

ΑΝΑΛ. ΧΗΜΕΙΑ. — **Sur le virage des indicateurs en présence de solvants organiques non miscibles à l'eau** \* — *par* M<sup>r</sup> G. N. Thomis. Présenté par M<sup>r</sup> G. Ioachimoglou.

L'influence de l'alcool éthylique, de l'alcool méthylique et de l'acétone sur les constantes physicochimiques ainsi que sur le virage des indicateurs employés en acidimétrie a été étudiée par plusieurs auteurs et un nombre considérable de travaux a été déjà publié sur cette question. Par contre la littérature est pauvre en tout ce qui concerne le comportement des colorants cités en milieu chloroformique, éthéré, benzénique etc., sans doute parce que la titration d'un acide ou d'une base en présence d'un solvant organique non miscible à l'eau ne constitue point une opération fréquente. En effet, dans la grande majorité des méthodes décrites, les auteurs évitent d'opérer en milieu hétérogène, conseillant chaque fois que cela est nécessaire, l'utilisation de solvants se mélangeant à toute proportion avec l'eau.

En général, l'emploi d'un solvant organique devient indispensable lorsqu'on veut déterminer par les procédés alcali-acidimétriques un acide organique ou une base organique peu solubles dans l'eau, soit par titration directe, quand ces substances se trouvent à l'état libre, soit par voie indirecte, lorsqu'il s'agit de leurs sels, en dosant dans ce cas, l'alcali fort ou l'acide fort combiné.

Examinons en premier lieu ce qui se passe au cours d'une titration directe ou indirecte en présence d'un solvant se mélangeant à toute proportion avec l'eau. Suivons p. ex. la neutralisation par l'acide chlorhydrique d'une base végétale en solution alcoolique. Avant la neutralisation de la base contenue dans la prise, la réaction du liquide devient faiblement acide à cause de l'hydrolyse du chlorhydrate formé au cours de la titration. Par suite de ses propriétés de tampon la solution conserve cette réaction, même après addition d'un excès d'acide. Des faits analogues ont lieu en titrant par la soude caustique un acide faible en présence d'un solvant miscible.

Choisissons d'autre part, comme exemple de dosage indirect, la titration de l'acide chlorhydrique combiné à une base faible. Au commencement, le liquide est faiblement acide à cause de l'hydrolyse du sel organique. A par-

\* Γ. Ν. Θώμη: Ἐπὶ τῆς μεταπτώσεως τῆς χροιάς τῶν δεικτῶν παρουσία μὴ μιγνυμένων μεθ' ὕδατος ὀργανικῶν διαλυτῶν.

tir d'un certain moment sa réaction devient neutre, car l'acidité due à l'hydrolyse est compensée par l'alcalinité de la base mise en liberté, retenue en solution dans le solvant. Bientôt, selon la constante de dissociation de cette dernière, et le degré l'hydrolyse du chlorhydrate encore présent, la réaction du liquide devient plus ou moins faiblement alcaline et ceci bien avant ou peu avant, mais en tout cas avant qu'on ait ajouté la quantité théorique d'alcali, dont il en faudra un excès afin d'observer un changement considérable au pH de la solution.

On voit donc que dans les deux cas, la courbe titrimétrique ressemblera à tout point à l'allure caractérisant la neutralisation des électrolytes faibles en milieu aqueux, c. à. d. elle présentera une variation progressive du pH, fait masquant le point final de la titration. Soit par titration directe, soit par la voie indirecte on obtiendra, par conséquent, des résultats douteux, par suite du manque d'un virage net, même si l'indicateur avait été convenablement choisi. Notons pourtant à ce propos que dans un très grand nombre de cas la concentration en ions hydrogène des solutions hydroalcooliques, hydroacétonique etc., ne peut pas être calculée à l'aide des formules habituelles, parceque les constantes de dissociation ainsi que les degrés d'hydrolyse des électrolytes dissouts dans divers milieux, n'ayant pas été déterminés d'une façon systématique, sont très souvent inconnus. Il s'en suit qu'il n'est pas toujours possible de fixer d'avance l'indice théorique du titrage, afin d'être à même de choisir chaque fois l'indicateur virant à l'approximité du pH limite théorique.

