

74. Un dosage colorimétrique des fluorures

par D. Monnier, Y. Rusconi et P. Wenger.

(6 III 46)

Principe. Le fer(III) forme avec l'acide sulfo-5-salicylique un complexe soluble de coloration violette. Une analyse colorimétrique utilise ce phénomène¹⁾.

Lorsqu'on introduit dans une telle solution, du fluorure de sodium, on observe un affaiblissement de la coloration. Le fer(III) est masqué par le fluorure avec lequel il forme le complexe $[\text{FeF}_6]'''$, plus stable que le complexe fer(III)-acide sulfosalicylique. Or, si l'on ajoute des quantités croissantes de fluorure de sodium à une solution de chlorure de fer(III) de titre connu, il se produit un affaiblissement régulier de la coloration. Nous tenons à dire tout de suite que le phénomène ne suit pas la loi de *Beer*, il est donc nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage au moyen de laquelle il sera possible d'effectuer le dosage des fluorures de la manière suivante: on prend une solution type de chlorure de fer(III)-acide sulfosalicylique et l'on ajoute un volume mesuré de la solution à analyser contenant l'ion fluorhydrique jusqu'à affaiblissement sensible, mais pas trop grand, de l'intensité de la coloration; on fait alors une mesure au colorimètre et l'on se reporte à la courbe d'étalonnage. Dans ces conditions, on se trouve dans la partie de la courbe la plus adéquate à un dosage satisfaisant.

Complexe fer(III)-acide sulfosalicylique. Nous avons préparé trois solutions types en nous inspirant des expériences effectuées par les auteurs déjà cités. Pourtant, nous avons constaté qu'en introduisant un excès d'acide sulfosalicylique (comme on le fait dans l'analyse du fer), la coloration parfaitement stable en l'absence de fluorure, perd cette propriété par l'addition de fluorure; l'affaiblissement n'est plus fonction seulement de la concentration des ions F' , mais d'autres facteurs interviennent. De plus, avec le temps, l'intensité de la coloration tend à se rétablir, comme si le masquage du fer par les anions fluorhydriques se faisait de moins en moins sentir. Par contre, on obtient des résultats reproductibles si l'on s'en tient à la quantité d'acide sulfosalicylique qui donne avec le fer(III) l'intensité maximum de la coloration caractéristique. Pour déterminer cette valeur, la formule exacte du complexe fer(III)-acide sulfosalicylique n'étant pas connue, nous avons procédé aux essais suivants, à l'aide du photomètre de *Pulfrich* en utilisant le filtre 4.

¹⁾ Voir *von Allen, H. Wieland et E. Hille, Z. anorg. Ch.* **215**, 81 (1933), et *P. Urech, Helv.* **22**, 12 (1939).

Essais	1	2	3	4
cm ³ de FeCl ₃ à 0,11%	2	2	2	2
cm ³ d'acide sulfosalicylique . .	0,6	0,7	0,75	0,85
Volume total (par ad. d'eau) .	22,85	22,85	22,85	22,85
K	0,92	1,2	1,5	1,5

$$E = \log \frac{100}{T}$$

$$T = \frac{\text{Intensité du faisceau lumineux le plus faible}}{\text{Intensité du faisceau lumineux le plus fort}}$$

$$K = \frac{E}{\text{long. de la cuve (en cm.)}}$$

L'examen du tableau montre que la quantité minimum d'acide sulfosalicylique nécessaire à la complexon du fer(III) dans 2 cm³ de chlorure de fer(III) à 0,11% est comprise entre 0,7 cm³ et 0,75 cm³ (essais 2 et 3).

Calculs faits, on constate que, pour l'essai 2, 135 mol. de FeCl₃ correspondent à 138 mol. d'acide sulfosalicylique.

Pour l'essai 3, 135 mol. de FeCl₃ correspondent à 148 mol. d'acide sulfosalicylique.

Un second essai a été entrepris avec une autre solution de chlorure de fer(III).

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8
cm ³ de FeCl ₃ à 0,11% .	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
cm ³ d'ac. sulfosalicylique à 0,5%	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
Volume total	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7	20,7
K	0,54	0,70	0,81	0,9	0,88	0,9	0,9	0,9

La valeur cherchée est comprise entre 0,25 et 0,30 cm³ (essais 3 et 4).

Pour l'essai 3, 540 mol. de FeCl₃ correspondent à 492 mol. d'acide sulfosalicylique.

Pour l'essai 4, 540 mol. de FeCl₃ correspondent à 540 mol. d'acide sulfosalicylique.

