

73. Étude analytique de l'acide quinaldique II. Étude polarographique

par Paul-E. Wenger, Denys Monnier et Liliane Epars.

(25 I 52)

Cette étude fait suite à celle qui a paru dans un article précédent¹⁾.

En 1944, Stock²⁾ a publié les résultats de déterminations polarographiques effectuées sur des solutions tamponnées d'acide quinaldique à des pH compris entre 1,5 et 12, le tampon jouant aussi le rôle de solution de base. L'anode était constituée par une électrode au calomel-KCl saturé.

Nous avons repris cette étude, qui nous a conduits à des résultats quelque peu différents de ceux de cet auteur.

Partie expérimentale.

Toutes les déterminations ont été réalisées avec le polarographe *Sargent XXI*.

Solutions-tampons utilisées:

pH = 2	5 cm ³ KCl 0,2-m.	1,06 cm ³ HCl 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
3	5 cm ³ Hydr.-phtalate K 0,2-m.	2,05 cm ³ HCl 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
4	5 cm ³ Hydr.-phtalate K 0,2-m.	0,04 cm ³ NaOH 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
5	5 cm ³ Hydr.-phtalate K 0,2-m.	2,4 cm ³ NaOH 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
6	5 cm ³ Hydr.-phtalate K 0,2-m.	4,6 cm ³ NaOH 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
7	5 cm ³ KH ₂ PO ₄ 0,2-m.	3 cm ³ NaOH 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
8	5 cm ³ H ₃ BO ₃ 0,2-m.	0,4 cm ³ NaOH 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
9	5 cm ³ H ₃ BO ₃ 0,2-m.	2,13 cm ³ NaOH 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
10	5 cm ³ H ₃ BO ₃ 0,2-m.	4,39 cm ³ NaOH 0,2-n.	dilués à 20 cm ³
11,3	5,1 cm ³ Glycine ³⁾	4,9 cm ³ NaOH 0,1-n.	dilués à 10 cm ³
12,3	4,5 cm ³ Glycine	5,5 cm ³ NaOH 0,1-n.	dilués à 10 cm ³

L'acide quinaldique utilisé ainsi que les substances servant à la préparation des solutions tampons sont des produits *Merck* puriss., toute impureté pouvant provoquer l'apparition de sauts gênants.

Nous avons remarqué, d'autre part, qu'il était nécessaire de polarographier la solution d'acide quinaldique fraîchement préparée (évolution). L'instabilité de la solution est plus marquée en milieux neutre et alcalin.

Conditions de l'expérience: Les solutions étudiées se composent de:

2 cm³ sol. QH 0,5-m.

4 gouttes de gélatine à 2%

1 cm³ alcool absolu exempt d'aldéhyde

10 cm³ de sol. tampon

¹⁾ Helv. **35**, 396 (1952).

²⁾ Soc. **1944**, 427.

³⁾ La solution de glycine est composée de 7,505 g de glycine et de 5,85 g de NaCl par litre.

Le tout est dilué à un volume constant de 50 cm³ par de l'eau distillée. Nous utilisons comme cathode un capillaire n° 12951, le temps de chute d'une goutte de mercure est égal à 2 secondes et la masse d'une goutte de mercure s'élève à 0,16 g par min. Comme électrode de référence, nous utilisons une électrode au calomel-KCl saturé. Le passage du courant d'hydrogène dure 5 min. Le potentiel appliqué aux bornes des électrodes varie de 0 à 2 volts et l'expérience est effectuée à 18°. Nous utilisons une sensibilité de 0,08 μ a/mm et le damping 2.

Etude des résultats.

