	10	7,170
3 h	10	7,884
5 h	10	8,093



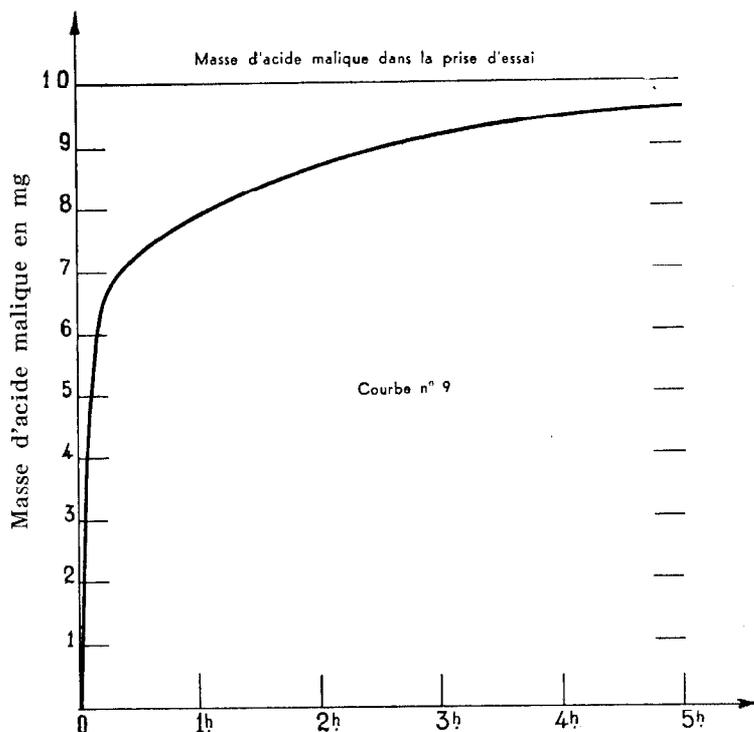
Oxydation sulfo-chromique de l'acide malique en fonction du temps.
Acide sulfurique : 7 N ; T = 100° C.

— ACIDITE SULFURIQUE 11 N

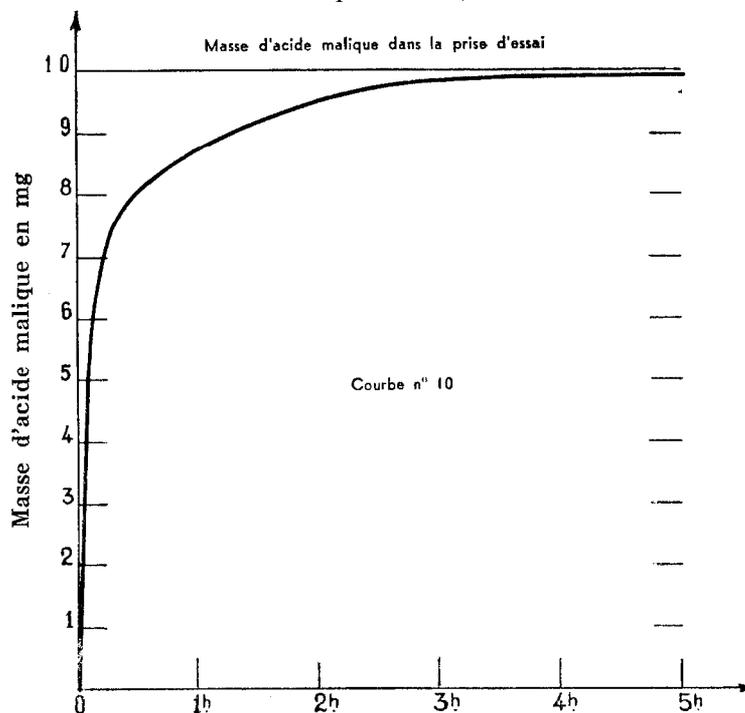
Prise d'essai d'acide malique : 10 ml d'une solution à 1 g/L, soit 10 mg d'acide malique.

Représentation graphique : cf. courbe n° 9

Durée de l'oxydation en heures et minutes	Masse d'acide malique dans la prise d'essai, en mg	Masse d'acide malique trouvée, en mg
0 h 15 min	10	6,928
0 h 30	10	7,319
1 h	10	7,970
2 h	10	8,751
3 h	10	9,147
5 h	10	9,615



Oxydation sulfo-chromique de l'acide malique en fonction du temps.
Acidité sulfurique : 11 N ; T = 100° C.



