

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Sels d'alcaloïdes avec certains colorants acides comme indicateurs spéciaux pour l'acidimétrie en présence de solvants organiques immiscibles * *par le Dr G. N. Thomis.*

Nos expériences sur le comportement des indicateurs en présence de solvants organiques immiscibles¹ ont démontré que la plupart des colorants employés en acidimétrie, aussi bien sous leurs forme «basique» que sous leurs forme «acide» restent en solution dans la couche aqueuse, se comportant vis-à-vis les ions H⁺ et OH⁻ (entre pH 3-11) exactement comme si la phase organique n'existait point. Parmi quarante et un indicateurs essayés seulement neuf en font exception. Ces indicateurs étant peu solubles dans l'eau sous leurs forme non dissociée, très solubles par contre à l'état de sels, quittent la phase aqueuse pour gagner celle organique, à peine que l'indicateur vient d'être décomposé par un acide (cas des colorants acides) ou par un alcali (cas des colorants basiques). Or, comme nous avons vu (l. c.), ces indicateurs seraient en principe utilisables aussi bien pour la titration directe des bases faibles et des acides faibles en milieu chloroformique, étheré, etc., que pour leurs dosage indirect, c'est à dire, par titration de l'acide fort ou de l'alcali fort combinés à ces électrolytes, en présence d'un dissolvant organique immiscible, tandis que les indicateurs solubles, dont les deux formes sont retenues par la couche aqueuse, présenteraient moins d'intérêt et ne seraient peut-être convenables que pour le cas de titrations indirectes.

Des expériences ultérieures ont pourtant démontré que dans l'application, ces derniers ne se comportent pas toujours de la façon observée au cours de nos essais à blanc. Ayant, en effet, essayé de titrer à leur aide un nombre d'alcaloïdes, nous fûmes surpris de constater que les indicateurs, dont il s'agit, n'étaient pas retenus, ainsi que nous nous attendions, dans la couche aqueuse mais, contrairement à nos remarques, ils passaient en solution dans le dissolvant organique, lui communiquant dès leur arrivée dans le mélange, leurs nuance «acide» ou «basique», suivant la réaction du milieu.

* "Αλατα ἀλκαλοειδῶν μετὰ τινῶν ὀξίνων χρωμάτων ὡς εἰδικοί δείκται δι' ὀξυμετρικῆς ἀναλύσεως παρουσία μὴ μινυομένων μεθ' ὕδατος ὀργανικῶν διαλυτῶν.

¹ Practica de l'Académie d'Athènes 1943, p. 158.

Afin d'expliquer les causes de cette anomalie, nous avons effectué les expériences suivantes. Pour chacune des deux catégories distinctes de titration indirecte, c'est à dire, déplacement d'une base faible par un alcali fort et déplacement d'un acide faible par un acide fort, nous avons préparé quatre échantillons correspondant qualitativement et quantitativement à la composition respective qu'aurait le mélange hétérogène 1° au début, 2° au milieu, 3° à la fin de la titration et 4° au moment du virage de l'indicateur.

Comme exemples représentant ces deux cas d'analyse par déplacement nous avons choisi d'une part la titration du chlorhydrate de quinine (Q_{HCl}) par la soude caustique et d'autre part, celle du salicylate sodique (S_{Na}) par l'acide chlorhydrique, en présence de chloroforme dans tout les deux cas. Voici les mélanges-étalons préparés :

A) Cas de titration de la quinine par déplacement avec NaOH
0,1 n :

1°) 5cc Q_{HCl} 0,1 n + 10cc $CHCl_3$

(Colonne I du tableau ci-dessous, pH approx. 6).

2°) 2,5cc Q_{HCl} 0,1 n + 5cc $NaCl$ 0,05 n + 10cc Q_{CHCl_3} ¹ 0,025 n.

(Colonne II du tableau, pH approx. 6,5).

3°) 10cc $NaCl$ 0,05 n + 10cc Q_{CHCl_3} 0,05 n.