Tableau I.

pH	Solutions de base	$E'_{\frac{1}{2}}$	$E''_{\frac{1}{2}}$	$E'''_{\frac{1}{2}}$	h'	h''	h'''	E'_0	E''_0	E'''_0
1,95	KCl-HCl	0,66	1,05		7,75	1,8		0,59	0,97	
1,95	KCl-HCl	0,66	1,04		7,70	1,8		0,59	0,96	
1,95	KCl-HCl	0,65	1,04		7,70	1,8		0,60	0,96	
1,95	KCl-HCl	0,72	1,09		7,90	2,4		0,60	0,96	
1,95	KCl-HCl	0,72	1,09		7,95	2,55		0,60	0,97	
1,95	KCl-HCl	0,72	1,09		7,90	2,5		0,60	0,97	
3,95	Hydr.-phtalate de K-NaOH	0,86	1,19		6,90	2,5		0,62	0,95	
3,95	Hydr.-phtalate de K-NaOH	0,86	1,19		6,95	2,4		0,62	0,95	
3,95	Hydr.-phtalate de K-NaOH	0,86	1,19		6,90	2,4		0,62	0,95	
5	Hydr.-phtalate de K-NaOH	0,93	1,25		7,75	1,95		0,61	0,94	
5	Hydr.-phtalate de K-NaOH	0,93	1,25		7,80	2		0,61	0,94	
6,05	KH ₂ PO ₄ -NaOH	0,98	1,26		7,20	0,8		0,62	0,90	
6,05	KH ₂ PO ₄ -NaOH	0,98	1,27		7,20	0,8		0,62	0,91	
6,05	KH ₂ PO ₄ -NaOH	0,98	1,27		7,20	0,8		0,62	0,91	
6,45	KH ₂ PO ₄ -NaOH	0,99	1,28		6,80	0,9		0,62	0,89	
8,5	H ₃ BO ₃ -NaOH	1,13	1,37	1,55	4,40	2,5	0,6	0,62	0,86	1,04
8,5	H ₃ BO ₃ -NaOH	1,13	1,37	1,55	4,40	2,5	0,6	0,62	0,86	1,04
10,8	Glycine-NaOH	1,27	1,43	1,61	4,45	2,65	3,8	0,62	0,79	0,96
10,8	Glycine-NaOH	1,26	1,44	1,60	4,45	2,7	3,75	0,61	0,78	0,95
10,8	Glycine-NaOH	1,27	1,43	1,60	4,50	2,7	3,8	0,62	0,79	0,95
12	Glycine-NaOH	1,30	1,45	1,63	4	2,9	4,9	0,59	0,73	0,91
12	Glycine-NaOH	1,30	1,45	1,63	4,05	2,9	4,95	0,59	0,73	0,91

Légendes du tableau:

$E'_{\frac{1}{2}}$ = potentiel de la moitié du premier saut
 $E''_{\frac{1}{2}}$ = potentiel de la moitié du second saut
 $E'''_{\frac{1}{2}}$ = potentiel de la moitié du troisième saut
 h' = hauteur du premier saut
 h'' = hauteur du deuxième saut
 h''' = hauteur du troisième saut
 E'_0, E''_0, E'''_0 = valeurs correspondant respectivement aux premier, deuxième et troisième sauts, et tirées de l'équation:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 - 0,06 \log [H^+]. \quad (1)$$

Nous constatons que ces résultats sont très différents de ceux obtenus par *Stock*. En effet, quel que soit le pH, nous n'observons jamais de saut unique, mais toujours deux sauts jusqu'au pH 8, et trois sauts à partir de ce pH, jusqu'au pH 12.

Le premier saut atteint sa hauteur maximum en milieu acide, puis il décroît rapidement à la neutralité, pour se stabiliser en milieu alcalin, à une hauteur égale, environ, à la moitié de sa hauteur maximum.

Le deuxième saut ne varie pas régulièrement. En milieu acide et alcalin, sa hauteur est à peu près constante, mais elle présente un minimum à la neutralité, minimum qui coïncide avec la brusque diminution du saut I, et l'apparition du saut III.

Celui-ci prend naissance au pH 8, se développe rapidement et continuellement dans le même sens jusqu'au pH 12.

Il est donc impossible de considérer ces sauts comme étant produits par la réduction de la molécule d'acide quinaldique (QH) et de l'ion quinaldique (Q⁻). En effet, le saut dû à la molécule QH devrait être maximum en pH très acide, et disparaître en milieu très alcalin, tandis que celui causé par la réduction de l'ion Q⁻ devrait être inexistant en milieu acide et croître sans cesse en milieu alcalin, jusqu'au pH 12.