Oxydation sulfo-chromique de l'acide malique en fonction du temps.
Acidité sulfurique : 11 N ; T = 110° C.

— 30 —

b^o) T° C = 110 (bain-marie : solution de Ca Cl₂ à 500 g/L)

— ACIDITE SULFURIQUE 11 N

Prise d'essai d'acide malique : 10 ml d'une solution à 1 g/L, soit 10 mg d'acide malique.

Représentation graphique : cf. courbe n° 10

Durée de l'oxydation en heures et minutes	Masse d'acide malique dans la prise d'essai, en mg	Masse d'acide malique trouvée, en mg
0 h 15 min	10	7,487
0 h 30	10	8,187
1 h	10	8,740
2 h	10	9,072
3 h	10	9,871
5 h	10	9,871

4° CONCLUSIONS

Les résultats analytiques obtenus montrent que le bichromate de potassium 0,1 N en milieu sulfurique (4 N à 11 N), à 100° et 110° C, ne peut pas oxyder totalement l'acide malique.

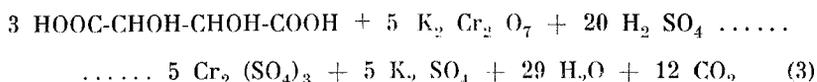
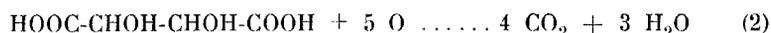
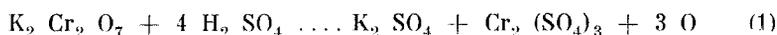
Ce système oxydant ne paraît donc pas utilisable pour une méthode quantitative de dosage.

IV. - DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE PAR OXYDATION SULFO-CHROMIQUE [15], [17], [23]

1° PRINCIPE DE LA MÉTHODE

On utilise pour oxyder l'acide tartrique, le bichromate de potassium 0,1 N en excès, en milieu sulfurique 7 N à 100° C. L'excès de bichromate est dosé avec une solution titrée de sel de Mohr en présence d'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur de fin de réaction.

On a les réactions d'oxydo-réduction suivantes :



D'où :

1 ml de solution normale réductrice d'acide tartrique correspond

à $\frac{150,09}{10}$ mg d'acide tartrique,

1 ml de solution décimale réductrice d'acide tartrique correspond à 1,5009 mg d'acide tartrique,

1 ml de solution de K₂ Cr₂ O₇ 0,1 N correspond à 1,5009 mg d'acide tartrique.

Pour éviter la perte de composés volatils se formant au cours de la réaction, il est indispensable d'opérer sous réfrigérant à reflux.

2° DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

a) Appareillage

Cf. dosage de l'acide lactique par oxydation sulfo-chromique.

b) Liqueurs utilisées

- $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N ;
- $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ 0,1 N ;
- Orthophénanthroline ferreuse 0,025 M ;
- Acide tartrique : solutions titrées acidimétriquement.

c) Mode opératoire

c') Echantillon contenant l'acide tartrique

Dans un ballon à fond plat de 250 ml, mettre 20 ml $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N (capacité d'oxydation en acide tartrique : $20 \times 1,5009 = 30,018$ mg d'acide tartrique), 10 ml $H_2 SO_4$ $d = 1,83$; refroidir ; ajouter la prise d'essai d'acide tartrique, soient n ml, puis $(20 - n)$ ml H_2O ; oxyder ensuite pendant 1 heure au bain-marie à $100^\circ C$, sous réfrigérant à reflux ; refroidir, puis doser l'excès de bichromate de potassium avec une solution de sel de Mohr étalonnée, en présence d'Orthophénanthroline ferreuse.

c'') Etalonnage de la solution de sel de Mohr

Cf. supra.

3° TABLEAUX DE LECTURES - CALCULS ET RÉSULTATS

a) Calcul

Soient :

— v' ml de solution de sel de Mohr versés pour titrer l'excès de $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N dans l'échantillon contenant l'acide tartrique ;

— v ml de solution de sel de Mohr versés dans 20 ml de $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N au cours de l'étalonnage.

