Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles

Band: 43 (1907)

Heft: 158

Artikel: Dosage volumétrique des matières colorantes. Part 1, dosage des

matières colorantes basiques au moyen des matières colorantes acides

Autor: Pelet, L. / Garuti, V.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-268113

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 28.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles Vol. XLIII. N° 158. 1907

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DES MATIÈRES COLORANTES

Ier MÉMOIRE.

Dosage des matières colorantes basiques au moyen des matières colorantes acides

PAR

MM. L. PELET et V. GARUTI

La détermination des matières colorantes s'opère dans l'industrie par deux méthodes générales, l'une purement physique utilise le colorimètre, l'autre technique consiste à teindre des écheveaux pour comparer ensuite leur nuance et leur éclat à des échantillons types, ces essais étant faits dans des conditions toujours identiques.

Il existe aussi pour quelques matières colorantes d'excellentes méthodes de dosage quantitatif, mais elles ne peuvent avoir d'applications générales; toutefois il est intéressant de noter que depuis quelques années de nombreux et importants travaux ont été faits dans cette direction. Il est vrai que nous ne possédons pas encore de méthode d'analyse qualitative pour reconnaître les matières colorantes, pas plus qu'il n'existe de procédé général de dosage quantitatif et de critère de leur pureté; néanmoins les essais tentés de divers côtés font espérer que l'on pourra trouver, quelque jour, la solution.

Les matières colorantes, dont le nombre s'accroît chaque année, constituent des produits dont la composition chimique est souvent établie d'une façon approchée; très fréquemment la formule indiquée dans les tabelles ne correspond pas au produit commercial. D'autrefois le produit

I

commercial est un mélange de deux ou plusieurs colorants, livré au commerce sous forme de poudre amorphe, contenant une série d'impuretés provenant de la préparation et des matières premières. Enfin on rencontre fréquemment des couleurs additionnées de substances inorganiques telles que le sulfate de soude ou de matières organiques comme la dextrine, l'amidon, etc.

Il est certain que si l'on établissait pour chaque colorant une méthode de dosage rapide, les procédés colorimétriques ou la comparaison par teinture ne disparaîtraient pas pour cela, mais le dosage chimique servirait au moins dans l'industrie à fixer le titre de la couleur type employée, car ce titre est souvent arbitraire, étant donné que les produits colorés parfaitement définis et cristallisés ne sont qu'une petite minorité.

Pour quelques matières colorantes dont le prix est très élevé, on possède depuis longtemps déjà des méthodes sûres de dosage chimique, citons par exemple les travaux sur le dosage de l'indigo de : Rawson (Chem News 1885-255), Hönig (Zeitschrift für angew. Chemie 1891-110), Schneider (Zeits. für anal. chem 34-347), Brandt (Revue intern. des falsificat. 10-130), Brylinski (Bull. soc. Mulhouse 1897 67-336 et Revue Mat. Color. 1898, 52) OWEN (Journ Amer. Chem. Soc. 1889-178), Engel (Bull. Soc. Mulhouse), Douath et Strasser (Zeits. für ang. chem. 1894, 11-47), A. WANGERIN ET D. VŒRLÆNDEB (Rev. Mat. Col. 1903, 79 et Z. für Farben und Textil Chemie 1902, 281), R. Mœhlau et R. Zimmermann (Z. für Farben und Textil Chemie 1903 p. 191 et Rev. Mat. color. 212, 1903), A. Binz et A. Kufferrath (Färber Zeitung 1903, 225 et. Rev. Mat. Col. 1903, 281).

Le résultat de ces nombreux travaux a été de doter la technique des méthodes de dosage par oxydation, avec le permanganate ou par réduction avec l'hydrosulfite de sodium, ainsi que d'autres procédés moins fréquemment utilisés. Dans le même ordre d'idées, nous citons les travaux de Löwenthal (Zeits. für anal. Chem 1877, 179) et de Penny (Journal für Prackt Chemie 71-119), pour la détermination de la valeur des cochenilles et des carmins.

A partir de 1888, quelques auteurs proposent des méthodes s'appliquant au dosage d'une ou deux matières colorantes seules, mais le procédé était susceptible d'une application plus générale, tel est le travail de Rawson, (Journal soc. Dyers et colourists 1888 p. 82), qui propose de titrer le bleu de nuit par une solution de jaune naphtol S. Cette étude fut complétée par celle de Roy et Appleyard, qui indiquèrent que le jaune naphtol S pouvait être remplacé par l'acide picrique; ils trouvèrent qu'une molécule de bleu de nuit précipite une molécule d'acide picrique. Ces travaux contiennent en germe l'étude générale de Seyewetz et celle qui fait l'objet du présent mémoire.

En 1899, G. Ullmann (Chem Zeit. 1899, 1014) a proposé de doser les matières colorantes basiques par une solution de tannin et de sels d'antimoine, pour donner naissance à des laques très peu solubles dans l'eau. Inversément Ullmann employait les colorants basiques pour déterminer le tannin et les sels d'antimoine servant au mordançage. Pratiquement Ullmann effectuait ce dosage en faisant couler dans une solution de matière colorante basique une solution de tannin, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide filtré donnât une coloration par le chlorure ferrique.

Cette méthode n'a donné à Ullmann que des résultats médiocres pour les raisons suivantes :

- a) Le liquide ne filtrait que très lentement.
- b) La laque formée était légèrement soluble dans l'eau.
- c) La fin de la titration était très difficile à saisir, parce que la laque elle-même donnait une coloration avec les sels de fer.

Dans une étude critique Heinemann (Chem. Zeitung, 1900 p. 58) a montré les difficultés pratiques du procédé indiqué par Ullmann.

En 1901, A Seyewetz, professeur à Lyon, apporta une contribution très importante et intéressante à l'analyse qualitative et quantitative des matières colorantes, en étudiant les conditions dans lesquelles les colorants acides les plus importants peuvent être précipités par les matières colorantes basiques. Seyewetz a généralisé nos connaissances dans ce domaine et a montré que la précipitation était assez complète pour permettre le dosage par pesée gravimétrique de quelques matières colorantes; l'auteur cite comme exemple la détermination d'une érythrosine impure au moyen de la fuchsine (voir à ce sujet Dissertation de A. Seyewetz, Lyon 1900 et Revue matières colorantes, 1901 p. 44).

Nous basant sur ces travaux, nous avons cherché à établir une méthode de dosage rapide de quelques matières colorantes basiques (Voir: Pelet et Garuti, Dosage du bleu de méthylène (Bull. Soc. Chim. Paris, 31, 1904, 1904 et Revue mat. color. 1905 p. 33, ainsi que Garuti, Dissertation, Lausanne 1904 et W. Redard, sur le dosage de la fuchsine, Dissertation 1904). Ces divers travaux, préparés au laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Lausanne, ont été complétés par les travaux de M. E. Francillon (Dissertation, Lausanne 1906) et E. Gillièron (Dissertation, Lausanne 1906).