1. Etude logarithmique des polarogrammes.

Tableau II.

Sauts	pH	Points	$i(\mu a)$	$\log \frac{i}{i_d - i}$	E	i_d
I	1,5	a	1,44	$\bar{1},469$	0,66	6,32
		b	3,16	0	0,72	
		c	5,12	0,630	0,78	
I	5	a	0,8	$\bar{1},670$	0,84	6,25
		b	3,12	0	0,93	
		c	5,12	0,657	1	
I	12	a	0,24	$\bar{1},29$	1,26	1,52
		b	0,76	0	1,29	
		c	1,28	0,728	1,32	
II	1,5	a	0,28	$\bar{1},238$	1,06	1,92
		b	0,96	0	1,09	
		c	1,36	0,402	1,12	
II	5	a	0,08	$\bar{2},77$	1,18	1,44
		b	0,72	0	1,23	
		c	1,36	1,23	1,26	
II	12	a	0,40	$\bar{1},318$	1,43	2,32
		b	1,20	0	1,45	
		c	2,16	1,301	1,48	
III	12	a	0,96	$\bar{1},510$	1,60	3,92
		b	1,95	0	1,63	
		c	3,04	0,538	1,66	

Considérant ces trois sauts, nous effectuons l'étude logarithmique, à différents pH.

Le potentiel en un point quelconque d'un saut est donné par l'équation:

$$E = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0,06}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (2)$$

Nous prenons $0,06/n$ comme coefficient approximatif du terme $\log [i/(i_d - i)]$ où i représente le courant au potentiel E , et i_d , le courant limite. La sensibilité utilisée pour tous ces polarogrammes est égale à $0,08 \mu\text{a}/\text{mm}$.

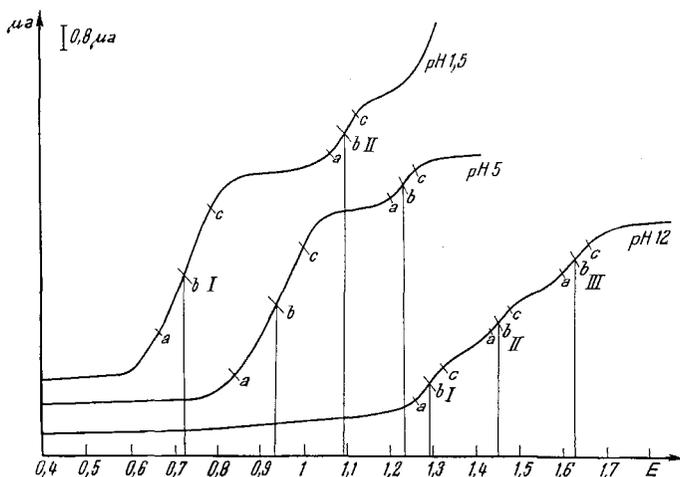


Fig. 1.

Nous donnons dans le tableau ci-dessus la valeur de i (μa), du potentiel correspondant et du $\log [i/(i_d - i)]$ de quelques points situés sur les trois sauts, aux pH 1,5, 5 et 12. Donc la représentation graphique (en portant en abscisse E et en ordonnée $\log [i/(i_d - i)]$) donne des droites pour chacun des sauts, aux trois pH considérés. On peut donc supposer que les trois sauts correspondent, chacun, à une seule et même réaction de réduction, « n » étant constant.

Examinons la pente de ces droites. Si nous admettons que la réaction est réversible, la pente est égale, d'après l'équation 2, à $0,06/n$, « n » représentant le nombre d'électrons prenant part à la réaction.

En remplaçant les termes de cette équation 2 par les valeurs tirées des sauts I et II aux pH 1,5, 5 et 12, et du saut III au pH 12 (voir tableau II), nous obtenons pour « n » les valeurs suivantes:

Tableau III.

	pH 1,5	pH 5	pH 12
Saut I . . .	$n = 0,5$	$n = 0,56$	$n = 1,42$
Saut II . . .	$n = 0,8$	$n = 1$	$n = 0,72$
Saut III . .			$n = 0,72$

2. Etude des potentiels de demi-sauts ($E_{1/2}$) en fonction du pH.

Cette étude a pour but de rendre compte du rôle du proton (H^+) dans les différentes réductions du composé organique au polarographe.