(Colonne III du tableau, pH aprox. 6,8).

4°) 10cc $NaCl$ 0,05 n + 1/2 goutte $NaOH$ 0,1 n + 10cc Q_{CHCl_3} 0,05 n.

(Colonne IV du tableau, pH approx. 12).

B) Cas de titration de l'acide salicylique par déplacement avec de l'acide chlorhydrique décinormal :

1°) 5cc S_{Na} 0,1 n + 10 cc $CHCl_3$.

(Colonne V du tableau, pH approx. 7,5).

2°) 2,5cc S_{Na} 0,1 n + 5cc $NaCl$ 0,05 n + 10cc S_{CHCl_3} ² 0,025 n.

(Colonne VI du tableau, pH approx. 4,8).

3°) 10cc $NaCl$ 0,05 n + 10cc S_{CHCl_3} 0,05 n.

(Colonne VII du tableau, pH approx. 4).

¹ Q_{CHCl_3} = solution chloroformique de quinine basique.

² S_{CHCl_3} = solution chloroformique d'acide salicylique.

4°) 10cc NaCl 0,05 n + $\frac{1}{2}$ goutte HCl 0,1 n + 10cc S_{CHCl_3} 0,05 n.
(Colonne VIII du tableau, pH approx. 2,5).

Dans huit récipients bouchant à l'émeri, contenant les huit mélanges ci-dessus on versait une goutte d'indicateur, on agitait et observait après repos la couleur des couches limpides. Les essais au salicylate de soude ont été aussi répétés en présence d'une trace de quinine. (Colonnes V_Q, pH approx. 7,2, VI_Q, pH appr. 5, VII_Q pH approx. 4,5 et VIII_Q, pH approx. 3).