Outre le dosage des matières colorantes basiques par les matières colorantes acides et vice-versa, nous avons établi un deuxième procédé de détermination volumétrique par la solution d'iodure de potassium ioduré KI³ (voir 2^{me} mémoire).

Depuis nos premières publications sur ce sujet, W. Vaubel et E. Bartlett ont étendu notre procédé de dosage en employant la solution de bleu de méthylène pour la

détermination de colorants azoïques, autres que ceux que nous avions utilisés, ainsi que pour doser des dérivés aromatiques contenant des groupes OH, NH² et SO²OH. Vaubel et E. Bartlett ont aussi déterminé le rapport moléculaire des composants. (Voir Zeits. für Farben Chemie 1906, 21 et Revue mat. col. 1906, p. 111).

Enfin en 1902, E. Knecht (Berl. Ber. 1901 166 et R. mat. col. 1903 109) remarquait la propriété du chlorure de titane Ti Cl³ de transformer en leuco-dérivés un très grand nombre de matières colorantes. Cette réaction de réduction, basée sur l'équation

$$Ti Cl^3 + H Cl = Ti Cl^4 + H$$

est bien plus précise et rigoureuse que celle du chlorure stanneux. Ce procédé est si exact que Knecht a pu l'employer pour le dosage volumétrique d'une série de matières colorantes, par exemple : les azoïques, l'indigo (Rev. mat. col. 1903-279). Les colorants de Triphénylméthane et le bleu de méthylène (Revue mat. color. 1904, 164). Dans une dernière publication (Rev. mat. col. 1905, 51), Knecht applique son procédé avec succès à la fuchsine, au violet cristallisé, au vert malachite, à la tolusafranine, à l'indoïne, à l'éosine A, à la Rhodamine B, au bleu à l'alcool.

Les résultats exacts furent obtenus en dosant en présence d'acide tartrique ou, suivant le cas, de tartrate de sodium et il semble que nous sommes enfin en présence de la méthode qui pourra recevoir le maximum d'applications générales.

Enfin, en terminant cette revue déjà trop longue de la littérature du sujet, citons le travail de A.-E. Nœlting et A. Feder (Revue mat. col. 1903, 280), sur le dosage volumétrique des tannins commerciaux, au moyen d'une solution de bleu méthylène. D'après les auteurs, cette méthode peut donner des résultats sûrs.

II

Généralités, Méthode de dosage, Causes d'erreurs.

Les solutions de matières colorantes que nous employons sont en général à la concentration de 1 $^{0}/_{00}$; quelquefois cependant cette concentration varie de 0,5 à 2 $^{0}/_{00}$ suivant le produit.

Pour le dosage, nous procédions comme suit : dans un becher, on place 25 cm³ de la solution de matière colorante à doser et nous ajoutons, goutte à goutte, au moyen d'une burette, la solution de colorant réactif, convenablement choisi. Vers la fin de la réaction, à intervalles de plus en plus rapprochés, nous prélevions avec une baguette de verre une goutte du liquide que l'on place sur un morceau de papier à filtrer. Dans cet essai à la touche, nous obtenons une tache de grandeur variable, au centre de laquelle nous reconnaissons facilement le précipité; tout autour de ce dernier, formant un liseré coloré, apparaît la couleur de la matière colorante qui domine dans la solution.

Supposons que dans un essai un liseré rouge soit produit par un léger excès de fuchsine, on ajoute de la matière colorante acide, pour précipiter la fuchsine encore en solution; la titration sera terminée lorsque la coloration bleue, jaune ou verte du colorant acide commencera à apparaître sur le papier. Avec quelque expérience, on s'habitue facilement à saisir la fin de la réaction.

En général, nous avons rejeté tous les essais dans lesquels les erreurs dépassaient 3 %, c'est à dire 0,03 gr. par litre, ainsi que ceux où le dosage inverse, titration du colorant acide par le colorant basique, ne donnait pas de résultats concordants.

Enfin nous avons cherché à titrer le même colorant basique par plusieurs colorants acides différents de couleurs et de constitution, et les résultats se contrôlaient nécessairement entre eux.

La réaction employée dans nos dosages est exprimée par l'équation

M — Cl + M' — Na = M + M' + Na Cl où M représente le radical d'un colorant basique et M' le radical d'un colorant acide, la laque M — M' est moins soluble que les colorants générateurs et de plus, sa solubilité est forcément diminuée par la présence du chlorure de sodium au sein de la solution.

Toutefois nous remarquons que la laque formée n'est jamais complètement insoluble dans l'eau; lorsque nous avons rencontré une laque dont la solubilité était appréciable, même en présence de chlorure de sodium, on obtenait dans la titration, non plus des taches nettes sur le papier à filtrer, mais des colorations mixtes qui ne permettaient pas de distinguer la fin de la réaction; dans ce cas, le dosage devait être rejété.

Il résulte de ce que nous venons de dire que si une matière colorante basique est précipitée par 30 à 40 matières colorantes acides, nous opérerons forcément un triage et après de nombreux essais, nous ne conserverons que deux, trois ou quatre colorants acides convenables pour le dosage volumétrique; il va sans dire que les seuls colorants acides utilisables, outre l'insolubilité de la laque, doivent posséder une nuance tranchant nettement avec celle de la matière colorante basique à titrer.

Tous les dosages doivent être faits en milieu aqueux, exactement neutre, l'emploi de l'alcool pour dissoudre l'une ou l'autre des couleurs doit être évité, étant donné qu'il solubilise partiellement la laque.

Toutefois, bien que nous ayons cherché à réunir toutes ces conditions, nous avons dû fréquemment éliminer un procédé, parce qu'il était difficile de distinguer le changement de coloration. C'est ainsi que nous n'avons pu titrer le bleu de méthylène par le jaune naphtol S, et cela malgré l'insolubilité remarquable de la laque, sa coloration très foncée et sa propriété de précipiter rapidement au fond du vase, vu qu'il est difficile de distinguer dans les essais à la touche, ou même dans la solution filtrée, de faibles traces de jaune naphtol. En petites quantités la couleur pâle d'une solution de jaune naphtol diluée, n'apparaît ni sur le papier, ni dans la solution. Nous étions donc forcés d'ajouter plusieurs gouttes de jaune naphtol S en excès pour que la coloration apparaisse et cet excès entraînait facilement une erreur plus grande que 3 %, nous rejetions alors le procédé.

Dans nos études, nous avons choisi un certain nombre de matières colorantes basiques appartenant à divers groupes; ce sont le bleu de méthylène, la safranine, la fuchsine, la chrysoïdine, le vert malachite, la vésuvine, l'auramine et la rhodamine. Nous avons, tout d'abord, cherché qualitativement les réactions de ces colorants basiques avec un certain nombre de produits inorganiques, organiques et les principales matières colorantes acides; ces résultats sont consignés dans les tableaux I et II, dont les renseignements ne sont qu'approchés et ne sont valables que pour le cas de solutions diluées à 1-2 %.