Les conditions physicochimiques sont très différentes quand on mène ces deux sortes de titrations en présence de solvants non miscibles à l'eau.

Supposons que la neutralisation d'une base organique, insoluble dans l'eau, s'effectue à l'aide d'acide chlorhydrique en présence de chloroforme. Après chaque addition d'étalon acide on agite énergiquement les couches formées. Une quantité de base passe alors en solution dans l'eau sous forme de chlorhydrate et ainsi de suite, jusqu'à neutralisation quantitative de la base présente. En ce moment la réaction du chloroforme, jusqu'ici faiblement alcaline, devient neutre, tandis que celle de la couche aqueuse est depuis longtemps faiblement acide, par suite de l'hydrolyse du chlorhydrate y dissout.

Ces faits se répètent, avec beaucoup de ressemblance, mais avec réactions inverses, quand on titre un acide faible, insoluble dans l'eau, par un

alcali fort, en présence d'un solvant non miscible. Mais, que va-t-il se passer avec l'indicateur ?

La réponse n'est pas facile à donner, car ainsi qu'il a été dit, nous savons peu sur le comportement des indicateurs en pareils milieux.

Les phénomènes qui auront lieu dépendent surtout des solubilités respectives dans l'eau et dans le chloroforme de la forme «acide» et de celle «basique» du colorant choisi. Si toutes les deux formes sont très solubles dans l'eau, l'indicateur restera, pendant toute la durée de la titration, en solution dans la phase aqueuse. Dans ce cas on aura naturellement tous les inconvénients cités à propos de la titration en milieu hydro-alcoolique. Mais s'il s'agit p. ex. d'un colorant basique, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'eau, dont le chlorhydrate s'y dissoudrait par contre facilement, ou d'un colorant acide très soluble dans l'eau sous forme de sel sodique, mais insoluble sous forme d'acide libre, on aurait peut-être un moyen nouveau pour saisir le point final de la titration, puisque ce point coïnciderait à la décoloration de la couche chloroformique avec coloration de celle aqueuse et vice versa.

Bien plus d'intérêt présenterait le cas d'analyse par déplacement. Supposons p. ex. qu'on titre à l'aide de soude caustique l'acide chlorhydrique combiné à une base organique, insoluble dans l'eau, en agitant la solution avec du chloroforme. Au fur et à mesure qu'on verse de l'alcali, une quantité équivalente de base précipite et passe en solution dans le chloroforme en lui communiquant une réaction faiblement alcaline. La réaction de la couche aqueuse sera faiblement acide tant qu'il y aura du sel organique non décomposé. En supposant donc que la base soit complètement insoluble dans l'eau, le point final de la titration correspondrait théoriquement à une réaction neutre de la phase aqueuse, puisque celle-ci ne contiendrait en ce moment que du sel marin, ne s'hydrolysant pas et n'influençant, par conséquent, nullement le produit ionique de l'eau. Ainsi, le moindre excès d'alcali après décomposition quantitative du sel organique, causerait un saut soudain du pH. Des conditions physicochimiques très analogues domineraient si l'on déplaçait par un acide fort, un acide faible combiné à un alcali fort.

Grâce à cette technique, on créerait donc des conditions rappelant beaucoup celles d'une neutralisation entre électrolytes forts.

Suivant la solubilité dans l'eau ou le chloroforme des deux formes de

l'indicateur, on pourrait prévoir, comme dans le cas précédant, qu'il y aurait passage de la couleur propre à sa forme dissociée ou non dissociée, de la phase organique à celle aqueuse ou inversement, suivant le cas et selon le pH du système.

En pratique, les faits ne suivent pas exactement nos arguments, car la plupart des bases et acides organiques dont il s'agit, n'étant pas complètement insolubles, passent en quantité plus ou moins considérable en solution dans la couche aqueuse, modifiant sa réaction, ce qui complique le sujet.