Ces résultats confirment l'impression que le complexe fer(III)-acide sulfosalicylique se forme par liaison d'un fer(III) avec une molécule d'acide sulfosalicylique. Nous n'avons pas les données suffisantes pour prouver d'une façon définitive la composition de ce complexe. Cependant, des expériences comparatives avec l'acide salicylique-Fe(III) nous redonnent les résultats indiqués dans la littérature, soit un Fe(III) pour 2 molécules d'acide salicylique. Conclusion: les 2 complexes fer(III)-acide sulfosalicylique et fer(III)-acide salicylique ne doivent pas présenter une constitution analogue.

Solutions types.

Dans tous les essais effectués, nous avons travaillé avec des solutions au p_H 3. Trois solutions types nous ont permis d'établir trois courbes d'étalonnage.

Solution A	Solution B	Solution C
2 cm ³ de FeCl ₃ à 0,11%	5 cm ³ de FeCl ₃ à 0,11%	10 cm ³ de FeCl ₃ à 0,11%
0,8 cm ³ NH ₄ Cl N	2 cm ³ NH ₄ Cl N	2 cm ³ NH ₄ Cl N
HCl 2 N jusqu'au p _H 3	HCl jusqu'au p _H 3	HCl jusqu'au p _H 3
0,75 cm ³ d'ac. sulfosalicylique	1,9 cm ³ d'ac. sulfosalicylique	4 cm ³ d'ac. sulfosalicylique
Volume total 20 cm ³	Volume total 25 cm ³	Volume total 25 cm ³

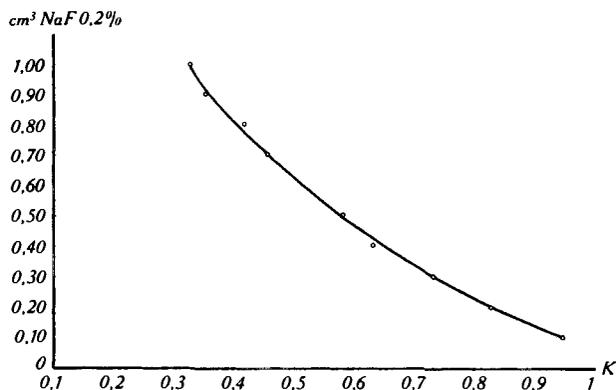
Pour établir les 3 courbes d'étalonnage, nous avons introduit dans les solutions types A, B et C, des volumes croissants d'une solution de fluorure de sodium à 0,2% et déterminé dans chaque cas, au filtre 4, le coefficient d'extinction K (volume total de la solution restant constant).

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux suivants:

Courbes d'étalonnage.

Solution type A.

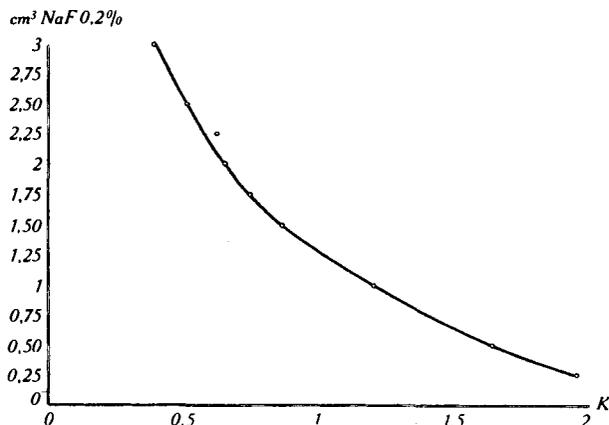
cm ³ NaF à 0,2%	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
K	0,945	0,825	0,730	0,630	0,580	—	0,455	0,415	0,350	0,325



Courbe A.

Solution type B.

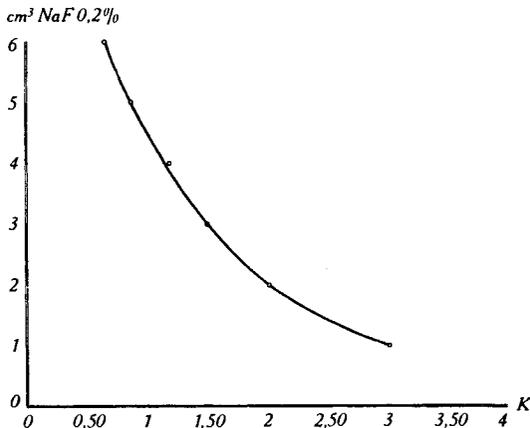
cm ³ NaF à 0,2%	0,25	0,50	1,00	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	3,00
K	1,95	1,63	1,20	0,86	0,74	0,65	0,62	0,51	0,39



Courbe B.

Solution type C.

cm ³ NaF à 0,2%	1	2	3	4	5	6
K	3,05	2,07	1,51	1,18	0,86	0,65



Courbe C.