Nous notons les résultats comme suit : aucune désignation indique que dans les conditions où nous avons opéré, il ne se produit pas de précipité; le chiffre 1 indique la formation d'un précipité immédiat, formant une laque insoluble ou tout au moins presque insoluble; 2 indique un précipité partiel, immédiat, tandis que 3 désigne la formation d'un faible précipité, laque insoluble après quelques minutes.

Nous devons faire remarquer que ces tableaux n'ont aucune prétention à la précision, ils n'ont d'autre but que de nous orienter pour chercher la matière colorante susceptible d'être employée au dosage. Ce sont donc les réactifs, donnant les résultats désignés sous chiffre 1, que nous pouvions essayer pour établir la méthode de dosage. Il est évident, étant donné ce que nous avons dit ci-des-sus, que le plus grand nombre possible des dosages a dû être rejeté et nous n'avons conservé que ceux qui résistaient aux critiques énumérées plus haut.

TABLEAU I
Solubilité relative des précipités obtenus avec des réactifs qui ne sont pas des matières colorantes.

| RÉACTI | β | | | | Bleu de Methylène | Fuchsine | Chrysoidine | Vert Malachite | Vesuvine | Safranine | Auramine | Rhodamine |
|--|------------|---------------|------|------------|--|---------------|--|-------------------|---------------|-----------|---------------|-----------|
| Na OH 1:10 | ÷ | ٠ | į | • | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| NH ³ conc. | • | 3.6 | • | ٠ | $\begin{vmatrix} 3 \\ 1 \end{vmatrix}$ | 3 | $\begin{vmatrix} 2 \\ 2 \end{vmatrix}$ | $\frac{-}{2}$ | $\frac{2}{2}$ | 3 | $\frac{2}{2}$ | 3 |
| KI | × | (5 4) | (*) | • | 1 | 2 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| $\operatorname{Hg} \operatorname{N}_{2} \operatorname{O}_{6} \ldots$ | • | 194 | 3.00 | • | 3 | $\frac{2}{2}$ | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| Hg Cl ₂ | • | | • | | 1 | 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| $Ca Cl^2$ | | | | | 3 | 2 | 3 | - | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Saccharate de Ca | • | ě | • | | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| O-nitrophénol | | | 856 | ÷ | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| p-nitrophénol | . | | • | : . | 2 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | |
| ac. salicylique . | | | • | * | 1 | 1 | 3 | 3 | 1 | 1 | 2 | |
| ac. nitrosalicylique | 1.5 | | • | | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | |
| B naphtol. sulf | 8 € | | ٠ | • | 1 | 1 | 1 | 3 | 2 | 1 | 1 | |
| Tanin | • | | | | 3 | 3 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Tanin émétique . | | • | | i. | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |

Les numéros figurant dans la deuxième colonne indiquent le numéro d'ordre de la couleur considérée dans les

TABLEAU II Solubilité relative des précipités obtenus en employant comme réactif des matières colorantes acides.

| Provenance (*) | Nombre | RÉA C TIF | Bleu de Methylène | Fuchsine | Chrysoidine | Vert Malachite | Vesuvine | Safranine | Auramine | Rhodamine |
|----------------|------------|----------------------|----------------------|----------|-------------|-------------------|----------|-----------|----------|-----------|
| В | 1 | Rouge nitrosamine | 3 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | _ | 3 |
| DH | 4 | Jaune d'or | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 |
| В | 6 | Jaune Naphtol S | 1 | 1 | 1 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| В | 7 | Tartrazine | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| G | 10 | Jaune soleil | 1 | 1 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 | 3 |
| В | 24 | Orange G | 3 | 1 | 1 | 3 | 1 | 3 | 2 | 3 |
| В | 50 | Ecarlate Palatin | 2 | 2 | 1 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 |
| В | 52 | Ponceau G | 2 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| В | 53 | Ponceau 4 R | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | | 1 | 3 |
| В | 6 2 | Ponceau cristallisé. | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| DH | 74 | Ponceau de xylidine | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| В | 77 | Jaune Solide | 1 | 1 | 1 | 3 | 2 | 3 | 2 | 1 |
| P | 78 | Orange de Méthyle . | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| P | 79 | Orange IV | 3 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| - | | R Chromazone | 1 | 2 | 1 | 3 | 1 | 3 | 1 | 3 |
| DH | 80 | Citronine 3 V | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Н | 96 | Amarante | 1 | 2 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| Н | 98 | Ponceau 6 R | 3 | 2 | 1 | 3 | 1 | 2 | 3 | 3 |
| DH | 99 | Roxamine | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| DH | 102 | Roccelline | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| DH | 106 | Ponceau acide | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| В | 107 | Jaune mordant | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| | | | | | | | | | | 1 |

Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen. an Rhein.

Durand Huguenin, à Bâle.

G —

Société pour l'Industrie Chimique, Bâle. Geigy & Cio, Bâle. Fabrique de Hoechst (Meister Lucius & Brüning). н —

Sandoz & Cie, à Bâle. Préparée au laboratoire.

TABLEAU II

(Suite)

| Provenance | Nombre | RÉACTIF | Bleu de Methylène | Fuchsine | Chrysoidine | Vert Malachite | Vesuvine | Safranine | Auramine | Rhodamine |
|------------|--|-------------------------|----------------------|----------|-------------|---|---------------|---------------|----------|-----------|
| G | 113 | Jaune Oriol | 1 | 1 | 1 | $\mid _{2}\mid$ | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Н | $\begin{vmatrix} 110 \\ 125 \end{vmatrix}$ | Ponceau 5 R | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| I I | 178 | Rouge Congo | 1 | 3 | 3 | $\begin{vmatrix} 0 \\ 2 \end{vmatrix}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 | 1 | 3 |
| В | 188 | Violet d'oxamine | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| В | 200 | Jaune Carbazol | 1 | 1 | 2 | $\begin{vmatrix} 1 \\ 2 \end{vmatrix}$ | 1 | 2 | 1 | 1 |
| В | 219 | Bleu d'oxamine. | 1 | 1 | 1 | $\begin{vmatrix} -1 \\ 2 \end{vmatrix}$ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| В | 253 | Orange Pyramine | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| В | 272 | Jaune d'Alizarine | 1 | 1 | 1 | 3 | 3 | 1 | 3 | 3 |
| I | 285 | Vert Brillant | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | $\frac{1}{2}$ | 3 | 3 |
| В | 289 | Vert Acide | 3 | 1 | 1 | 3 | 2 | 2 | 3 | 1 |
| S | 291 | Bleu acide R (Sandoz). | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Н | 310 | Fuchsine acide | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| SI | 312 | Violet à l'acide 5 B | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| SI | 313 | Violet à l'acide 4 RS . | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| G | 317 | Violet acide 6 BN | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | ì | 1 |
| В | 321 | Bleu Alcalin 6 B | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| DH | 325 | Bleu de Chine | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| I | 331 | Coralline | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| G | 333 | Violet au chrome | 3 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| I | 337 | Bleu Victoria 4 R | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | . 3 |
| В | 338 | Vert pour laine | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| В | 475 | Bleu solide R | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| G | 484 | Jaune mimosa | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| | | | 1 | | | | | } | | |

Tabelles de Schultz et Julius, Ubersicht der Organischen Farbstoffen.