Toutefois, l'alcalimétrie et l'acidimétrie en présence de solvants non miscibles, offre des avantages indiscutables, dont l'étendue sera l'objet d'une prochaine communication. Dans la présente note nous nous bornerons à la description de nos expériences sur le comportement des principaux indicateurs en présence des systèmes eau—chloroforme et eau—éther, de réaction neutre, alcaline et acide.

Dans ce but, nous avons procédé à une série d'essais à blanc en versant une goutte d'indicateur à 0,1% dans trois tubes avec bouchons en verre rodé contenant, l'un 5cm<sup>3</sup> d'eau distillée (environ pH 6), le deuxième 5cm<sup>3</sup> d'eau distillée acidulée par une goutte d'acide chlorhydrique décimormal (environ pH 3), le troisième 5cm<sup>3</sup> d'eau distillée rendue alcaline par une goutte de soude caustique décimormale (environ pH 11). On ajoutait dans chaque tube 5 cm<sup>3</sup> de solvant pur, on agitait fortement leurs contenu et notait après repos la couleur des couches.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant:

## INDICATEURS ACIDES

I. COLORANTS AZOÏQUES	FORMULE	COUCHES	pH 3	pH 7	pH 11
1. Jaune de Methanil pH { 1.2 rouge 2.3 jaune		Eau Chloroforme	jaune incolore	jaune incolore	jaune incolore
2. Tropéoline 00 pH { 1.3 rouge 3.2 jaune		Eau Chloroforme	orange incolore	jaune incolore	jaune incolore
3. Méthylorange pH { 3.1 rouge 4.4 jaune		Eau Chloroforme	rouge incolore	jaune incolore	jaune incolore
4. Naphtylamine azo - p - benzol sulfonate de soude pH { 3.5 orange 5.7 rouge		Eau Chloroforme	rouge jaune	orange incolore	orange incolore
5. Courcoumine pH { 7.4 jaune 8.5 brique		Eau Chloroforme	jaune incolore	jaune incolore	jaune incolore



II. PHTHALÉINES	FORMULE	COUCHES	pH 3	pH 7	pH 11
11. α - Naphtholphthaléine pH { 7,5 beige 8,7 bleu verdâtre		Eau Chloroforme  Ether Eau	incolore incolore  brun pâle incolore	incolore incolore  brun pâle incolore	bleu incolore  incolore bleu
12. Phénolphthaléine pH { 8,2 incolore 10 lilas		Eau Chloroforme  Ether Eau	incolore incolore  incolore incolore	incolore incolore  incolore incolore	lilas incolore  incolore lilas
13. Thymolphthaléine pH { 9,3 incolore 10,5 bleu		Eau Chloroforme  Ether Eau	incolore incolore  incolore incolore	incolore incolore  incolore incolore	incolore incolore  incolore incolore
III. SULFONEPHTHALÉINES					
14. Pourpre de bromocrésol pH { 5,2 jaune 6,8 violet		Eau Chloroforme  Ether Eau	jaune incolore  incolore jaune	vert incolore  incolore vert	violet incolore  incolore violet
15. Rouge de phénol pH { 6,8 jaune 8 fraise		Eau Chloroforme  Ether Eau	jaune incolore  incolore jaune	jaune incolore  incolore jaune	fraise incolore  incolore fraise