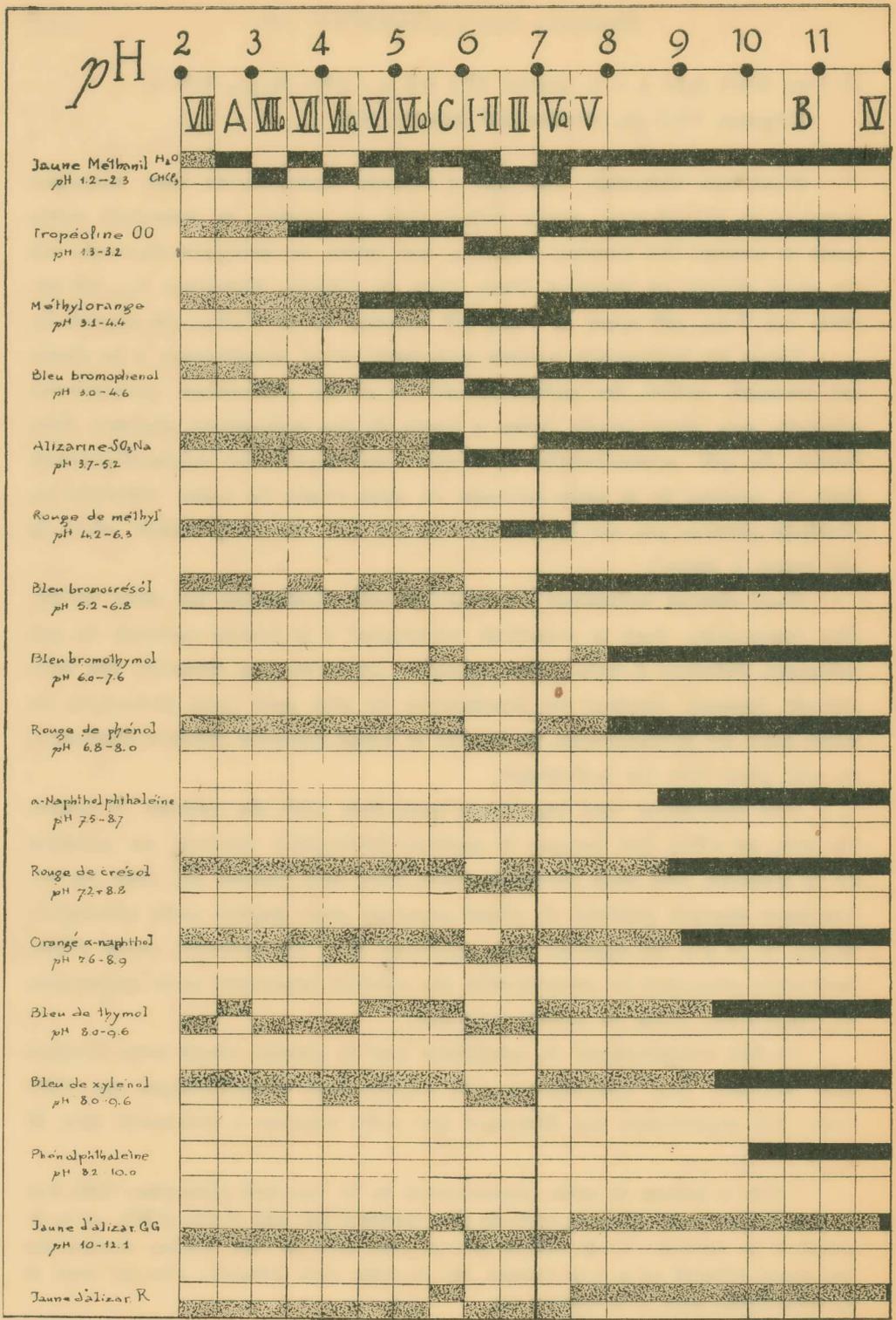
Parmi les indicateurs essayés seulement ceux appartenant à la classe des azoïques acides, des sulfonephthaléines et des phthaléines présentèrent d'intérêt. Les observations faites à l'aide de ces indicateurs, classées dans l'ordre de pH approximatifs croissants sont reproduites schématiquement dans le tableau de la page suivante où nous avons, en outre, intercalé les résultats obtenus par ces mêmes indicateurs, lors de la première série de nos essais à blanc¹.

Pour chaque indicateur les résultats sont représentés par deux rectangles superposés, dont le supérieur correspond à la couche aqueuse de nos mélanges, l'inférieur à celle chloroformique. La forme non dissociée des indicateurs (nuance «acide») est représentée en gris pour ceux dichromes, en blanc pour les monochromes, tandis que la forme dissociée (nuance «basique») en noir pour tous les indicateurs.

Une conclusion très importante peut être tirée du tableau ci-contre. On voit, en effet, que *lorsque le système hétérogène contient en solution de la quinine, soit sous forme de base libre soit comme sel, tous les indicateurs essayés quittent la phase aqueuse pour gagner celle chloroformique si le pH du système est inférieur à 7. Le moindre excès d'ions hydroxyle provoque la décoloration du solvant organique avec apparition de l'indicateur dans la couche aqueuse.*

Ce fait s'expliquerait en admettant que la quinine réagit avec l'indicateur donnant une combinaison plus soluble dans le chloroforme que dans l'eau. Nos expériences ont démontré que cette réaction a réellement lieu. Si

¹ Voir le tableau de notre communication du 10 Juin 1943 («Practika» 1943, Vol. 18 p. 158). Les essais effectués avec de l'eau acidulée par une goutte d'HCl 0,1 n, figurent à la colonne «A» du tableau présent, ceux avec de l'eau rendue alcaline par une goutte d'NaOH 0,1 n, à la colonne «B» et enfin ceux effectués avec de l'eau et du chloroforme purs, à la colonne «C».