Si l'on examine les deux tableaux que nous venons de donner, il résulte d'une manière évidente que le nombre des réactifs qui pourraient être employés pour titrer les matières colorantes est assez grand pour pouvoir choisir celles qui conviennent le mieux. Pour terminer ces considérations générales, nous ajouterons que toutes les fois que nous avons eu à notre disposition un moyen de déterminer préalablement la pureté d'un colorant basique, nous l'avons utilisé de façon à nous fournir une base sûre pour nos dosages, cela afin de pouvoir doser les autres marques du même colorant que nous possédions.

Très souvent, il nous a été possible de purifier la matière colorante acide dont nous disposions (jaune naphtol S, bleu alcalin, etc.), dans d'autres cas nous avons utilisé la marque commerciale telle quelle; mais le dosage ne peut être que comparatif et le titre de la solution de colorant acide est évalué par la solution de matière colorante basique pure.

III

Dosage du bleu de méthylène.

A. Par le ponceau cristallisé.

Le bleu de méthylène (chlorhydrate de thionine, C¹6 H¹8 N³ S Cl + H³O), dont nous nous sommes servis comme solution de base pour nos titrations, provenait de la Fabrique badoise à Ludwigshafen; il pouvait être considéré comme pur; desséché à 100°, il perdait 10.7 °/0 H³O et ne contenait que 0,7 °/0 de cendres; ce produit anhydre correspondait donc à 99,3 °/0 de matière colorante.

Nous avons essayé le dosage du bleu avec un très grand nombre de colorants acides, quatre de ces derniers ont été seuls retenus, ce sont : le ponceau cristallisé, le carmin, l'orange de pyramine, le brun coton.

La solution de bleu de méthylène contenait exactement 1,1940 gr. au litre. Le bleu de méthylène B a été dosé par une solution de ponceau cristallisé pur, contenant 2,4809 gr. au litre.

Pour 100 cm³ de bleu, il faut 64,5 cm³ de ponceau, c'està-dire que 0,1190 gr. de bleu correspondent à 0,09518 gr. de ponceau; par conséquent 100 gr. de bleu sont précipités par 77,3 gr. de ponceau.

Si l'on cherche le rapport moléculaire existant entre le bleu de méthylène et le ponceau, on trouve que, pour deux molécules de bleu de méthylène, il faut une molécule de ponceau et dans ce rapport 100 gr. de bleu de méthylène se combineront à 78,5 gr. de ponceau. Nous voyons que le résultat trouvé pratiquement correspond au résultat théorique.

La solution de ponceau nous a servi à doser des échantillons de bleu de méthylène de diverses marques commerciales.

Ces trois marques de bleu que nous possédions contenaient les proportions suivantes d'eau et de cendres :

| | $H^2O^{-0}/_0$ | Cendres pesées comme ZnO | Cendres calculées comme Zn Cl² | Mat. organique par diffférence |
|---|----------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 10,54 | $9,\!36$ | 15,58 0/0 | $73,90^{-0}/_{0}$ |
| 2 | 13,90 | О | О | 86,10 |
| 3 | 10,70 | 0,70 | 1,27 | 88,76 |

Nous avons préparé pour chaque marque une solution à 1,5 0,00 gr.

Les résultats obtenus avec le ponceau cristallisé sont les suivants :

| | Cm³ ponceau pour 1000 cm³ bl. de méth. | Bleu de méthylène par litre | Titre en % |
|---|---|--------------------------------|------------|
| 1 | 509 | 0,9605 | 64,0 |
| 2 | 475 | 0.8963 | 59,1 |
| 3 | 636 | 1,2001 | 80,1 |

B. Dosage par le carminate de soude.

Nous avons dissous du carmin naccarat pur dans l'eau pure additionnée de la quantité de Na²CO³ exactement nécessaire pour amener le tout en dissolution sodique.

1 cm³ de la solution de carmin indiquait 0,002106 gr. bleu de méthylène et nous avons trouvé que l'acide carminique se combinait molécule à molécule au bleu de méthylène.

Le résultat d'analyse des différentes marques est le suivant :

| | Carmin pour 100 cc bleu de méthylène | Bleu de méthylène en gr. par litre | Titre du bl. de méth. en ⁰ / ₀ |
|---|---|---------------------------------------|---|
| I | 464 | 0,9772 | 65, r |
| 2 | 510 | 0.8634 | 65,1 |
| 3 | 570 | 1,2004 | 80,0 |

C. Dosage par l'orangé de pyramine B.

L'orangé de pyramine n'a pas été obtenu à l'état de pureté, nous nous sommes donc servi d'une solution empirique de ce produit et l'avons dosée préalablement par la solution de bleu pur que nous possédions, et ensuite nous avons titré les autres marques commerciales.

1 cm³ de solution d'orangé de pyramine correspond à 0,000659 gr. de bleu de méthylène pur.

Les résultats obtenus sur les échantillons sont les suivants :

| | Cm³ orange de pyram. p. 100 à cm³ de bleu de méthyl. | Bleu de méth. en gr. par litre | Titre du bleu de méthylène, %0/0 |
|---|--|-----------------------------------|-------------------------------------|
| I | 1430 | 0,9424 | 62,8 |
| 2 | 1340 | 0,8831 | 58,6 |
| 3 | 1880 | 1,2387 | 82,5 |

D. Dosage par la solution de brun coton.

Le brun coton, comme l'orangé de pyramine n'a pu être obtenu à l'état pur, nous avons employé une solution de ce produit dont 1 cm³ indiquait 0,003093 gr. de bleu.

Les résultats pour les marques sont les suivants :

| | Cm³ brun coton pour 1000 cc de bleu | Bleu de méthyl. en gr. par litre | Titre du bleu de méthylène |
|---|--|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 312 | 0,9150 | 64,3 |
| 2 | 292 | 0,9031 | 60,2 |
| 3 | 394 | 1,2176 | 81,1 |

L'ensemble des résultats se lit au tableau suivant :

| | | 363 | | | . II | |
|------|-----|-----|----|-----|----------|----|
| Dosé | nar | PC | CO | 111 | tions | de |
| DUSC | Dai | 103 | SU | ıu | CITIOITY | uc |

| | | | | | and the second |
|---|--------------|--------|-----------------|------------|----------------|
| | Ponceau | Carmin | Orangé pyramine | Brun coton | Moyenne |
| | o/o | 0/0 | °/o | o/o | 0,0 |
| 1 | 64, 0 | 65, r | 62,8 | 64,3 | 64,1 |
| 2 | 59,1 | 57,5 | 58,6 | 60,2 | 58,8 |
| 3 | 80,0 | 80,0 | 82,5 | 81,1 | 80,9 |

L'écart maximum entre les différents dosages est de 2,2 °/° pour la marque 1; de 2,7 pour la marque 2; de 2,5 °/° pour la marque 3. D'après notre expérience, nous considérons la méthode de dosage du bleu de méthylène au moyen du ponceau cristallisé comme la plus exacte, la plus sûre et la plus facile, les résultats que nous avons obtenus le confirment.