Nous remarquons, dans le tableau I, que $E_{\frac{1}{2}}$ varie en fonction du pH et ceci pour chaque saut.

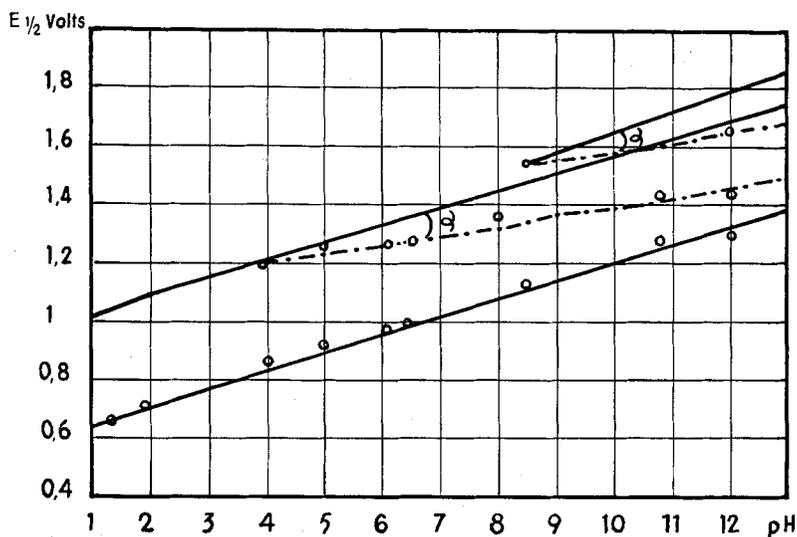


Fig. 2.

Variations des $E_{\frac{1}{2}}$ (en ordonnées), en fonction du pH (en abscisses) pour les sauts I, II et III.

○ ○ ○ ○ ○ Valeurs pratiques de $E_{\frac{1}{2}}$.

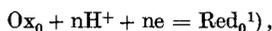
— — — Valeurs théoriques de $E_{\frac{1}{2}}$ variant en fonction du pH selon l'équation (3).

- - - - - Valeurs théoriques de $E_{\frac{1}{2}}$ variant en fonction du pH selon l'équation (4).

Nous constatons (fig. 2) que, pour le saut I (droite inférieure) les valeurs théoriques et pratiques se confondent, alors que pour le saut II, (droite du milieu), les valeurs théoriques et pratiques ne sont semblables que jusqu'au pH 5. De ce point, la ligne résultant des données pratiques fléchit, et forme un angle α avec la droite théorique obtenue à partir de l'équation (3). Le troisième saut présente ce même phénomène, quoique dès son apparition, déjà. Remarquons encore que les droites résultant de l'expérience sont parallèles pour les sauts II et III. Essayons d'expliquer ce phénomène.

Il semble bien que l'hydrogène intervienne dans ces réactions, mais en proportions différentes, suivant les sauts.

Si nous appliquons l'équation générale d'oxydo-réduction, faisant intervenir l'hydrogène



le potentiel d'oxydo-réduction du système est donné par l'équation:

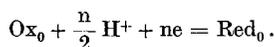
$$E_{\frac{1}{2}} = E_o - 0,06 \log |\text{H}^+|, \quad (3)$$

le rapport $k_{\text{ox}}/k_{\text{red}}$ étant égal à 1.

¹⁾ L'indice o indique que le composé est pris au voisinage de la goutte de mercure.

Saut I. Appliquant cette formule au premier saut, nous remarquons que les variations de $E_{\frac{1}{2}}$ sont fonction de la concentration des ions H^+ et que $E_{\frac{1}{2}}$ varie régulièrement de environ 0,06 volt par unité de pH.

