

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION:

MM. G. ANDRÉ, BLAISE, G. BERTRAND, A. GAUTIER,
HANRIOT, L. MAQUENNE.

RÉDACTEURS:

MM. V. AUGER, BLAISE, L. BOURGEOIS, P. CARRÉ,
A. CORVISY, MARCH, MARIE, F. REVERDIN, SOMMELET P. THOMAS,
V. THOMAS, VÈZES, WAHL.

Rédacteur en chef: R. MARQUIS

ANNÉE 1918

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIII.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ: 44, RUE DE RENNES (6^e)

MASSON ET C^{ie}, DÉPOSITAIRES
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain 6^e

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY

Dans l'électrolyse n° 3, en milieu ammoniacal, la légère augmentation de poids (0^{sr},0008) a été accompagnée de la formation d'un très léger voile brun qui a disparu par chauffage. L'inconvénient n'est pas grand puisque, en milieu ammoniacal, on ne dépose jamais rien sur l'anode. Ce voile brun ne s'est formé dans aucune des autres électrolyses.

En résumé, il semble que l'on pourrait très bien substituer au platine pour la confection d'appareils d'électrolyse, un alliage d'or, inattaquable par l'acide nitrique dont la surface serait recouverte, par électrolyse, d'une très mince couche de platine (0^{sr},005 : cm².) pour le protéger contre l'oxydation, dans le cas de l'anode. Comme cathode, cet alliage serait utilisé tel quel.

Tous les essais décrits ont été exécutés sur des lames d'alliages ayant 1 cm. de largeur et 7 cm. de longueur, soit une surface totale de 14 cm².

Des essais sont en cours sur des électrodes en toile métallique; quand ces essais seront terminés, nous décrirons la préparation et le platinage de ces électrodes.

N° 53. — Le réactif iodotannique (I);
par MM. D. E. TSAKALOTOS et D. DALMAS.

(2.8.1918)

Sous le nom de réactif iodotannique, nous désignons dans la présente note, un mélange de 1 cc. d'une solution au 1/10 normale d'iode et de 1 cc. d'une solution à 1 0/0 de tannin. Le mélange ainsi obtenu constitue 2 cc. de réactif iodotannique; on le prépare toujours avant chaque détermination.

Action de l'eau distillée.

Pour étudier l'action de l'eau distillée sur le réactif iodotannique, nous avons utilisé de l'eau distillée très pure et ne contenant pas d'acide carbonique libre (échantillon *a*). Cette eau a été encore deux fois redistillée. L'échantillon *b* a été obtenu par distillation dans un vase en cuivre muni d'un réfrigérant en étain. Le distillat moyen a été recueilli dans un vase en platine.

L'échantillon *c* a été obtenu par une nouvelle distillation de l'échantillon *b* sous les mêmes conditions. Ces trois échantillons (*a*, *b*, *c*) de l'eau distillée ont donné la même action sur le réactif iodotannique.

La marche de chaque expérience était la suivante :

Dans une capsule en porcelaine on place 1 cc. de solution au

1/10 normale et 1 cc. de solution à 1 0/0 de tannin. La solution au 1/10 normal d'iode doit être mesurée avec une très grande exactitude.

A ces deux cc. de réactif iodotannique on ajoute peu à peu de l'eau distillée, en mesurant la quantité ajoutée. On remarque alors la série de phénomènes suivants :

Au début, la couleur orangée du réactif s'affaiblit, en même temps, sur l'endroit même où l'eau tombe, il se produit une *coloration rouge*, qui disparaît ensuite par agitation du mélange.

En continuant d'ajouter l'eau distillée sur le réactif, on remarque que lorsqu'on atteint environ 150 cc. d'eau on a une coloration rouge persistante de tout le mélange. A 200 cc. la couleur du mélange est nettement rouge, rappelant celle de la phtaléine du phénol avec les alcalis. Le mélange est ensuite transporté dans un grand vase en verre où l'on continue l'addition de l'eau distillée. On remarque alors aux points suivants :

Eau distillée 1000 cc.,	grande intensité de la coloration rouge.
— 1500 cc.,	la coloration devient encore plus intense.
— 2500 cc.,	la coloration commence à s'affaiblir.
— 10000 cc.,	la coloration rouge est encore distinguable.