Nous renvoyons le lecteur à notre 2° mémoire, où nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus par le dosage volumétrique par la solution d'iode; ce procédé de dosage totalement différent nous a donné des résultats rapprochés de ceux obtenus ci-dessus.

Pour contrôler notre procédé, nous avons fait peser des quantités quelconques de bleu de méthylène et si la teneur en eau était donnée, on déterminait facilement la quantité pesée par un double dosage.

| - | 4 | | \sim | | | | |
|----------|---------------|-------|--------|------------|-------|----------|------------|
| | | No 1 | | Différence | Nº 2 | | Différence |
| Quantité | pesée | 0,684 | gr. | | 0,705 | gr. | |
| Quantité | trouvée avec: | | | | | | |
| Ponceau | cristallisé | 0,688 | + | 0,004 | 0,699 | | 0,006 |
| Carmin | | 0,684 | | 0,0 | 0,687 | - | 810.0 |
| Orange p | yramine | 0,677 | - | 0,007 | 0,703 | | 0,002 |
| Brun cot | on | 0,668 | _ | 0,017 | 0.699 | <u> </u> | 0,006 |

IV

Dosage de la safranine.

Comme base de nos dosages et pour préparer la solution de safranine pure, nous nous sommes servis d'une safranine desséchée, provenant également de la Fabrique badoise; ce produit ne contient qu'une quantité négligeable de cendres.

Parmi les nombreux colorants acides qui nous ont servi pour les essais de dosage, il y en a trois, le bleu Helvétie, le jaune naphtol S et le violet acide 6BN qui ont soutenu l'épreuve complète. Le bleu Helvétie et le jaune naphtol sont des substances faciles à purifier, au contraire le violet acide 6BN n'a pu être utilisé que comme solution empirique dont le titre était fixé et rapporté à la solution de safranine pure.

A. Dosage par le bleu Helvétie.

La safranine 3 extra BASF étant une phéno safranine 1, nous en avons préparé une solution à 1,1375 %, le titre de la solution de bleu Helvétie était 2,160 %. Comme moyenne de plusieurs titrations, nous avons trouvé que 100 cm³ de la solution de safranine sont précipités par 46,25 cm³ de la solution de bleu Helvétie.

Le bleu Helvétie contient trois groupes sulfoniques; s'il y a combinaison entre le bleu Helvétie et la safranine, suivant l'hypothèse de Seyewetz, il y aurait 2 molécules de safranine qui se fixeraient à une molécule de bleu Helvétie.

Nous pouvons facilement vérifier si les choses se passent ainsi. D'après notre titration il résulte que 100 cm³ contenant 0,11375 gr. de safranine se sont combinés à $46.25 \times 2.16 \times 103 = 0.09754$ gr. bleu Helvétie.

Pour 100 de safranine nous avons donc:

$$\frac{11375}{9754} := \frac{100}{x} \quad x = 85,4.$$

¹ On distingue très facilement et rapidement les phénosafranines, des tolusafranines, au moyen d'une solution de iodure de potassium ioduré. Ce réactif précipite la tolusafranine en rouge brique et la phénosafranine en brun noir.

Théoriquement, si 3 molécules de safranine se combinent à 1 de bleu (Poids mol. = 821) il faut :

$$\frac{3 \times 3_{22}, 5}{8_{21}} = x \quad x = 84,8$$

Il n'y a qu'une différence de 0,6 % entre le résultat pratique et le résultat théorique; nous sommes donc en droit d'admettre l'hypothèse exposée ci-dessus; il en résulte que 1 gr. de bleu Helvétie correspond à 1,18 gr. de phénosafranine et 1,28 gr. de tolusafranine.

Au moyen de la solution de bleu Helvétie, nous avons titré les échantillons de safranine de diverses provenances que nous possédions, ces échantillons contenaient les proportions suivantes de cendres:

| ı t | olu-safr. | 44,78 °/ ₀ |
|----------|------------|-----------------------|
| 2 |))) | $53,19^{-0}/_{0}$ |
| 3 |)) | 10,10 0 |
| 41 | ohéno-safr | 64,45 °/ ₀ |

Et le dosage nous a fourni :

| | Bleu Helvétie pour 1000 de safr. | Bleu Helvétie gr. | Titre º/o de safranine |
|--------------|-------------------------------------|----------------------|------------------------|
| ı tolu-safr. | 217 | 1,1082 | 54,0 % |
| 2 - | 192 | 1,2592 | 42,1 |
| 3 " | 146 | 1,2853 | 96,0 |
| 4 phéno-safr | . 150 | 2,4044 | 28,2 |

B. Dosage au moyen du jaune naphtol S.

Le titre de la solution de jaune naphtol purifié qui nous a servi à doser la safranine pure était de 1,5572 gr. d'acide nitro-naphtol-sulfonique au litre, celui de la solution de safranine 1,1375 gr. au litre.

D'après la titration 10 cc de safranine correspondent à 32,6 cm³ de jaune naphtol S (moyenne de plusieurs essais). Si l'on établit le rapport entre le jaune naphtol et la safranine, on trouve que 100 gr. de safranine se combinent à 44,6 gr. de jaune naphtol. Théoriquement, si 2 molécu-

les de safranine se combinent à 1 molécule de jaune naphtol, on trouve que 100 gr. de safranine nécessitent 44,9 gr. de jaune naphtol.

Les résultats théorique et pratique concordent à 0,3 $^{0}/_{0}$; nous pouvons donc considérer le rapport de 2 à 1 comme établi.

Dans la titration, en ajoutant le jaune naphtol à la safranine, le précipité se forme immédiatement, tandis qu'en ajoutant la safranine au jaune naphtol nous remarquons que le précipité ne commence à se former que lorsque la moitié du jaune naphtol a été, ajoutée. Ce fait est caractéristique et prouve la solubilité de la combinaison du dérivé monosafraniné, tandis que le dérivé di-safraninique est insoluble. La fonction oxhydrile est ainsi mise en évidence par rapport au groupe sulfonique, mais on peut en outre tirer de ces faits la preuve que le précipité formé est une combinaison.

Les facteurs théoriques pour le jaune naphtol sont donc 2,227 pour la phénosafranine et 2,418 pour la tolusafranine.

Au moyen du jaune naphtol nous avons titré les échantillons de safranines commerciales.

Le tableau suivant résume les résultats trouvés :

| cc. Jaune naphtol pour 1000 cc. de saf. | | Jaune naphtol gr. | ⁰ /o de safranine pure dans le produit |
|---|-----|----------------------|--|
| I | 153 | 0,2382 | 51,9 |
| 2 | 144 | 0,2242 | 43,0 |
| 3 | 313 | 0,4374 | 93,5 |
| 4 | 80 | 0,1246 | 19,1 |

C. Dosage par le violet acide 6 B N.

La solution empirique de violet 6 B N était telle que 100 cm³ de safranine pure à 1,1375 gr. au litre étaient précipités exactement par 172,5 cm³ de violet acide. Le dosage inverse de la safranine par le violet donnait pour 100 cc.

de violet 58,7 cc. de safranine; ces valeurs se correspondent.