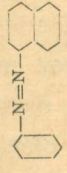
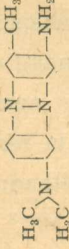
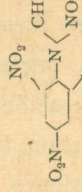
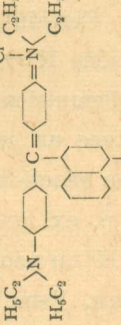
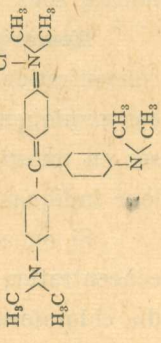
III. SULFONEPHTALÉINES	FORMULE	COUCHES	pH 3	pH 7	pH 11
16. Rouge de crésole pH { 7,2 jaune 8,8 grénat		Eau Chloroforme Ether Eau	jaune incoloro incoloro jaune	orange incoloro incoloro jaune	grénat incoloro incoloro grénat
17. Bleu de xylénol pH { 1,2 rouge 2,8 jaune 8,0 vert 9,6 bleu violacé		Eau Chloroforme Ether Eau	jaune incoloro incoloro jaune	jaune incoloro incoloro jaune	bleu violacé incoloro incoloro bleu violacé
18. Bleu de bromophénol pH { 3 jaune 4,6 violet rougeâtre		Eau Chloroforme Ether Eau	jaune incoloro incoloro incoloro	violet rouge incoloro incoloro bleu	violet rouge incoloro incoloro bleu
19. Bleu de brométhymol pH { 6 jaune 7, 6 bleu		Eau Chloroforme Ether Eau	incoloro incoloro incoloro incoloro	jaune incoloro incoloro jaune	bleu incoloro incoloro bleu
20. Bleu de thymol pH { 1, 2 rouge 2, 8 jaune 8, 0 vert 9, 6 bleu		Eau Chloroforme Ether Eau	jaune rose incoloro jaune pâle	jaune incoloro incoloro jaune	bleu incoloro incoloro bleu



IV. NITROPHÉNOLS	FORMULE	COUCHES	pH 3	pH 7	pH 11
21. β - Dinitrophénol 1.2.6. pH { 2. 4 incolore 4 jaune		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore incolore incolore incolore	jaune incolore incolore jaune	jaune incolore incolore jaune
22. α - Dinitrophénol 1.2.4. pH { 2. 8 incolore 4, 4, jaune verdâtre		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore incolore incolore incolore	jaune pâle incolore incolore jaune pâle	jaune incolore incolore jaune
23. γ - Dinitrophénol 1.2.5 pH { 4 incolore 5, 4 jaune		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore incolore incolore incolore	jaune vert incolore incolore incolore	orange incolore incolore jaune
24. p. Nitrophénol pH { 5 incolore 7 jaune		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore incolore incolore incolore	jaune pâle incolore incolore incolore	jaune incolore incolore jaune
25. m - Nitrophénol pH { 6. 8 incolore 8. 4 jaune		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore incolore incolore incolore	incolore incolore incolore incolore	jaune jaune incolore jaune

V. AUTRES INDICATEURS ACIDES	FORMULE	COUCHES	pH 3	pH 7	pH 11
26. Alizarinesulfonate de soude pH { 3.7 jaune 5.1 rose		Eau Chloroforme	jaune incolore	rose incolore	rose incolore
27. Cochenille ( beige chair cyclamin		Eau Chloroforme	rose incolore	cyclamin incolore	lilas incolore
28. Carmin d'indigo, ( bleu jaune		Eau Chloroforme	bleu incolore	bleu incolore	bleu incolore
29. Bleu Poirier. C4B pH { 11 bleu 13 rouge violacé		Eau Chloroforme	bleu incolore	bleu incolore	violet incolore
30. Hématoxyline ( jaune fraise		Eau Chloroforme	jaune incolore	incolore incolore	rouge incolore
		Ether Eau	incolore jaune	incolore incolore	incolore bleu violacé

V. AUTRES INDICATEURS ACIDES	FORMULE	COUCHES	pH 3	pH 7	pH 11
31. Acide rosolique pH { 6.9 jaune 8 rouge		Eau Chloroforme  Ether Eau	jaune ochre jaunecitron  jaune incoloré	rose pâle jaunecitron  jaune incoloré	rouge incoloré  incoloré rouge
32. Fluorescéine		Eau Chloroforme  Ether Eau	incoloré incoloré  incoloré incoloré	fluorescence incoloré  incoloré incoloré	fluorescence incoloré  incoloré fluorescence
33. Jodéosine		Eau Chloroforme  Ether Eau	rose pâle incoloré  incoloré incoloré	rose rose  incoloré rose pâle	rose vif incoloré  incoloré rose vif
34. Lacmoïde pH { 4.4 rouge 6.4 bleu	$C_{12}H_9O_3N$	Eau Chloroforme  Ether Eau	rose incoloré  Rouge incoloré	lilas incoloré  rose bleu pâle	bleu incoloré  incoloré bleu
35. Azolitmine pH { 5 rouge 8 bleu	Colorant naturel contenu dans le tournesol.	Eau Chloroforme  Ether Eau	rouge rouge  incoloré rouge	rouge incoloré  incoloré rouge	bleu incoloré  incoloré bleu