Si en même temps, l'action de l'eau distillée sur le réactif iodotannique est suivie par la réaction du mélange avec une solution d'amidon, en ajoutant après chaque quantité d'eau distillée 5 cc. de solution d'amidon, on remarque que, jusqu'à 208 cc. d'eau distillée, la réaction bleue d'iode-amidon apparaît intense. A partir de ce point, la réaction bleue commence à s'affaiblir et à 211 cc. d'eau distillée la réaction d'iode-amidon ne se produit plus.

Nous avons ainsi les points caractéristiques suivants :

Eau distillée.	Couleur du mélange.	Réaction à l'amidon.
150-210 cc.	rouge	positive
211 cc	rouge intense	négative
211-2500 cc.	rouge plus intense	négative

Le point remarquable est à 211 cc. ; en ce moment la coloration rouge du mélange est bien établie et la réaction de l'iode-amidon ne se produit plus.

Nous désignons le rapport :

$$\frac{245}{211} = 1,16$$

pour des raisons, que nous allons développer plus loin comme la *constante de l'action iodotannique de l'eau distillée*.

Action des solutions alcalines.

Les solutions faiblement alcalines présentent une action sur le réactif iodotannique presque analogue à celle de l'eau distillée, mais plus intense, en proportion de leur alcalinité.

Ainsi, en ajoutant peu à peu, à 2 cc. du réactif iodotannique, une solution au 1/100 normale de soude (NaOH) nous remarquons qu'après l'addition de 9 cc. de cette solution la coloration rouge du mélange se présente nettement, après 9^{cc},6 la réaction à l'amidon est très faible et après 9^{cc},7 la même réaction est négative et en même temps la couleur du liquide est intensivement rouge.

Les résultats que nous avons obtenus, avec une série de différentes solutions alcalines, KOH, K²CO³, Na²CO³, NH⁴OH, Ca(OH)², etc., de 1/100 à 1/10000 normales, sont de même nature.

Avec des solutions équivalentes les réactions ci-dessus mentionnées se présentent pour les mêmes quantités de solution alcalines.

Dans la table suivante (tableau I) sont inscrits les résultats d'une série d'expériences avec différentes solutions alcalines.

TABLEAU I.

Solution.	C alcalinité en CaO.	Centimètres cubes.	A = 245 cc.	D.
N/100 NaOH..... NH ⁴ OH.....	28°	9,7	25,2	+ 2°,8
N/200 NaOH..... KOH..... K ² CO ³ NH ⁴ OH..... Ca(OH) ²	14°	18,5	13,2	+ 0°,8
N/400 NaOH..... K ² CO ³ NH ⁴ OH.....	7°	34,5	7,1	- 0°,1
N/1000 NaOH..... K ² CO ³ NH ⁴ OH.....	2°,8	72	3,4	- 0°,6
N/10000 NaOH.....	0°,28	170	1,4	- 1°,12

La première colonne de la table contient la normalité de la solution alcaline, la deuxième l'alcalinité (C) en CaO pour 1000 cc. (1), la troisième les cc. de la solution alcaline nécessaires pour agir sur 2 cc. du réactif iodotannique jusqu'à ce que la réaction à l'amidon devienne négative, la quatrième le rapport A de la constante 245 sur les cc. de la solution alcaline ($A = 245$ cc.), que nous désignons sous le nom d'*action iodotannique*, et la cinquième la différence D entre l'alcalinité de la solution C et son action iodotannique A, ($D = C - A$).

La valeur de la constante a été choisie égale à 245 car c'est avec ce nombre que les valeurs de l'action iodotannique calculées se rapprochent le plus avec les degrés d'alcalinité des solutions.

Action de la quantité d'eau distillée dans les solutions alcalines.

Nous avons indiqué ci-dessus, que l'eau distillée présente avec le réactif iodotannique les mêmes réactions que les solutions alcalines. Par addition de 211 cc. d'eau distillée sur 2 cc. du réactif, la réaction à l'amidon devient négative et le liquide se colore nettement en rouge.