L'on verse p. ex. une solution aqueuse de pourpre de bromocrésol dans une solution aqueuse d'un sel de quinine, il y a formation d'un précipité colloïdal. Si on agite avec du chloroforme, le précipité passe en solution dans ce solvant en le colorant en pourpre violacé, tandis que la couche aqueuse se décolore complètement. Ce précipité est soluble dans l'éther et dans l'alcool, avec coloration jaune; il est stable en milieu faiblement acide. (L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec coloration orangée intense. Grand excès du même acide décolore la solution). Les alcalis, par contre, décomposent immédiatement le précipité avec mise en liberté de quinine, transformation de l'indicateur en sel alcalin et coloration du liquide en violet intense. Cette combinaison ne serait donc qu'un véritable sel d'addition, produit de réaction entre les anions de l'indicateur acide et les cations de l'alcaloïde.

Comme nous avons pu nous rendre compte, la plupart des bases végétales donnent avec toute une série de colorants'acides, servant comme indicateurs, de combinaisons plus ou moins insolubles dans l'eau¹, très solubles, par contre, dans les dissolvants organiques. Cette propriété explique tous les phénomènes observés au cours de nos expériences, ainsi que les anomalies que nous reproduisons dans le tableau ci-dessus, ces dernières étant dues principalement à des différences de solubilité dans l'eau ou dans le chloroforme des combinaisons relatives. Avec le jaune métanil p. ex. la quinine donne un sel soluble dans l'eau. Le chloroforme ou l'éther n'enlèvent par agitation qu'une partie du sel formé. Toutes les deux couches restent ainsi colorées.

Abstraction faite du cas des indicateurs contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques, dont la solubilité dans l'eau, étant très faible si le colorant se trouve sous forme d'acide libre, devient presque nulle quand celui-ci est combiné à une base végétale, on ne peut, d'une façon générale formuler aucune règle ayant trait au sujet de la solubilité des différents sels d'addition, dont il y a question, dans les mélanges hétérogènes d'eau

¹ Ayant cherché dans la littérature nous trouvâmes après coup que certains auteurs poursuivant un but différent du nôtre, avaient fait une remarque analogue. Ainsi p. ex. L. Rosenthaler (Am. J. Pharm. 101, 196, 1929, Apoth. Ztg. 45, 638, 1930) et W. Zimmermann (Z. physiol. Chem. 192, 124, 1930) mentionnent la propriété des alcaloïdes de former avec les dérivés sulfonés de l'antraquinone et de l'alizarine de sels caractéristiques, difficilement solubles et proposent l'emploi des substances en question comme agents de précipitation pour l'identification d'un grand nombre de bases végétales.

plus solvants organiques immiscibles. Toutefois nos remarques sur cette question peuvent être résumées comme suit: 1°) Pour une base végétale donnée et un solvant déterminé, la solubilité du sel dans l'eau ou dans le dissolvant organique dépend de l'indicateur auquel la base se trouve combinée. 2°) Pour un indicateur donné et un dissolvant donné les solubilités dépendent de l'alcaloïde additionné au colorant acide et 3°) Pour chaque sel d'addition les solubilités dépendent du dissolvant organique qu'on utilise.

La préparation des sels qu'on pourrait obtenir en faisant réagir les principaux indicateurs acides avec différents alcaloïdes et l'étude de leurs propriétés, nécessiterait, par suite de la multitude des combinaisons et des cas possibles, un laps de temps très long. Un tel travail n'étant, d'ailleurs, point indispensable pour la suite de nos recherches nous éloignerait beaucoup de notre propre but, qui visait à la mise au point d'une technique pratique pour le dosage exact des acides et des bases organiques peu solubles dans l'eau. Nous nous sommes donc contenté d'orienter nos expériences vers cette direction afin de tirer le profit évident que la propriété en question d'un nombre considérable d'indicateurs acides offrirait dans plusieurs cas d'analyse acidimétrique.