La solution de fluorure de sodium (0,2%) est ramenée au voisinage du p_H 3 par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il est recommandé de faire la mesure dans le temps minimum (3 à 4 heures), la stabilité de cette solution dépendant de facteurs qui varient facilement.

En examinant l'allure de la courbe, on se rend compte que son utilisation serait aléatoire soit au début, soit à la fin surtout, c.-à-d. aux extinctions les plus grandes et les plus petites, raison pour laquelle nous avons indiqué au début de ce travail qu'il faut attendre une diminution sensible, mais pas trop grande, de la coloration.

Nous avons effectué un certain nombre d'analyses qui nous permettent d'arriver aux conclusions suivantes: Avec des solutions exemptes d'ions étrangers, l'erreur maximum que l'on commet ne dépasse pas 5%, de sorte que si l'on a un faible pourcentage de fluorure à déterminer dans un mélange, la méthode peut être parfaitement applicable, par contre, elle est à rejeter, si la teneur en fluorure est élevée.

Exemple d'une analyse:

Dans un ballon jaugé de 25 cm³, on introduit 5 cm³ de FeCl₃ (0,11%), 2 cm³ de NH₄Cl N, quelques gouttes d'une solution HCl N (p_H 3), 1,9 cm³ d'acide sulfosalicylique, puis un volume tel de la solution à analyser, que l'on observe un affaiblissement sensible de la coloration. Le volume est complété à 25 cm³ par de l'eau distillée. On mesure au photomètre *Pulfrich*, l'extinction E (échelle log). Cette valeur est divisée par la longueur de la cuve (en cm.) et le coefficient K obtenu, reporté sur les abscisses de notre courbe B. L'ordonnée donne la composition de la solution en fluorure de sodium.

En conclusion, les données ci-dessus ne sont que les premiers résultats d'une série de recherches que nous avons l'intention de

continuer. En effet, divers facteurs doivent être pris en considération et étudiés, notamment la présence de substances étrangères, l'influence de la concentration, de la température, de la dilution, etc. Nous tenons simplement à prendre date estimant que cette méthode peut avoir un intérêt pratique assez grand.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique et
de microchimie de l'Université.

75. Über die Konstitution des Aucubins

von P. Karrer und H. Schmid.

(8. III. 46.)

Im Jahre 1902 isolierten *Bourquelot* und *Hérissey*¹⁾ im Anschluss an eine Beobachtung von *Champenois*²⁾ aus den Samen von *Aucuba japonica* einen krystallisierten Pflanzenstoff, den sie Aucubin nannten. Bei der näheren Untersuchung stellten diese Autoren fest, dass das Aucubin zu der Gruppe der Glucoside gehört und aus den beiden Komponenten Glucose und Aucubigenin besteht. Es gelang allerdings bisher nie, den Aglykanteil des Aucubins in reinem Zustand zu gewinnen; vielmehr erhielt man bei der Abspaltung des Zuckers, gleichgültig ob diese mit Säuren oder mit Emulsin vorgenommen wird, stets nur dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte.

Schon viel früher hat *Ludwig*³⁾ in *Rhinantus crista galli* L. (*Scrophulariaceae*) ein Glucosid entdeckt, das er als Rhinantin bezeichnete. Das Rhinantin gleicht in seinen Eigenschaften weitgehend dem Aucubin. Seine Identität mit dem letzteren haben im Jahre 1922 *Bridel* und *Braecke*⁴⁾ erkannt.

Das Aucubin (Rhinantin) oder Aucubosid, wie es auch genannt wird, bildete ferner den Gegenstand zahlreicher Arbeiten meist französischer Botaniker, aus denen seine weite Verbreitung im Pflanzenreich hervorgeht. So hat *Lebas*⁵⁾ sein Vorkommen in zahlreichen Varietäten von *Aucuba japonica*, *Hérissey* und *Lebas*⁶⁾ sein Auftreten in vielen Arten der Gattung *Garrya* nachgewiesen. *Bour-*

¹⁾ C. r. **134**, 1441 (1902); **138**, 1114 (1904); Ann. chim. physique [8] **4**, 289 (1905).

²⁾ C. r. **133**, 885 (1901).

³⁾ Arch. Pharm. **136**, 64 (1856); **142**, 199 (1868); s. auch *Mirande*, C. r. **145**, 439 (1907).

⁴⁾ C. r. **173**, 414 (1921); **174**, 1403 (1922); **175**, 640, 533, 990 (1922); Bl. Soc. chim. biol. **4**, 407 (1922); **5**, 10 (1923); **6**, 665 (1925); J. pharm. chim. [7] **27**, 103, 131 (1923).

⁵⁾ J. pharm. chim. [6] **30**, 390 (1909).

⁶⁾ J. pharm. chim. [7] **2**, 490 (1910).