1 cm³ de violet acide indiquait 0,006594 gr. de phénosafranine et 0,007172 gr. de tolu-safranine.

La titration des safranines commerciales a donné les résultats suivants :

| | Cm³ de violet pour 1000 cc. saf. | Safranine pure par litre. | titre º/o de la safranine. |
|----------|-------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| ı tolu. | 81,6 | 0,5745 | 51,8 |
| 2)) | $7^{2},^{2}$ | $0,\!4566$ | 41,1 |
| 3 » | 168,0 | 1,2047 | 93,6 |
| 4 phéno. | 58,o | 6,3824 | 27,2 |

Si nous comparons ces diverses valeurs entre elles, nous voyons :

| v | | 35 C T T T T T T T T T T T T T T T T T T | | | |
|--------------------------------|--|--|--------------|--|--|
| | $\frac{\text{Cendres}}{^{\text{o}}/_{\text{o}}}$ | Bleu Helvétie | Jaune napht. | Violet acide 6 BN ⁰ / ₀ | |
| ı tolu-safranine | 44,78 | 54 | 51,9 | 51,8 | |
| 2)))) | 53,19 | 42,1 | 43 ,o | 41,1 | |
| 3 » » | 10,10 | 96 | 93,5 | 93,6 | |
| 4 phéno-safranine ¹ | 64,45 | 28,2 | 19,1 | 27,2 | |

Ces résultats sont suffisamment rapprochés; nous verrons ultérieurement qu'ils concordent aussi aux dosages au moyen de la solution d'iode.

Comme contrôle, nous avons fait peser trois échantillons de safranines et, en tenant compte de la quantité de cendres, nous avons trouvé :

| Quantité pesée | 0,400 gr. | 0,402 gr. | 0,312 |
|---------------------------|-----------|-----------|-------|
| Quantité trouvée par Bleu | | | |
| Helvétie | 0,407 | 0,402 | 0,316 |
| Jaune naphtol | 0,394 | 0,399 | 0,298 |
| Violet acide | 0,388 | 0,409 | 0,303 |

Nous pouvons considérer ces résultats comme satisfaisants.

¹ Cette phéno-safranine est un produit très impur, ce qui explique les différences dans les dosages.

V

Dosage de la fuchsine¹.

Comme base de nos dosages et pour préparer la solution de fuchsine pure, nous nous sommes servis de deux produits purs, provenant l'un de la fabrique badoise, l'autre de la manufacture Durand et Huguenin. Nous devons ajouter que toutes les fuchsines du commerce dont nous possédions des échantillons étaient cristallisées et pures, de même la fuchsine nouvelle de Höchst, variété en poudre plus soluble; la fuchsine et la parafuchsine étaient également pures.

Dans les deux variétés de fuchsine que nous avons considérées comme pures, un dosage d'eau nous a fourni :

Fuchsine BASF 17,7 % H2O Fuchsine DH 17,3 % Théor. pour 4 H2O 17,6 %.

Toutes les solutions que nous avons préparées ont été faites au moyen de fuchsine desséchée à 120°.

Les essais ont été exécutés avec un grand nombre de matières colorantes; parmi ces dernières nous avons retenu le bleu alcalin, le bleu Helvétie et le vert lumière SF bleuâtre. L'acide picrique et le jaune naphtol S donnent des précipités insolubles, mais il est difficile de déterminer la fin de la titration grâce à la très faible coloration jaune des solutions titrées de ces deux produits.

A. Dosage par le bleu alcalin.

Il est facile de préparer l'acide monosulfonique par du bleu alcalin et par ce procédé le bleu alcalin pur. Nous avons pesé 2,075 gr. de bleu alcalin.

Le rapport moléculaire de la combinaison produite par

¹ Cette partie de notre étude a été faite en collaboration de M. le Docteur W. Redard.

la fuchsine et le bleu alcalin a justement été déterminé par Seyewetz (loc cit.), il est d'une molécule de fuchsine pour une molécule de bleu alcalin.

Dans le dosage de la fuchsine pure, 1 gr. au litre, on emploie pour 20 cc. fuchsine, 23,0 cm³ de bleu. Chaque centimètre cube de bleu alcalin indique 0,008704 gr. fuchsine ord., ou 0,009356 fuchsine nouvelle.

Nous avons dosé ensuite les solutions de quatre fuchsines du commerce, nous avons obtenu :

| | | | o cc. fuchsine cc. bl. alcalin. | Gr. fuchsine trouv. au litre. | Gr. fuchsine pesée par litre |
|-----------|----------|--------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Fuchsine | DH var. | В | 22,3 | 0,9704 | 0,970 |
|)) | DH var. | I | 21,6 | 0,9402 | 0,939 |
|)) | diamant | | 28 | 1,219 | 1,241 |
|)) | nouvelle | Höchst | 3_2 | 1,497 | 1,412 |

La différence la plus grande, constatée avec la fuchsine de Höchst provient sans aucun doute de la teinte un peu plus violacée de sa solution, ce qui gênait pour déterminer la fin de la réaction.

B. Dosage par le bleu Helvétie.

Nous avons pesé 1,5175 gr. bleu Helvétie au litre, ce produit contenant 7,69 % eau et 47,13 % cendres. Les cendres sulfatées proviennent pour la plus grande partie des 3 groupes SO2ONa.; il y avait aussi des impuretés, car d'après nos calculs notre solution ne contenait que 1,262 gr. bleu Helvétie au litre.

Nous avons tout d'abord dosé la fuchsine pure et, des résultats obtenus, nous avons pu conclure que trois molécules de fuchsine se combinent à une de bleu Helvétie (phényl-triamido-triphényl-carbinol-tri-sulfonate de sodium).

1 cc. de bleu Helvétie indique 0,000895 de fuchsine ord. et 0,000964 de fuchsine nouvelle.

Cette relation établie, nous avons dosé des fuchsines quelconques. Voici les résultats obtenus.

| ŀ | cc. | Bleu Helv. | Fuchs. trouv. gr. au litre | Fuchs. pesée. gr. par litre. |
|-------------------|-----|---|-------------------------------|---------------------------------|
| Fuchsine DH v. B | 20 | $ \begin{array}{c} 23,4 \\ 23,3 \\ 23,7 \end{array} $ | 1,408 1,01 1,06 | 0,970 |
| Fuchsine diamant | 25 | $\begin{pmatrix} 33,8 \\ 33,7 \\ 33,7 \end{pmatrix}$ | 1,21 1,21 1,21 | 1,24 |
| Fuchsine nouvelle | 20 | 30,0 30,0 30,4 | 1,44 1,44 1,46 | 1,412 |

De nouveau nous constatons une différence, cependant moins forte que dans le cas précédent, pour la fuchsine nouvelle. Cette divergence provient de la teinte plus bleutée.