L'action iodotannique de l'eau distillée est par suite égale à :

$$A_{H_2O} = \frac{245}{211} = 1,16$$

Cette action de l'eau distillée sur le réactif iodotannique se fait remarquer aussi très nettement sur les déterminations de l'action iodotannique de solutions alcalines. — Une solution au 1/100 de soude a une action iodotannique :

$$A = \frac{245}{9,5} = 25,2$$

Si l'action de l'eau distillée n'existait pas, la solution au 1/200 normale de soude devait avoir une action iodotannique égale à la moitié :

$$\frac{25,2}{2} = 12,6$$

tandis que celle trouvée par l'expérience était :

$$A = 13,2$$

Mais la solution au 1/200 normale peut être considérée comme constituée de 500 cc. de solution au 1/100 normal + 500 cc. d'eau distillée.

(1) L'alcalinité est 0,01000 CaO pour 1000 et 0,0143 NaOH pour 1000.

L'action iodotannique de 500 cc. de la solution au 1/10 normale de soude est :

$$\frac{25,2}{2} = 12,6$$

et l'action iodotannique de 500 cc. d'eau distillée est :

$$\frac{1,16}{2} = 0,58$$

En conséquence, l'action iodotannique de 1000 cc. de solution au 1/200 normale de soude serait :

$$12,6 + 0,58 = 13,2$$

c'est ce que donne aussi l'expérience.

Dans le tableau II sont inscrits les résultats de ces calculs. La

TABLEAU II.

Solution.	Constitution de la solution en centimètres cubes.	A calculée.	A trouvée.
N/100 NaOH.....	1000 cc. N/100 NaOH.....	—	25,2
N/200 NaOH.....	500 cc. N/100 NaOH = 12,6 500 cc. H ² O = 0,58.....	13,2	13,2
N/400 NaOH.....	250 cc. N/100 NaOH = 6,3. 750 cc. H ² O = 0,87.....	7,2	7,1
N/1000 NaOH.....	100 cc. N/100 NaOH = 2,52 900 cc. H ² O = 1,03.....	3,5	3,4
N/10000 NaOH.....	10 cc. N/100 NaOH = 0,25 990 cc. H ² O = 1,55.....	1,4	1,4

première colonne contient la normalité de solutions de soude, la seconde leur constitution en cc. pour rapport à la solution au 1/100 normale, la troisième les valeurs d'A calculées comme ci-dessus, et la quatrième les valeurs d'A déterminées par mesures directes.

On voit, même pour les solutions à très grande dilution (1/10000 normales) l'accord qui existe entre les valeurs calculées de l'action iodotannique et celles déterminées par l'expérience.

Détermination de l'alcalinité d'une solution par son action iodotannique.

De ce qui a été exposé on conclut que, si on connaît l'alcalinité (C) d'une solution, on peut calculer l'action iodotannique de la même solution en se basant sur les seuls faits : 1° que l'action iodotannique d'une solution au 1/100 normale est $A = 25,2$ et 2° que l'action iodotannique de l'eau est, en conséquence, égale à $A = 1,16$ par litre.

Dans la table suivante (III) ont été ainsi calculées les actions iodotanniques qui correspondent à des alcalinités depuis 0 à 28°.

La première colonne de la table contient les alcalinités (C), la deuxième les actions iodotanniques (A) et la troisième la différence entre elles $D = (C - A)$.

TABLEAU III.

C alcalinité.	A action iodotannique.	D = C - A.
28°	25,2	+ 2,8
27,8	25	2,8
27	24,4	2,6
26,6	24	2,6
26	23,5	2,5
25,5	23	2,5
24,3	22	2,4
24	21,8	2,3
23	20,9	2,1
22,5	20,5	2
22	20	2
21,4	19,5	1,9
21	19,2	1,8
20,8	19	1,8
20	18,3	1,7
19,6	18	1,6
19	17,5	1,5
18,5	17	1,5
18	16,6	1,4
17,4	16	1,4
17	15,7	1,3
16,2	15	1,2
16	14,8	1,2
15,6	14,5	1,1
15	14	1

TABLEAU III (Suite).