V. INDICATEURS BASIQUES	FORMULE	COUCHES	pH 3	pH 7	pH 11
36. Jaune de diméthyle pH { 2,9 rouge 2,4 jaune		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore jaune Jaune incolore	incolore jaune Jaune incolore	incolore jaune Jaune incolore
37. Benzol - azo - α - na- phtylamine pH { 3,7 cyclamin 5,0 jaune		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore jaune Jaune incolore	incolore jaune Jaune incolore	incolore jaune Jaune incolore
38. Rouge neutre pH { 6,8 rouge - carmin 8 · jaune		Eau Chloroforme Ether Eau	rouge chair incolore rouge	incolore jaune Jaune rose	incolore jaune Jaune incolore
39. Nitramine pH { 10,8 incolore 13 rouge - brun		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore incolore incolore incolore	incolore incolore incolore incolore	incolore incolore incolore incolore
40. Bleu de nuit pH { bleu lis de vin		Eau Chloroforme Ether Eau	bleu ciel bleu foncé incolore bleu	bleu lilas rouse bleu ciel	cyclamin lilas rouge incolore
41. Violet de méthyle pH { 0,1 jaune 3,2 violet		Eau Chloroforme Ether Eau	incolore violet incolore violet	incolore violet incolore violet	incolore violet incolore violet

## CONCLUSIONS

INDICATEURS ACIDES: La couche aqueuse retient aussi bien la forme «basique» des indicateurs monochromes ou dichromes que celle «acide» de ces derniers, prenant toute la gamme des nuances intermédiaires, comprises entre les limites de pH, choisies pour nos essais (pH 3-11). Dans tous les cas les solvants organiques restent incolores.

*Exceptions.* 1) Rouge de méthyle, 2) Jaune d'alizarine GG, 3) Jaune d'alizarine R, 4) Bleu de thymol, 5) Azolitmine, 6) Acide rosolique et 7) Læmoïde. La forme acide de ces indicateurs étant peu soluble dans l'eau, passe dans le solvant organique avec décoloration partielle ou totale de la couche aqueuse, suivant la solubilité du colorant et l'acidité du milieu.

INDICATEURS BASIQUES: Ces indicateurs étant insolubles dans l'eau sous leurs forme de base libre et peu solubles sous leurs forme salifiée «acide» colorent de préférence la phase organique, quelle que soit la réaction du système (entre pH 3 - 11).

*Exceptions.* 1° Rouge neutre, 2° Bleu de nuit. Ces indicateurs passent dans la couche aqueuse s'ils se trouvent, par suite de la réaction du milieu, sous leurs forme «acide».

*Remarques.* Certains indicateurs se trouvant en solution aqueuse, de concentration en ions H<sup>+</sup> voisine au pH correspondant à leurs virage «acide» communiquent à l'émulsion qui se forme quand on agite les solutions aqueuses en question avec un solvant organique neutre non miscible, une couleur indiquant une réaction plus acide de la réaction réelle du liquide.

Si on agite p. ex. une solution très étendue de bleu de thymol, d'une concentration en H<sup>+</sup> un peu supérieure à  $1 \times 10^{-3}$  (colorée donc en jaune) avec du chloroforme pur, l'émulsion qui se forme durant l'agitation prend une nuance rose plus ou moins intense, suivant qu'on agite plus ou moins énergiquement. Après repos et formation de deux couches limpides, celle aqueuse reprend sa couleur initiale (jaune), tandis que le chloroforme reste incolore.