La masse m d'acide tartrique contenue dans la prise d'essai est :

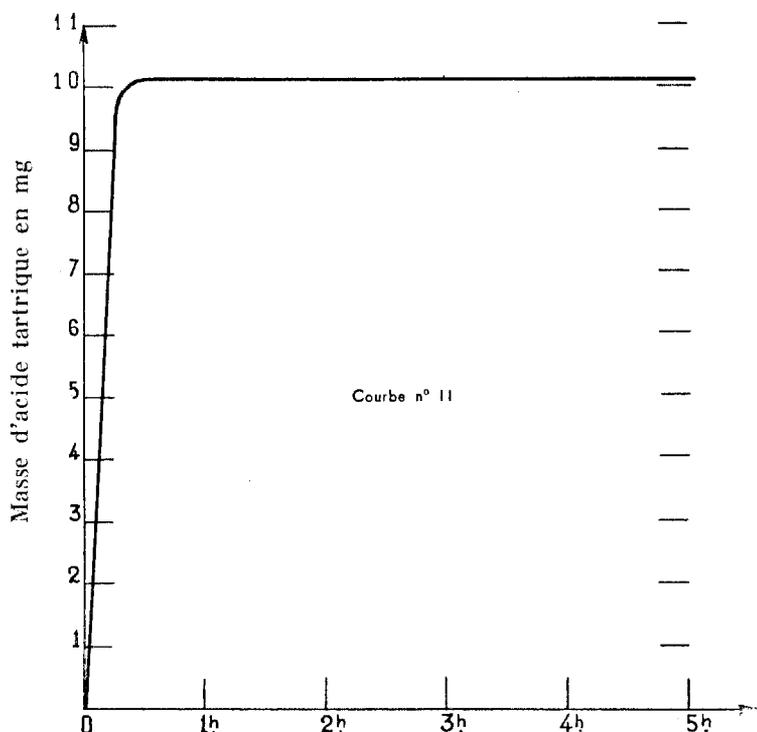
$$m = (v - v') \cdot \frac{20}{v} \cdot 1,5009 \text{ mg}$$

b) Oxydation de l'acide tartrique en fonction du temps par $K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N, en milieu sulfurique 7 N, à $100^\circ C$

Prise d'essai constante d'acide tartrique.

Représentation graphique : cf. courbe n° 11.

Durée de l'oxydation en heures et minutes	Masse d'acide tartrique dans la prise d'essai en mg	Masse d'acide tartrique trouvée, en mg
0 h 15 min	10,124	9,904
0 h 30	10,124	10,118
1 h	10,124	10,144
2 h	10,124	10,125
3 h	10,124	10,047
5 h	10,124	10,120



Oxydation sulfo-chromique de l'acide tartrique en fonction du temps
 Acidité sulfurique : 7 N ; T = 100° C. Masse d'acide tartrique dans la
 prise d'essai : 10,124 mg.

c) Vérification de la méthode

Prise d'essai d'acide tartrique variable.

Durée de l'oxydation constante : 1 heure.

Masse d'acide tartrique dans la prise d'essai en mg	Volume sel de Mohr versé en ml		Masse d'acide tartrique trouvée, en mg
	Etalonnage	Acide tartrique	
10	20,04	13,35	10,020
10	20,04	13,40	9,946
5	20,20	16,85	4,978
5	20,20	16,82	5,022
8	20,20	14,75	8,099
10	20,12	13,50	9,876
10	20,12	13,50	9,876
5	20,15	16,75	5,065
5	20,15	16,80	4,990

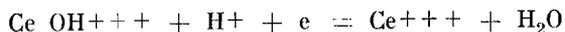
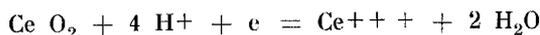
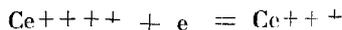
4° CONCLUSIONS

Le dosage de l'acide tartrique par oxydation sulfo-chromique ($K_2 Cr_2 O_7$ 0,1 N, acidité sulfurique 7 N) à 100° C, sous réfrigérant à reflux, est pleinement satisfaisant. L'erreur relative moyenne sur le résultat est de 1 %.