C alcalinité.	D = C - A.	A action iodotannique.
14,5	13,6	0,9
14	13,2	0,8
13,8	13	0,8
13	12,3	0,7
12,6	12	0,6
12	11,4	0,6
11,5	11	0,5
11	10,6	0,4
10,4	10	0,4
10	9,7	0,3
9,2	9	0,2
9	8,9	0,1
8,6	8,5	0,1
8	8	0
7,4	-0,1	7,5
7	0,2	7,2
6,8	0,2	7
6	0,3	6,3
5,7	0,3	6
5	0,4	5,4
4,6	0,4	5
4	0,5	4,5
3,4	0,6	4
3	0,7	3,7
2	0,8	2,8
1,5	0,9	2,4
1	1	2
0	1,16	1,16

De même, en déterminant par l'expérience l'action iodotannique A d'une solution alcaline, on arrive à trouver de suite son alcalinité par l'addition à la valeur d'A, de la valeur D, qui correspond à A et se trouve inscrite sur la table ci-dessus. La valeur $A_D = A + D$, que nous désignons sous le nom d'*alcalinité iodotannique*, ainsi déterminée est la même que celle de l'alcalinité mesurée par les méthodes usuelles (acides et indicateurs).

Exemple: Une solution diluée a donné comme action iodotannique:

$$A = \frac{245}{34,5} = 7,1$$

A cette valeur correspond, la valeur de $D = -0,15$, on a ainsi :

$$A_D = A + D = 7,1 + (0,15) = 6,95$$

Cette valeur est presque la même que celle de l'alcalinité de la même solution mesurée par une solution au 1/5 normale d'acide chlorhydrique, qui fut trouvée $C = 6,97$.

Solutions alcalines concentrées.

La réaction entre le réactif iodotannique et les solutions alcalines concentrées se présente sous une allure différente de celle avec les solutions diluées. Une solution au 1/10 normale de soude en agissant sur 2 cc. du réactif iodotannique présente les phénomènes suivants :

On peut à peine distinguer la formation d'une coloration rouge, mais par contre il se forme un précipité brun, qui se redissout de suite, jusqu'à ce qu'on ait ajouté $0^{\circ},7$ de la solution au 1/10 normale de soude. Au même point, la réaction d'iode-amidon ne se forme plus, tandis qu'avant ce point cette réaction se produisait nettement. Ce point correspond ainsi aux cc. de la solution alcaline qui mesurent son action iodotannique.

La meilleure façon de mesurer l'alcalinité d'une solution concentrée, par la méthode iodotannique est de la diluer et de déterminer l'alcalinité iodotannique de la solution diluée.

De cette valeur, on peut ensuite calculer l'alcalinité de la solution concentrée, en tenant toujours compte de l'action iodotannique de l'eau distillée ajoutée pour la dilution.

Applications pratiques du réactif iodotannique.

La méthode iodotannique nous permet de mesurer l'alcalinité avec une très grande précision. Elle est spécialement indiquée pour la mesure de l'alcalinité de solutions très diluées, car elle donne des résultats précis même avec des solutions d'une petite alcalinité 1/10000 à 1/40000 normales, auxquelles les méthodes usuelles — acides et indicateurs — sont inapplicables.

La détermination de l'alcalinité par la méthode iodotannique est un peu plus compliquée que les méthodes usuelles, mais avec une certaine expérience on arrive à obtenir facilement des résultats très précis.

La méthode systématique, qu'on doit suivre pour effectuer la détermination de l'alcalinité par la méthode iodotannique est la suivante :

« La solution alcaline est placée dans une burette, et dans une

capsule en porcelaine on place 1 cc. de solution au 1/10 normale d'iode et 1 cc. d'une solution à 1 0/0 de tannin.