Sauts II et III. Nous remarquons dans ces deux cas que la droite, obtenue en prenant comme coefficient de $\log |H^+| = 0,03$ et non pas 0,06, se confond avec la droite résultant des données pratiques, ce qui pourrait s'expliquer de la façon suivante: reprenons l'équation générale d'oxydo-réduction citée plus haut. Si nous admettons, en effet, qu'un seul hydrogène participe à la réaction, pour deux électrons e , c'est-à-dire que la moitié des électrons réagissent par l'intermédiaire de l'hydrogène tandis que l'autre moitié réduit directement la molécule organique, nous pouvons écrire:



D'où, en reprenant les équations citées ci-dessus:

$$E = E_0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{|Ox_0| \cdot |H^+|^{\frac{n}{2}}}{|Red_0|}.$$

Par un raisonnement analogue au précédent, on obtient finalement comme valeur de $E_{\frac{1}{2}}$:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 - 0,03 \log |H^+|. \quad (4)$$

Le calcul confirme donc notre hypothèse selon laquelle il intervient deux électrons pour un ion hydrogène.

Conclusions. Les connaissances dans le domaine polarographique ne sont pas suffisantes pour conclure sur ces quelques essais. Nous nous bornerons donc à exposer nos résultats, à les commenter et à les expliquer dans la mesure du possible.

De ce qui précède, nous pouvons dire en résumé:

La réduction polarographique de l'acide quinaldique est caractérisée par deux sauts du pH 1,35 au pH 8, et par trois sauts de ce pH au pH 12. Le potentiel de décharge de ces sauts est fonction du pH, mais, alors que $E_{\frac{1}{2}}$ du premier saut se déplace vers un potentiel plus négatif à raison de 0,06 volts par unité de pH, le $E_{\frac{1}{2}}$ des deux autres sauts ne subit qu'un déplacement de 0,03 volts pour une même variation de pH. Ce phénomène pourrait être attribué à l'intervention d'un hydrogène pour deux électrons, dans le phénomène d'oxydo-réduction.

Le $E_{\frac{1}{2}}$ des trois sauts varie en fonction du pH. En nous basant sur l'étude logarithmique, il s'agirait pour chacun des sauts, d'une seule réaction qui fait intervenir chaque fois, un électron. On pourrait donc admettre que l'acide quinaldique possède deux formes tautomères jusqu'au pH 8 et que, de ce point, une troisième forme apparaît, influencée par le pH de la même manière que la deuxième forme.

Enfin, si l'on étudie les variations de hauteur des différents sauts, en fonction du temps, et à des potentiels constants, on remarque qu'elle ne varie pas, ce qui veut dire qu'il n'y a pas transformation d'une forme tautomère en une autre forme, ou tout au moins, que cette transformation est très lente. Effectivement, après 24 h., on constate une diminution du premier saut, accompagnée d'une augmentation du deuxième saut.

Dosage de l'acide quinaldique par polarographie.

Pour clore l'étude polarographique de l'acide quinaldique, nous avons essayé de doser cet acide par polarographie. Nous choisissons, pour ce faire, le pH 4, pH auquel nous obtenons les meilleurs polarogrammes, en même temps qu'une excellente reproductibilité.

Conditions d'expérience. La solution analysée se compose de:

Quantité variable d'une solution de	1 cm ³ d'alcool absolu exempt d'aldéhyde
QH 0,05-m.	1 cm ³ de gélatine à 0,2%
5 cm ³ d'hydrogène-phthalate de potassium	
0,2-m.	
0,04 cm ³ de NaOH 0,2-n.	

Le tout est dilué à un volume de 50 cm³ par l'eau distillée. L'oxygène est chassé de la solution par un courant d'hydrogène. Nous travaillons avec le damping 2, le temps de chute d'une goutte de mercure est de 2 secondes, et sa masse égale 0,16 g/min. Nous obtenons les résultats suivants:

Tableau IV.
Courbe d'étalonnage de l'acide quinaldique.