D. — OXYDATION DE L'ACIDE MALIQUE PAR LE SULFATE CÉRIQUE EN MILIEU SULFURIQUE [2], [3], [8], [10], [12], [18], [19], [24]

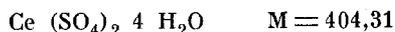
I. - ETUDE DU SYSTEME OXYDANT : $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ EN MILIEU SULFURIQUE

1° POUVOIR OXYDANT



Potentiel normal apparent en milieu H_2SO_4 N : 1,44 volt [3].

2° LIQUEUR TITRÉE



Titre de la liqueur normale : 404,31 g/L

Titre de la liqueur décimale : 40,431 g/L

a) Mise en solution

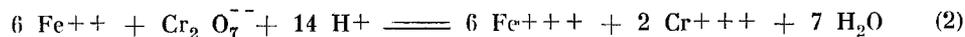
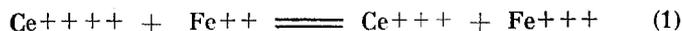
Le sulfate cérique est difficilement soluble. Il faut effectuer la mise en solution en présence d'acide sulfurique. On opère de la façon suivante :

A 45 g environ de sulfate cérique, on ajoute 50 ml d'acide sulfurique concentré, puis 50 ml d'eau. On porte à l'ébullition pendant 15 minutes ; on refroidit, et on ajoute environ 500 ml d'eau. On laisse décanter quelques heures, on filtre et amène le volume à 1 litre.

b) Titrage de la solution

On utilise une solution de sel de Mohr 0,1 N, titrée elle-même avec une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N.

On a les réactions d'oxydo-réduction suivantes :



L'Orthophénanthroline ferreuse convient parfaitement, dans les deux dosages, pour marquer la fin des réactions.

Calculs : Soient :

— n ml de solution de sel de Mohr 0,1 N. x, versés pour réduire 20 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N ;

— n' ml de solution de sel de Mohr 0,1 N. x versés pour réduire 20 ml de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N. x' :

$$x = \frac{20}{n}$$

$$x' = \frac{n'}{n}$$

3° ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N EN MILIEU SULFURIQUE (11 N),
A 100° C, EN FONCTION DU TEMPS

Les solutions de sulfate cérique sont réputées stables en milieu sulfurique (4 à 5 N) à 100° C. On a vérifié la stabilité de la solution de sulfate cérique dans les conditions du dosage, c'est à-dire en milieu sulfurique 11 N et à 100° C, en fonction du temps.

a) *Mode opératoire*

a') *Témoin*

Dans un Erlenmeyer de 200 ml, on met 10 ml $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N, 10 ml H_2SO_4 $d = 1,83$; on refroidit; puis on ajoute 30 ml H_2O ; on obtient ainsi une acidité sulfurique 11 N; on titre ensuite avec une solution de sel de Mohr, en présence d'Orthophénanthroline ferreuse.

a'') *Echantillon porté à 100° C*

Dans un ballon à fond plat de 250 ml, on met 10 ml $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N, 10 ml H_2SO_4 $d = 1,83$; on refroidit, puis on ajoute 30 ml H_2O ; on porte le ballon dans un bain-marie à 100° C, sous réfrigérant à reflux, pendant le temps t ; on refroidit le contenu du ballon et on titre avec la solution de sel de Mohr, en présence d'O-Phénanthroline ferreuse.

b) *Résultats obtenus*

Durée de l'oxydation en heures	Volume $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N détruit, en ml
0	0
1	0
2	0
3	0
5	0

c) *Conclusion*

La solution décimale de sulfate cérique est parfaitement stable dans les conditions du dosage.

4° ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N, EN MILIEU SULFURIQUE 11 N, A 100° C,
EN PRÉSENCE DE $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, EN FONCTION DU TEMPS

a) *Mode opératoire*

a') *Témoin*

Cf. 3° ci-dessus.

a'') *Echantillon porté à 100° C*

Dans une ballon à fond plat de 250 ml, on met 10 ml $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N, 10 ml H_2SO_4 $d = 1,83$; on refroidit; puis on ajoute un ml d'une solution de sulfate de

chrome à 100 g/L et 29 ml H₂O ; on porte le ballon dans un bain-marie à 100° C sous réfrigérant à reflux pendant le temps t ; on refroidit le contenu du ballon et on titre avec la solution de sel de Mohr, en présence d'O-Phénanthroline ferreuse.

b) *Résultats obtenus*

Durée de l'oxydation en heures	Volume Ce (SO ₄) ₂ 0,1 N détruit, en ml
0	0
1	0,1
2	0,1
3	0,1
4	0,1
5	0,1

c) *Conclusion*

Dans les mêmes conditions d'oxydation, mais en présence de sulfate de chrome, on constate une destruction constante d'un volume de sulfate cérique égal à 0,1 ml.

