

Une méthode titrimétrique pour le dosage des ortho-diphénols.

Par GÁBOR FODOR.

(Arrivée le 7. VI. 1945.)

Il y a plusieurs méthodes pour doser les diphénols, surtout le pyrocatechol, la plupart d'entre elles sont fondées sur la possibilité qu'ont ces diphénols de donner différentes colorations avec certains réactifs (par exemple avec le réactif de Follin (1), avec le réactif de Whitehorn (2), avec les ions Fe^{+++} en présence de saccharose (3), avec le β -naphtalene-sulfonate de nitro-4-chloro-2-diazo-1-benzene (4). Plusieurs méthodes iodométriques sont employées (5, 6), de même qu'une titrage conductimétrique (7.) La précipitation du pyrocatechol comme sel de plomb (8, 9), de calcium (10) ou de barium (11) est bien connu et peut servir à son dosage gravimétrique (8, 9, 11).

Une des sources principales du pyrocatechol est l'eau de lavage des gaz, contenant 0.5% de ce produit. Il n'y a pas de doute, que la couleur brune-rouge de cette solution empêche à voir les colorations formées au moyen des différents réactifs, c'est pourquoi une méthode colorimétrique ne peut pas être employée ici.

Les différentes méthodes de dosage par gravimétrie ne correspondent pas au résultat recherché, parce qu'elles sont trop lentes et parce que le précipité peut adsorber différentes impuretés de la solution, en faussant ainsi le dosage. Les valeurs obtenues sont par conséquent plus fortes en général, que celles prévues.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'élaboration d'une nouvelle méthode analytique rapide et suffisamment précise, pour pouvoir réaliser le dosage des diphénols pendant toutes les phases de leur préparation, même en solutions colorées et en présence de monophénols, resp. d'autres diphénols, ou des sels minéraux. Nous avons réussi à trouver un procédé simple, qui est décrit comme suit:

Les diphénols dissous sont précipités de leur solution chaud par une solution d'acétate de plomb saturée à froid. Le sel de plomb est filtré, lavé à l'eau. Ensuite le précipité est mis dans un becher, on ajoute un excès de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-N}$ et la solution est portée à l'ébullition durant cinq minutes, ainsi le sel de plomb des diphénols vient d'être transformé en sulfate de plomb. On ajoute de l'alcool, le précipité est lavé à l'alcool (dilué (50%)) et l'excès de SO_4H_2 est titré par retour avec une solution de NaOH N/5 en présence de phénol-phtaléine. Appelons B le nb de cm^3 NaOH N/5 employé à la neutralisation et A le nb de cm^3 $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-N}$ ajouté, la valeur $5A - B$ soit C , indiquera le nb de cm^3 SO_4H_2 N/5 effectivement employé à la transformation du sel de plomb des diphénols en sulfate de plomb. C'est à dire, elle nous donne, combien de cm^3 d'une solution des diphénols N/5 contient la même quantité des diphénols, que la solution originelle. 110.5 g de pyrocatechol sont précipité par un atome gramme de plomb, on a besoin de 5000 cm^3 de SO_4H_2 N/5 pour le transformer

en sulfate de plomb. Par conséquent C multiplié par 11.05 nous donne la quantité des diphénols de l'essai analysé, calculé en mg de pyrocatechol.

Cette méthode donne de bons résultats même en solution à 0.1%, en employant du pyrocatechol pure. Pour l'appliquer à l'analyse des eaux de lavage des gaz, il est nécessaire de séparer d'avance les ions de carbonate, de sulfure, de thiosulfate etc. capables de donner un précipité avec l'acétate de plomb et falsifier par conséquent le résultat du titrage. Cette cause d'erreur est éliminée en traitant la liqueur originelle avec une solution d'acétate (30%) du zinc, ou de chlorure (5M) du zinc. Les ions mentionnés plus haut sont complètement précipités et sont éliminés par filtration, tandis que les diphénols restent dissous. Par suite, le mode d'opération est le même, qu'en absence des ions gênants. Pour déterminer la possibilité d'application de cette méthode à l'analyse des eaux de lavage des gaz, nous avons fait une série de dosages avec des solutions préparées d'avance et contenant la même quantité de pyrocatechol, de carbonate d'ammonium et de phénol, qu'en contiennent les eaux de lavage des gaz.

Partie expérimentale.