C. Dosage par le vert lumière S F bleuâtre.

Le vert lumière SF bleuâtre ou diméthyl-dibenzyl-diamido-triphénylcarbinol-disulfonate de sodium est, parmi les colorants acides, celui qui nous a paru convenir le mieux au dosage de la fuchsine; ce fait est probablement dû aux trois groupes sulfoniques qu'il contient et à son caractère très nettement acide. Le vert lumière que nous avons utilisé n'est pas un produit pur, il contenait H²O 6,27 °/o, insoluble 2,88, cendres (Na²SO⁴) 35,68 °/o, matières organiques par différence 55,18 °/o.

Pour nos essais, nous nous sommes servis d'une solution quelconque, contenant 2,079 gr. de vert desséché à 130°. Le titre de la solution de vert lumière a été établi par les dosages avec la solution de fuchsine pure et nous avons trouvé que 1 cm³ de solution de vert lumière indique 0,001288 gr. fuchsine ordinaire ou 0,001388 gr. fuchsine nouvelle. Si, tenant compte de ces résultats, nous admet-

tons que le vert lumière, grâce à ses 3 groupes SO²ONa fixe 3 molécules de fuchsine et que l'on cherche la quantité correspondante de vert lumière contenue dans la solution, nous trouvons 1,033 gr. de vert lumière acide pur par litre, ce qui correspond à 44,66 de la quantité de matière pesée à 55,18 % de matières organiques.

Les dosages des solutions de fuchsine nous ont donné :

| | Fuchs. cc. | Vert lum. | Fuchsine calculée. | Fuchsine trouvée. |
|-------------------|------------|---------------|-----------------------|----------------------|
| Fuchsine DH var B | 20 50 | 15,3 38,2 | 0,985 0,994 | } 0,970 |
| Fuchsine DH var I | 20 50 | 14,5 36 | 0,934 0,928 | } o,939 |
| Fuchsine diamant | 20 50 | 18,7 47,01 | 1,205 1,213 | } 1,241 |
| Fuchsine nouvelle | 20 50 | 21,4 52,6 | 1,485 1,460 | 1,412 |

De nouveau nous trouvons une plus grande différence avec la fuchsine nouvelle.

En résumé nos recherches démontrent que le dosage volumétrique des matières colorantes basiques au moyen des matières colorantes acides et vice versa est chose possible.

Les résultats obtenus avec le bleu de méthylène, la safranine, la fuchsine sont assez précis pour être utilisés couramment.

Cette méthode peut être généralisée et étendue à un plus grand nombre de colorants acides ou basiques; il sera facile, lorsque la chose sera nécessaire, de trouver, parmi le grand nombre de produits dont on dispose, un ou plusieurs d'entre eux qui pourront convenir et servir au dosage d'une matière colorante donnée. Nous avons indiqué dans notre introduction l'extension apportée à notre méthode par W. Vaubel et E. Bartlett qui l'ont appliquée à une

série de dérivés aromatiques entre autres des amines et des phénols sulfonés, ainsi qu'à quelques colorants azoïques.

Nous avons nous-mêmes cherché pour quelques autres colorants des méthodes de dosage possible; nous nous contentons de les mentionner ici, quelques-unes ont été exécutées au laboratoire de chimie industrielle, mais leur étude n'est pas assez avancée pour que nous considérions ces méthodes comme fixées.

Toutefois nous avons pu doser par le bleu de méthylène les ponceaux suivants : Ponceau acide DH, Ponceau de xylidine, Ponceau 4R, Ponceau 6R, Ponceau cristallisé.

Les diverses sortes d'auramines commerciales ont été dos ées par le rouge congo, le violet acide 5B (BASF), le rouge d'oxamine, le bleu alcalin et le noir violet (BASF).

Nous avons fait doser des quantités pesées par une tierce personne, voici les résultats obtenus :

| | | | Au | ramine O (BASF) | Auramine O (SICB) | Auramine O (Geigy) | Auram, G (SICB) |
|------------------|------|-----|------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|
| Quantité pesée . | 5.00 | ٠ | • | 0,600 gr. | 0,400 gr. | 0,6279 gr. | 0,8263 |
| Quantité trouvée | par | · l | $\mathbf{e}\mathbf{s}$ | | | | |
| dosages avec: | | | | | | | |
| Rouge congo . | ٠ | | | 0,59 | 0,3998 | 0,6289 | 0,8195 |
| Violet acide 5B. | ٠ | | • | 0,586 | 0,3993 | 0.637 | 0,8269 |
| Rouge d'oxamine | • | | • | 0,5893 | 0,3945 | 0,639 | 0,8266 |
| Bleu alcaline | • | • | *** | 0,607 | 0,4006 | 0,631 | 0,8162 |
| Noir violet | | | | 0,606 | 0,4066 | 0,614 | 0,8184 |

La chrysoïdine peut être dosée avec le bleu Helvétie; d'autres colorants basiques ont été essayés mais les résultats ne sont qu'approchés. La chrysoïdine peut être aussi dosée par l'iode et, comme nous le verrons plus loin, ces résultats contrôlent ceux fournis par le bleu Helvétie.

Voici les dosages de quelques chrysoïdines par le bleu Helvétie :

| Quantite trouvee Quantite pesce | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------|----------------------|--|--|--|--|--|
| Chrysoïdine J extra DH | 0,6059 | 0.6198 | | | | | | |
| Chrysoïdine | 0,6207 | 0,600 | (marque très impure) | | | | | |
| Chrysoïdine J crist. DH | 0,4761 | 0,5002 | | | | | | |
| Chrysoïdine J poud. DH | 0,3145 | 0,3151 | S 00 | | | | | |

La vésuvine, dosée par les colorants suivants, nous a donné les résultats ci-dessous :

| Vésuvine dosée par : | | | Q | uar | itité trouvée | Quantité pesée |
|---------------------------------|---------------|---|---|----------------|---------------|----------------|
| Noir violet BASF | 31 . 9 | • | | | 0,5979 | |
| Roccelline DH | • | ٠ | • | ٠ | 0,5949 | 0,5989 |
| Rouge chromazone Geigy | • | ٠ | • | ٠ | 0.6069 | 0,3969 |
| Bleu solide R sol. à l'eau BASF | | • | • | () • () | 0,5969 | |

En terminant nous devons remarquer que les difficultés de ces dosages proviennent, d'une part, de l'incertitude très fréquente qu'il y a de reconnaître la fin de la réaction à l'essai à la touche et, d'autre part, du fait que les formules des matières colorantes, établies par analogie, ne sont pas toujours très sûres et, enfin, de l'impureté des produits commerciaux et de l'impossibilité de les purifier.

Il n'en reste pas moins que nous avons montré la possibilité de doser volumétriquement le plus grand nombre des matières colorantes et ce dosage pourra être établi facilement chaque fois que le besoin s'en fera sentir.

Annexe.