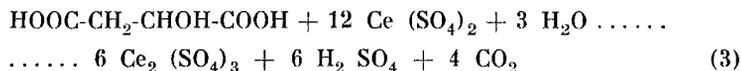
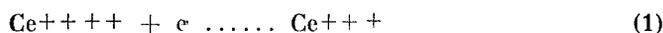
Cette disparition d'un volume constant d'oxydant paraît pouvoir mettre en évidence un phénomène de catalyse.

II. - - DOSAGE DE L'ACIDE MALIQUE PAR LE SULFATE CERIQUE EN MILIEU SULFURIQUE

1° PRINCIPE DE LA MÉTHODE

On utilise pour oxyder l'acide malique, le sulfate cérique 0,1 N en excès. L'oxydation s'effectue à 100° C, en milieu sulfurique 11 N, en présence d'un catalyseur représenté par le sulfate de chrome Cr₂ (SO₄)₃. L'excès de sulfate cérique est dosé au moyen d'une solution titrée de sel de Mohr en présence d'O-Phénanthroline ferreuse agissant comme indicateur de fin de réaction.

On a les réactions d'oxydo-réduction suivantes :



D'où :

1 ml de solution décimale réductrice d'acide malique correspond à

$$\frac{134,1}{12} = 11,175 \text{ mg d'acide malique.}$$

1 ml de solution décimale réductrice d'acide malique correspond à 1,1175 mg d'acide malique.

1 ml de solution de Ce (SO₄)₂ 0,1 N correspond à 1,1175 mg d'acide malique.

Divers auteurs, en particulier Mestrezat, Willard, Young ont montré qu'un des stades intermédiaires de l'oxydation était la formation d'acide formique ; par conséquent, il est nécessaire d'opérer sous réfrigérant à reflux.

2° DESCRIPTION DE LA MÉTHODE

a) Appareillage

Cf. dosage de l'acide lactique par oxydation sulfo-chromique.

b) Liqueurs utilisées

- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,1 N
- Solution aqueuse de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ à 100 g/l
- Solutions aqueuses d'acide malique, titrés acidimétriquement.

c) Mode opératoire

c') Echantillon contenant l'acide malique

Dans un ballon à fond plat de 250 ml, mettre 20 ml $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N (capacité d'oxydation en acide malique : $20 \times 1,1175 \text{ mg} = 22,35 \text{ mg}$ d'acide malique), 20 ml H_2SO_4 $d = 1,83$; refroidir ; ajouter 1 ml $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ à 100 g/L, n ml de solution aqueuse d'acide malique, puis $(20 - n)$ ml d'eau ; on obtient ainsi une acidité sulfurique très sensiblement égale à 11 N ; porter dans un bain-marie à 100°C sous réfrigérant à reflux pendant 1 h 30 ; refroidir, puis doser l'excès de sulfate cérique avec une solution de sel de Mohr étalonnée, en présence d'O-Phénanthroline ferreuse.

c'') Etalonnage de la solution de sel de Mohr

Dans un Erlenmeyer de 200 ml, mettre 20 ml $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N, 20 ml H_2SO_4 $d = 1,83$; refroidir ; ajouter 20 ml H_2O et titrer en présence d'O-Phénanthroline ferreuse.

3° TABLEAUX DE LECTURES - CALCULS ET RÉSULTATS

a) Calcul

Soient :

— v' ml de sel de Mohr versés pour titrer l'excès de sulfate cérique 0,1 N dans l'échantillon contenant l'acide malique ;

— v ml de sel de Mohr versés dans 20 ml de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N au cours de l'étalonnage.