(QH)	Saut I sens. 0,08 $\mu\text{a}/\text{mm}$	Saut I sens. 0,02 $\mu\text{a}/\text{mm}$
10 ⁻⁴	0,6 cm	2,2 cm
2 · 10 ⁻⁴	1,2 cm	4,7 cm
3 · 10 ⁻⁴	1,8 cm	7,3 cm
4 · 10 ⁻⁴	2,2 cm	8,9 cm
5 · 10 ⁻⁴	2,8 cm	11,15 cm
6 · 10 ⁻⁴	3,5 cm	13,9 cm
8 · 10 ⁻⁴	4,6 cm	18,2 cm
10 ⁻³	5,7 cm	22,8 cm

Pour établir cette courbe d'étalonnage, nous ne tenons compte que du premier saut. En effet, la précision des mesures est plus grande sur ce premier saut dont la hauteur est égale à environ trois fois celle du second saut.

D'après les essais que nous avons faits, le dosage de l'acide quinaldique est satisfaisant pour les concentrations variant de 5 · 10⁻⁵ à 10⁻³-m. Pour les concentrations inférieures, le saut devient trop petit, d'où une précision insuffisante. Au delà d'une concentration de 10⁻³-m., la hauteur du saut n'est plus fonction linéaire de la concentration.

Précision du dosage. Il convient d'utiliser, pour des concentrations variant de 5 · 10⁻⁵ à 10⁻³-m., des sensibilités comprises entre 0,02 et 0,08 $\mu\text{a}/\text{mm}$ si l'on utilise le polarographe Sargent XXI. Dans ces

conditions, l'erreur de mesure des sauts est de ± 1 mm, et ce, compte tenu des erreurs dans la préparation des solutions; on obtient des résultats en acide quinaldique à 3% près pour les concentrations de 10^{-4} à 10^{-3} -m., et à 5% près pour les concentrations comprises entre $5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-4} -m.

Dosage indirect du cuivre(II) par polarographie.

Nous avons vu qu'il était possible de doser l'acide quinaldique polarographiquement à condition que sa concentration soit comprise entre $5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-3} -m. De son côté, le quinaldate de cuivre (II) est très peu soluble, et ne se décharge pas entre 0 et 2 volts. On peut donc doser l'acide quinaldique en excès, qui n'a pas réagi avec le cuivre.

Conditions de dosage. La solution à analyser se compose de:

5 cm ³ d'hydrogénéphthalate de potassium	1 cm ³ de gélatine à 0,2%
0,2-m.	n cm ³ d'une solution de QH 0,05-m.
0,04 cm ³ de NaOH 0,2-n.	m cm ³ d'une solution de cuivre de concentration inconnue.
1 cm ³ d'alcool absolu exempt d'aldéhyde	

Le tout est dilué à un volume constant de 50 cm³ par de l'eau distillée. Les autres conditions restent les mêmes que pour le dosage de l'acide quinaldique. Le nombre de centimètres-cubes d'acide quinaldique et de cuivre sont à fixer pour chaque dosage. Cette méthode s'applique spécialement au dosage des solutions à faible teneur en cuivre(II), de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-5} ions-g de cuivre par litre. L'excès d'acide quinaldique doit être compris entre 10^{-3} -m. et $5,10^{-5}$ -m. Un essai préliminaire nous indiquera d'ailleurs facilement la concentration d'acide qu'il convient d'utiliser pour se trouver dans des conditions favorables de dosage.

Précision du dosage. Elle dépend de la précision du dosage de l'acide quinaldique lui-même. Mais, comme une molécule d'acide quinaldique correspond à 0,5 ions-g de Cu par litre, l'erreur pour le cuivre est égale à la moitié de celle constatée pour l'acide quinaldique. On peut donc doser le cuivre(II) avec une précision de 1,5 à 2% pour des concentrations de cuivre supérieures à 10^{-4} -m., et de 2,5 à 3% pour des concentrations de cuivre comprises entre $3 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-4} -m.

SUMMARY.

Continuing our work on quinaldic acid, we present in this paper a polarographic study of quinaldic acid in order to examine its reduction equations and in view of its polarographic determination.

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique
et de Microchimie de l'Université.