1.) Cinq prises d'essai, contenant chacune 50 mg de pyrocatechol, sont dissoutes séparément dans 10 cm³ d'eau et portées à 80°. On ajoute 5 cm³ d'une solution d'acétate de plomb saturé à froid, le précipité est filtré (papier Schwarzbund), lavé quatre fois par 20 cm³ d'eau en tout. Le précipité avec le papier filtre est mis dans un becher de 250 cm³ dans laquelle on ajoute 15 cm³ d'eau et on le fait bouillir, puis 5 cm³ de SO₄H₂ est mis goutte à goutte. Le précipité perd sa couleur verte d'origine et devient blanc. Après avoir bouillie 5 minutes, il est refroidi, on ajoute 15 cm³ d'alcool, le SO₄Pb est filtré et lavé quatre fois avec 20 cm³ d'alcool dilué en tout. La solution est titrée par retour avec NaOH N/5 (phénolphthaléine). Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

Tableau I.

cm ³ N/5NaOH employés <i>B</i>	cm ³ pyrocatechol N/5 <i>C</i>	pyrocatechol (en mg)	
		trouvés	donnés
I. 20.05	4.95	52	50
II. 20.50	4.50	49.7	50
III. 20.55	4.45	48.9	50
VI. 20.35	4.65	51.4	50
V. 20.55	4.45	48.9	50

2.) 5 g de pyrocatechine, 4 g de phénol et 0.778 g de CO₂(NH₄)₂ · H₂O sont dissous dans l'eau. La solution est diluée à 1000 cm³. On préleve 100 cm³ dans lesquelles on ajoute 5 cm³ d'acétate de zinc (30%); le précipité formé est filtré sans laver. On prend du filtrat 5 essais, chacun de 10 cm³ et on opère, comme dans l'essai 1.). Dans ce cas le nb C doit être multiplié par (1.05 × 11.05) = 1.16025, parce qu'il faut compter avec la dilution effectuée par la solution d'acétate de zinc. Les résultats sont donnés au tableau II.

Tableau II.

Prise cm ³	cm ³ NaOH N/5 employés <i>B</i>	cm ³ pyrocatechol N/5 <i>C</i>	pyrocatechol (en mg)	
			<i>C</i> × 1.16 trouvés	donnés
I. 10	20.58	4.42	51.3	50
I. 10	20.72	4.28	49.7	50
III. 10	20.67	4.33	50.3	50
IV. 10	20.57	4.43	51.4	50
V. 10	20.76	4.24	48.9	50

3.) Même essai que le 2.), mais on dissout 2.5 g de pyrocatechine au lieu de 5 g à 1000 cm³, en enlève cinq prises, chacune de 20 cm³ au lieu de 10 cm³. Les résultats sont obtenus comme sous 2.); ils sont donnés ci-dessous.

Tableau III.

Prise cm ³	cm ³ NaOH N/5 employés B	cm ³ pyrocate- chol N/5 C	pyrocatechol (en mg)	
			(C×1.16) trouvés	donnés
I. 20	20.89	4.11	47.7	50
II. 20	20.94	4.06	47.2	50
III. 20	20.98	4.02	46.7	50
IV. 20	20.94	4.06	47.2	50
V. 20	20.74	4.26	49.5	50

4.) On ajoute 5 cm³ d'acétate de zinc (30%) à 100 cm³ d'eau de lavage des gaz de Diósgyőr (Hongrie) et on opère comme pour le 2.). Les résultats sont comparés aux déterminations gravimétriques; ils sont donnés dans le tableau IV. Les résultats gravimétriques sont plus fortes.

Tableau IV.

Prise cm ³	cm ³ NaOH N/5 employés B	cm ³ pyrocate- chol N/5 C	mg pyrocatechine	
			trouvés par titrage (C×1.16)	par gravi- métrie
I. 10	20.00	5.00	58.0	63
II. 10	20.05	4.95	57.5	61
III. 10	19.85	5.15	59.8	62
IV. 10	19.90	5.10	59.2	60

Nous remercions à la direction de l'usine Chinoïn (Ujpest, Hongrie) pour leur amabilité d'avoir permis la publication de ces travaux.

Références.

1. O. Folin, W. B. Cannon et W. Denis: J. Biol. Chem. 13. 477 (1912.)
2. J. C. Whitehorn: J. Biol. Chem. 108. 633. (1935.)
3. H. Schmalfuss, K. Spitzer et H. Brandes: Biochem. Ztschr. 189. 226 (1927.)
4. P. Heinrich et W. Schuler: Helv. Chim. Acta 30. 886 (1947), 31. 320. (1948.). Nous avons fait connaissance de ce travail pendant la correction.
5. W. M. Gardner et H. H. Hodgson: Proc. Chem. Soc. 24. 273 11/12 (1908.)
6. K. H. Slotta et K. Neisser: Ber. deutsch. Chem. Ges. 71. 1611 (1938.)
7. I. M. Kolthoff: Z. anorg. allg. Ch. 12. 172 (1920.)
8. P. Degener: J. prakt. Chem. 20. 320 (1879.)
9. F. Böck et G. Lock: Monatsh. Chem. 53/54, 888 (1929.)
10. W. Gluud et P. K. Breuer: Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 2. 236—56. (1919), 3. 66—74 (1919.) C. 1919. IV. 913.
11. B. Elsner: Monatsh. Chem. 40. 361 (1919.)