Etant donné que 0,1 ml de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N est détruit par action catalytique dans chaque dosage, la masse d'acide malique, m , contenue dans la prise d'essai, est :

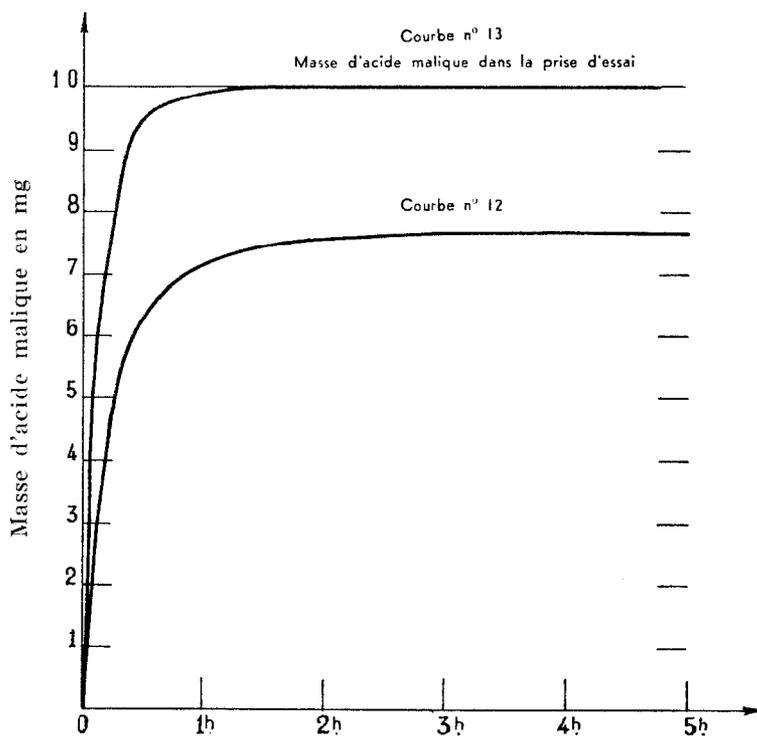
$$m = \left[\left[(v - v') \frac{20}{v} - 0,1 \right] 1,1175 \text{ mg} \right]$$

b) Oxydation comparée de l'acide malique par le sulfate cérrique 0,1 N, à 100° C, en milieu sulfurique 11 N, en fonction du temps, sans catalyseur et avec catalyseur.

Prise d'essai constante d'acide malique : 10,010 mg

Représentation graphique : Cf courbes n° 12 et 13

Durée de l'oxydation en heures et minutes	Masse d'acide malique oxydée, en mg	
	Sans catalyseur	Avec catalyseur
0 h 30 mn	6,507	9,627
1 h	7,213	9,870
1 h 30	7,280	10,006
3 h	7,592	9,978
5 h	7,605	10,010



Oxydation comparée de l'acide malique par $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 0,1 N, en fonction du temps à 100° C et en milieu sulfurique 11 N ; sans catalyseur et avec catalyseur.

c) Vérification de la méthode

Prise d'essai d'acide malique variable

Durée de l'oxydation constante : 1 h. 30

Masse d'acide malique dans la prise d'essai, en mg	Masse d'acide malique trouvée en mg
4,980	4,895
9,960	10,006
10,010	10,06
10,010	10,114
10,010	10,006
3,92	3,91
1,96	1,963
1,960	1,936
4,980	4,950

III. — CONCLUSIONS

La présence d'un catalyseur $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ et une acidité sulfurique élevée (11 N) sont nécessaires pour obtenir l'oxydation complète de l'acide malique en CO_2 et H_2O . D'autre part, il est indispensable d'opérer sous réfrigérant à reflux, à 100°C .

Ces conditions étant satisfaites, le dosage est quantitatif. L'erreur relative moyenne sur le résultat est de 1 %.

E. — CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude confirme, d'une part, un certain nombre de résultats déjà acquis :

I - L'instabilité de la solution décimale de permanganate de potassium en milieu sulfurique (3 N à 6 N), à 30°C , et, par conséquent, l'inaptitude de cet oxydant à être employé dans une méthode de dosage en retour.

II. - La stabilité de la solution décimale de bichromate de potassium en milieu sulfurique (4 N à 22 N), à 100°C .

III. - La possibilité d'oxyder totalement les acides lactique et tartrique par les mélanges sulfo-chromiques, déjà signalée par Klaus Haussen en ce qui concerne l'acide lactique, Täufel, Wagner, Flanzky et Puissant en ce qui concerne l'acide tartrique.

IV. - Le fonctionnement parfait de l'O-Phénanthroline ferreuse comme indicateur rédox dans le titrage de l'excès de bichromate par le sel de Mohr, mentionné par Charlot et Belcher.