« On ajoute peu à peu la solution alcaline au réactif en agitant fortement le mélange. Après l'addition d'une certaine quantité de la solution alcaline la coloration rouge du mélange est définitivement établie. De ce point nous continuons à ajouter la solution alcaline très lentement, et après chaque addition nous essayons sur du papier amidonné très sensible pour voir si la réaction bleue se produit. Le point où cette réaction de l'iode-amidon ne se forme plus, correspond aux cc. de l'action iodotannique.

« Des résultats plus précis sont obtenus en utilisant au lieu du papier amidonné une solution bien préparée d'amidon.

« Mais dans ce cas il faut faire l'essai de cette réaction après chaque addition de solution alcaline, car l'iode-amidon formé est difficilement soluble dans les solutions alcalines. »

Exemple : En ajoutant 21 cc. d'une solution alcaline sur 2 cc. du réactif iodotannique, la couleur du mélange devient rouge, mais la réaction à l'amidon est encore positive, à 21^{cc},5 cette réaction se présente encore faiblement et à 21^{cc},6 elle ne se forme plus.

Les 21^{cc},6 correspondent à l'action iodotannique :

$$A = \frac{245}{21,6} = 11,3$$

En ajoutant à A la valeur de D = 0,6 (table III) on a l'alcalinité iodotannique :

$$A_D = 11,3 + 0,6 = 11^{\circ},9$$

L'alcalinité de la même solution mesurée par de l'acide chlorhydrique au 1/5 normale a été trouvée C = 11^o,9.

Nous avons appliqué cette méthode de la détermination de l'alcalinité par le réactif iodotannique dans plusieurs cas avec des résultats très précis.

Eau potable. — Les résultats obtenus sont indiqués dans la table IV.

Dans la première colonne de cette table est indiquée la provenance de l'eau, dans la seconde les cc. qui correspondent à l'action iodotannique, dans la troisième l'action iodotannique A, dans la quatrième les valeurs de D (table III), dans la cinquième l'alcalinité iodotannique A_D et dans la sixième l'alcalinité C mesurée par une solution au 1/5 normale d'acide chlorhydrique (indicateur hélianthine).

TABLEAU IV.

Eau potable.	Centimètres cubes.	$\frac{245}{A} = \frac{1}{cc.}$	D.	$A_D = A + D.$	C.
1. Eau de la ville d'Athènes	26,7	9,2	+ 0,2	9° 4	9° 2
2. Eau (1) 2 p. + eau distillée 1 p..	37,2	6,6	- 0,3	6,3	6,1
3. Eau (1) 1 p. + eau distillée 1 p..	48,2	5,1	- 0,5	4,6	4,6
4. Eau de source (Sarisa)	41,0	6,0	- 0,3	5,7	5,9
5. Eau de puits	12,9	19,0	+ 1,8	20,8	20,7
6. Eau de puits	10,8	22,7	+ 2,4	25,1	24,9
7. Eau de canalisation	21,6	11,3	+ 0,5	11,8	11,9
8. Eau de puits	9,0	27,2	+ 3,2	30,4	30,5

Les différences observées entre ces deux méthodes de détermination de l'alcalinité des eaux potables ne dépassent pas les 0°,2 d'alcalinité.

Liquides physiologiques. — La méthode iodotannique est indiquée pour la détermination de l'alcalinité de plusieurs liquides organiques, et spécialement de ceux qui présentent une petite alcalinité, sang, salive, etc.

Résumé.

Nous avons exposé dans le présent travail une nouvelle méthode pour le dosage de l'alcalinité de solutions et spécialement de solutions très diluées. Par cette méthode on peut obtenir des résultats exacts même avec des solutions alcalines à 1/10000 — 1/40000 normales, auxquelles les méthodes usuelles sont inapplicables.

Le réactif iodotannique utilisé dans ces dosages a aussi une action marquée sur l'eau distillée ($A_{H_2O} = 1,16$) et même sur les solutions très faiblement acides, solutions pour lesquelles l'action iodotannique se trouve $A = 1,16$ à 0. L'eau se place ainsi dans une série continue entre les alcalis et les acides.

L'étude de l'action iodotannique des solutions faiblement acides, ainsi que celle de la réaction iodotannique rouge fera l'objet de publications prochaines.