Sans doute, le dosage précis des alcaloïdes en serait une première application intéressante. Mais, ce qui semble pouvoir créer une perspective nouvelle en volumétrie spéciale, serait le fait qu'en combinant judicieusement le colorant convenable avec l'alcaloïde convenable et en utilisant le solvant immiscible approprié, on disposerait d'une nouvelle forme d'indicateurs, dont les propriétés particulières déjà citées, nous permettraient d'aborder et de résoudre avec succès certains problèmes analytiques qui n'ont pas encore trouvé de solutions satisfaisantes.

Il est superflu d'insister sur les multiples avantages qu'on aurait en utilisant un indicateur qui, captif dans un solvant organique (tenu donc durant tout le stade de la titration loin de la solution aqueuse, c'est à dire à l'abri de l'influence fâcheuse des variations du pH de cette dernière sur le virage de l'indicateur) n'entrerait en jeu que juste au moment opportun afin d'accomplir sa destination. Et cela en indiquant nettement la fin de la titration par son passage spontané dans la couche aqueuse, avec ou sans changement de sa couleur initiale, selon la concentration du milieu en ions hydrogène.

Voici de toute première vue, les problèmes qui pourraient être réso-

lus d'une façon élégante, en profitant des remarques que nous avons fait au cours de la première étape de nos expériences :

- 1°) Dosage des alcaloïdes et des bases organiques en général.
- 2°) Dosage des acides organiques, en général.
- 3°) Dosage des acides gras, proprement dits.
- 4°) Analyse des savons.
- 5°) Dosage des acides aminés.
- 6°) Alkali-acidimétrie en milieu fortement coloré etc.

Π Ε Ρ Ι Δ Η Ψ Ϊ Σ

Συνεχίζων μελέτην του ἐπὶ τῆς συμπεριφορᾶς τῶν δεικτῶν παρουσία ὀργανικῶν, μὴ μιγνυμένων μεθ' ὕδατος διαλυτῶν, ὁ συγγραφεὺς ἀναφέρει ὅτι, ὡς παρετήρησεν, ὅλοι σχεδὸν οἱ χρησιμοποιούμενοι ἐν τῇ ἀλκαλιμετρίᾳ ὄξινοι δεῖκται δίδουσι μετὰ τῶν ἀλκαλοειδῶν ἄλατα διὰ προσθήκης, δυσδιάλυτα ἐν ὕδατι, διαλυτὰ εἰς τοὺς ὀργανικοὺς διαλύτας.

Τὰ ἄλατα ταῦτα εἶναι σταθερὰ μόνον ἐν ὀξίνῳ καὶ οὐδαιτέρῳ περιβάλλοντι, καὶ ἐπομένως ἐπὶ τοιαύτης ἀντιδράσεως χρωματίζουσι τὴν στοιβάδα τοῦ ὀργανικοῦ διαλύτου. Ἀποσυντίθενται ὅμως ἀμέσως παρουσία μικρᾶς περισεύσεως ὑδροξυλιόντων, ὁπότε τὸ χρῶμα μεταπηδᾷ εἰς τὴν ὑδατικὴν στοιβάδα. Ὡς ἐκ τῆς ιδιότητός των ταύτης δύνανται τὰ ἐν λόγῳ ἄλατα νὰ χρησιμοποιηθοῦν ὡς εἰδικοὶ δείκται εἰς πολλὰς ἐνδιαφερούσας ὀξυμετρικὰς περιπτώσεις, ὡς λ.χ. αἱ κάτωθι :

- 1ον) Προσδιορισμὸς ἀλκαλοειδῶν καὶ ἐν γένει ὀργανικῶν βάσεων.
- 2ον) Προσδιορισμὸς ὀργανικῶν ὀξέων ἐν γένει.
- 3ον) Προσδιορισμὸς ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων.
- 4ον) Ἀνάλυσις σαπῶνων.
- 5ον) Προσδιορισμὸς ἀμινοξέων.
- 6ον) Ἀλκαλι-ὀξυμετρία ἐν ἰσχυρῶς κεχρωσμένῳ περιβάλλοντι, κλπ., κλπ.