V. - La possibilité d'oxyder totalement l'acide malique par oxydation cérique en présence de catalyseur, déjà signalée par Sharma, Mehrotra et Kolthoff.

D'autre part, elle met en évidence :

I. - La nécessité d'opérer sous réfrigérant à reflux.

II. - La quasi-impossibilité d'oxyder totalement l'acide malique par les mélanges sulfo-chromiques.

III. - Les conditions optima de dosage des acides lactique et tartrique par oxydation sulfo-chromique, et de l'acide malique par oxydation cérique.

F. — BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. BELCHER : Sur de nouveaux indicateurs et observations sur quelques indicateurs bien connus. Groupe de la Chimie Analytique. C.R. de la séance du 25-7-57. *Chimie Anal Fr.*, oct. 1957, p. 398.
- [2] F. BOURION : Monographie du Cérium, in Pascal et Baud : *Traité de Chimie Minérale*, Tome VIII, *Masson et Cie* (Paris).
- [3] G. CHARLOT et D. BÉZIER : *Analyse quantitative minérale* (Paris), *Masson et Cie*, 1955.
- [4] FLANZY (M.), BOUZIGUES (Mme L.) BOUZIGUES (H.) : La détermination chimique du degré alcoolique des vins par le mélange sulfo-chromique, *Annales INRA*, série E (Paris), 1955, p. 397.
- [5] M. GELOSO : Monographie du Manganèse, in Pascal et Baud : *Traité de Chimie Minérale*, Tome IX, p. 601 (Paris), *Masson et Cie*.
- [6] KLAUS HAUSSEN : Eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung von Milchsäure und milchsäuren Salzen in reinen Lösungen, *Biochem Zeits.*, 1926, 167, 58.
- [7] HELLMUTH : *Neure massanalytische Methoden*. Stuttgart, 1935.
- [8] A. JOB : Oxydation cérique en milieu acide, *C.R. Acad. Sciences*, 128, 1899, 101.
- [9] I.M. KOLTHOFF : *Massanalyse*, Berlin, 1930.
- [10] N. LANGE : Oxydation cérique, *J. Prakt. Chem.*, 82, (1861), 129.
- [11] H. LECOQ : La cérimétrie appliquée à l'analyse des eaux, *Chim. Anal. Fr.*, Vol. 39, n° 6, Juin 1957, p. 232.
- [12] G. LEJEUNE : Contribution à l'étude de l'oxydabilité des substances organiques (Paris), *Presses Universitaires de France*, 1927
- [13] W. MESTREZAT : *Ann. Chim. Anal. Fr.*, 12 (1907), 173.
- [14] M. MONTAGNE : Monographie des acides-alcools, ou acides hydroxylés. in V. Grignard : *Traité de Chimie Organique*, Tome XI.
- [15] A. PUISSANT : L'oxydation sulfo-chromique de l'acide tartrique et son dosage dans les moûts et les vins, *Ann. de l'IRNA*, série E, 1954, p. 57.
- [16] H.H. SCHENKER and W. RIEMAN : Dosage des acides malique, tartrique et citrique dans les fruits par échange d'ions et oxydation permanganique, *Anal. Chemistry*, Nov. 1953, p. 1637.
- [17] SEMICHON et FLANZY : *C.R. Acad. Sciences*, 1932, 194, 1.827 et 2.063.
- [18] SHARMA (N.N.), MEHROTRA (R.C.) : Oxydimétrie par le cérate. *Anal. Chim. Acta.*, 1954, 11, n° 5, 417-27.

- [19] SHARMA (N.N.), MEHROTRA (R.C.) : Oxydimétrie par le cérate. *Anal. Chim. Acta*, Pays-Bas, 1955, 13, n° 5, 419 23.
 - [20] SJOLLEMA et DIENSKE : *Rec. Trav. Chim. P.B.*, 1933, 52, 229.
 - [21] SUBRANIJAN : *Chem. Zentr.*, 1930, 1, 363.
 - [22] SWANN : *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 400.
 - [23] TAÜFEL et WAGNER : *Z. Anal. Chem.*, 1925, 67, 16.
 - [24] H.H. WILLARD and F. YOUNG : *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, 132.
 - [25] WITZEMANN : *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 211.
-