D. Deutsch (Ber. 60, (1927), 1036, Z. phys. Chemie 136 (1928), 353) s'étant expérimenté avec le bleu de thymol, le vert de Guinée, le vert malachite, le vert brillant, le violet de méthyle et le bleu de bromethymol, croit, contrairement à J. Kolthoff (Kolloid Zschr. 43,51), pouvoir attribuer ce phénomène à un changement de la constante de dissociation du colorant aux points de contact des liquides non miscibles.

Au cours de nos essais nous avons constaté qu'à part les indicateurs cités, le jaune métanil, la tropéoline 00, le bleu xylénol et le rouge de cré-sol se comportent d'une façon analogue.

Autres remarques relatives au sujet sont celles de J. Hollo et D. Deutsch (Biochem. Ztschr. 173,298). Selon ces auteurs la dissociation et par conséquent la couleur des indicateurs, dépend de la constante diélectrique du dissolvant, de même que le passage des molécules d'un indicateur non dissocié ou de ses ions (lorsqu'il se trouve à l'état de sel) de la couche aqueuse à celle organique dépend de la différence de diélectrique existant entre les deux couches.

Il faut enfin mentionner les travaux de A. Hantzsch - W. Voigt (Ber. 62 (1929), 968) et de la Mer. H. Downes (J. Am. Chem. Soc. 55, 1940), dont le contenu aiderait l'étude sur le comportement d'un nombre d'indicateurs en présence de solvants organiques non miscibles à l'eau.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐρευνᾶται ἀφ' ἑνὸς ἢ ἐπὶ τῶν φυσικοχημικῶν φαινομένων ἐπίδρασις τῶν μὴ μιγνυμένων μεθ' ὕδατος ὀργανικῶν διαλυτῶν, κατὰ τὸ στάδιον τιτλοποιήσεως παρουσίᾳ τούτων δυσδιαλύτων ὀργανικῶν βάσεων καὶ ὀξεῶν, καθὼς καὶ τῶν ἀλάτων αὐτῶν, τῇ βοηθείᾳ ἰσχυρῶν ὀξεῶν ἢ ἀλκαλίων καὶ περιγράφονται ἀφ' ἑτέρου τὰ ἀποτελέσματα ἅτινα ἐλήφθησαν ἐκ σειρᾶς πειραμάτων ἐπὶ τῆς συμπεριφορᾶς τῶν κυριωτέρων ὀξυμετρικῶν δεικτῶν ἔναντι τῶν ἰόντων H<sup>+</sup> καὶ OH<sup>-</sup> ἐν ὕδρο-χλωροφορμικῷ καὶ ὕδρο-αἰθερικῷ περιβάλλοντι.

ΙΑΤΡΙΚΗ.—Ἱστολογικὰ καὶ μικροβιολογικὰ εὐρήματα ἐκ νεκροτομῶν περιπτώσεων ἑξανθηματικοῦ τύπου\*, ὑπὸ Μ. Δ. Πετζετάκη καὶ Δ. Σ. Ἐλευθερίου. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Α. Κούζη.

Κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ παρελθόντος θέρους, ὁ ἕτερος ἕξ ἡμῶν εἶχε τὴν εὐκαιρίαν νὰ παρακολουθήσῃ, κατόπιν ἐιδικῆς ἀδείας, ἐν τῷ «Νοσοκομείῳ λοιμωδῶν νόσων» ἀπάσας σχεδὸν τὰς περιπτώσεις ἑξανθηματικοῦ τύπου. Αὐτὰ κλινικῶς παρουσίαζον ἐν ὀλίγοις τὰ ἑξῆς:

\* Ἐναρξιν ἀπότομον, συνήθως μετὰ ρίγους. Ἐξάνθημα βλατιδῶδες ἢ βλατιδοκηλιδῶδες, ἰῶδες, ροδόχρουν ἢ αἰμορραγικὸν ἐμφανιζόμενον ἀπὸ τῆς 3ης-5ης

\* M. PETZETAKIS ET D. S. ELEFTHÈRIOU. *Trouvailles histologiques et microbiologiques provenant d'autopsies de cas de typhus exanthématique.*