Notre collègue, M. le D^r Paul Dutoit, professeur de chimie-physique à l'Université de Lausanne, a pensé qu'il serait possible de remplacer les essais à la touche comme indicateur de la fin de la réaction par la variation de la résistance électrique.

M. Emmanuel Francillon¹ a bien voulu exécuter au laboratoire de chimie physique, sous la direction de notre collègue M. P. Dutoit, les mesures nécessaires pour rechercher si le dosage des colorants acides par les colorants basiques était possible dans ces conditions et dans quelle mesure la méthode pouvait être appliquée.

¹ Dissertation, Lausanne, 1906.

Nous extrayons de la dissertation de M. E. Francillon les lignes suivantes sur ce sujet :

- « Nous avons appliqué à la titration des matières colorantes basiques par les matières colorantes acides ou viceversa, la méthode qui consiste à titrer les bases et les acides en employant les résistances électriques comme indicateurs.
- » Le principe de la méthode est connu. Il repose sur le fait que : dans la réaction

$$A/H + B/OH = A/B + H_2 O$$

le nombre des ions en solution est diminué; la conductibilité d'une solution d'acide ou de base atteint donc son minimum lorsque la solution est exactement neutralisée.

- » Nous avons mesuré la conductibilité d'après la méthode bien connue de Kohlrausch, avec le pont de Wheatstone; nous nous sommes servis d'électrodes plongeantes pour solutions faiblement conductrices.
- » Voici de quelle manière nous avons opéré nos titrations :
- » Une quantité déterminée de la solution du colorant à titrer (acide ou basique) était placée dans un vase à précipiter, tandis que la solution du colorant considéré comme réactif était renfermée dans une burette graduée.
- » Nous commencions par mesurer la conductibilité du colorant à titrer; ensuite nous y laissions couler, au moyen de la burette, une certaine quantité du colorant réactif, et la conductibilité était mesurée de nouveau. En répétant cette opération un certain nombre de fois, on constatait que chaque adjonction de la solution du réactif provoquait un abaissement de la conductibilité.
- » En suivant de cette manière la marche de la réaction on voyait la conductibilité baisser graduellement, atteindre un minimum et remonter ensuite. En faisant en même temps l'essai à la touche, comme dans la méthode de dosage volumétrique décrite par MM. Pelet et Garuti, nous

avons constaté que la conductibilité baisse tant que la matière à titrer est encore en excès. Le point où la conductibilité est à son minimum, coïncide très exactement avec la fin de la réaction, indiquée par l'essai à la touche. Enfin, la conductibilité remonte dès que le colorant réactif est en excès.

- » Nous avons exécuté un certain nombre de titrations de colorants basiques par les colorants acides et inversement, au moyen de cette méthode, et nous sommes arrivés chaque fois aux mêmes résultats que par le dosage volumétrique.
 - » Voici quelques exemples de nos titrations :

1. Dosage du jaune naphtol (sel) par le bleu de méthylène (chlorhydrate).

Titre de la solution de jaune naphtol = $5.01 \, ^{0}/_{00}$ Titre de la solution de bleu de méthylène = $7.02 \, ^{0}/_{00}$ Volume de la solution de jaune naphtol = 77.8Volume de la solution de bleu de méthylène = 45.5

Marche de la titration.

| | | | | R | a | |
|-------|------------------------|------------|---------|-------------|---------------------|---|
| Janne | naphtol | | 75 cc | 70 | 34,6 | |
| | To 100,000 per 100,000 | ène ajouté | 25 » |)) | 42,4 | |
| | » | » | 40 » |) | 39,7 | |
| |)) |)) | 60 » |)) | 38,5 | |
| |)) |)) | 80 » |)) | 37,8 | |
| |)) |)) | 90 » |)) | 37,6 | |
| |)) |)) | 95 » |)) | 37,5 | |
| | 63 | | 97,5 | c. point où | i l'essai à la tou- | ì |
| | | | | | que la réaction est | |
| | | 32° | fir | nie. | - | |
| |)) |)) | 100 CC. | 7 0 | 37,5 | |
| |)) |)) | 105 » |)) | 37,5 | |
| |)) |)) | 110 » |)) | 37,7 | |
| |)) |)) | 120 » |)) | 37,9 | |
| w § |)) |)) | 140 » |)) | 38,4 | |
| | | 81 | 850 | | #2K8#45 | |

» Nous voyons donc que 75 cc. de jaune N. correspon-

dent à 97,5 de bleu de méthylène; nous savons que 75 cc. de cette solution de jaune naphtol renferment 0,375 gr. de colorant, tandis que 97,5 cc. de la solution de bleu de méthylène en renferment 0,683 gr.

» Nous en concluons que : une molécule de jaune naphtol (poids moléculaire = 390) s'est combinée avec deux molécules de bleu de méthylène (poids moléculaire = 320).

2. Dosage du ponceau cristallisé par le bleu de méthylène.

Titre de la solution de ponceau cristallisé = 5,02 % o/00

» « de bleu de méthylène = 6,40 % o/00

Volume de la solution de ponceau cristallisé = 100

» « de bleu de méthylène = 200

Marche de la titration.

| | | | R | a |
|--------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------|
| Ponceau cristallisé | | 100 cc. | 900 | 39,5 |
| Bleu de méthylène ajouté | | 50 » |)) | 41,6 |
| <i>)</i>) |)) | 70 » |)) | 41,0 |
| » | » | 80 » |)) | 40,8 |
|)) | 1) | 85 » |)) | 40,4 |
|)) |)) | 90 » |)) | 39,5 |
| | | 92 cc. point où l'essai à la tou- | | |
| | | che indique que la réaction est | | |
| | | terminée. | | |
|)) |)) | 94 cc. | 900 | 39,6 |
| " |)) | 96 » |)) | 39,9 |
|)) |)) | 100 » |)) | 40,8 |
|)) |)) | 110)) |)) | 41,5 |
|)) |)) | 120)) |)) | 42,1 |

» En résumé 100 cc. de la solution de ponceau correspondent à 92 cc. de bleu de méthylène, mais 100 cc. de la solution de ponceau cristallisé renferment 0,502 gr. de

¹ Signification des abréviations :

R = résistance de comparaison.

a = longueur du fil du pont, mesurée en mm.

colorant, et 92 cc. de la solution de bleu de méthylène en renferment 0,645.

» Donc une molécule de ponceau cristallisé (poids moléculaire = 502) est entrée en réaction avec deux molécules de bleu de méthylène (poids moléculaire = 320). »

La titration d'un colorant acide par un colorant basique est donc possible en employant les résistances électriques comme indicateurs. Elle conduit à des résultats identiques à ceux fournis par la méthode volumétrique où l'on suit la réaction au moyen d'essais à la touche. Il serait nécessaire de déterminer par des recherches plus étendues le degré de précision des deux méthodes comparées.

En tout cas, la méthode par les résistances électriques pourra rendre des services toutes les fois que la titration par les essais à la touche ne sera pas praticable par suite de la coloration trop semblable des colorants acides et basiques qui réagiront.

> (Laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Lausanne).